

Твердые растворы парадибромбензола с парадихлорбензолом при наличии в структуре вакансий

© В.Ф. Шабанов, М.А. Коршунов

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 5 марта 1997 г.)

Представлены результаты поляризационных исследований спектров комбинационного рассеяния света малых частот твердых растворов парадибромбензола с парадихлорбензолом (при 10% парадихлорбензола). Проведены расчеты спектров решеточных колебаний смешанных кристаллов и показано, что в согласии с экспериментальными спектрами в структуре возможно наличие вакансий. Их наличие сказывается на появлении дополнительных линий в спектре малых частот, в частности, в области 70 см^{-1} . При этом интенсивность линий связана с количеством вакансий. На основе метода атом-атом потенциалов проведен расчет энергий активации диффузии в смешанных кристаллах парадибромбензола с парадихлорбензолом при наличии в структуре вакансий для ряда температур. Показано, что величина энергии активации в этих смешанных кристаллах зависит от изменения температуры и кристаллографического направления меньше, чем в кристаллах компонентов.

К настоящему времени достаточно хорошо развиты методы описания оптических и спектральных свойств идеальных молекулярных кристаллов. Между тем на практике используются кристаллы, строение которых не описывается идеальной трехмерной решеткой. При этом подобные органические кристаллы низкой симметрии находят все большее применение в молекулярной электронике [1]. Отмечается перспективность использования подобных кристаллов в оптических компьютерах для записи и обработки информации. При этом одно из ограничений, препятствующее уменьшению размеров площади записи информации, связано с наличием в образце диффузии [2], что ограничивает возможность параллельной обработки информации со значительным числом близко расположенных световых каналов. Гиббс [2] отмечает, что наличие диффузии приводит к необходимости более значительного разделения световых пучков.

Наличие диффузии может быть обусловлено присутствием вакансий [3]. Прежде чем изучать миграцию молекул в смешанных кристаллах, необходимо определить наличие вакансий в данных веществах. Перспективным методом, определяющим наличие вакансий в веществе, может быть рамановское рассеяние света малых частот, так как присутствие вакансий в кристалле сказывается на решеточных колебаниях и проявляется в спектрах [4]. При этом лучше проводить такое исследование на объектах, компоненты и их твердые растворы которых хорошо изучены различными методами.

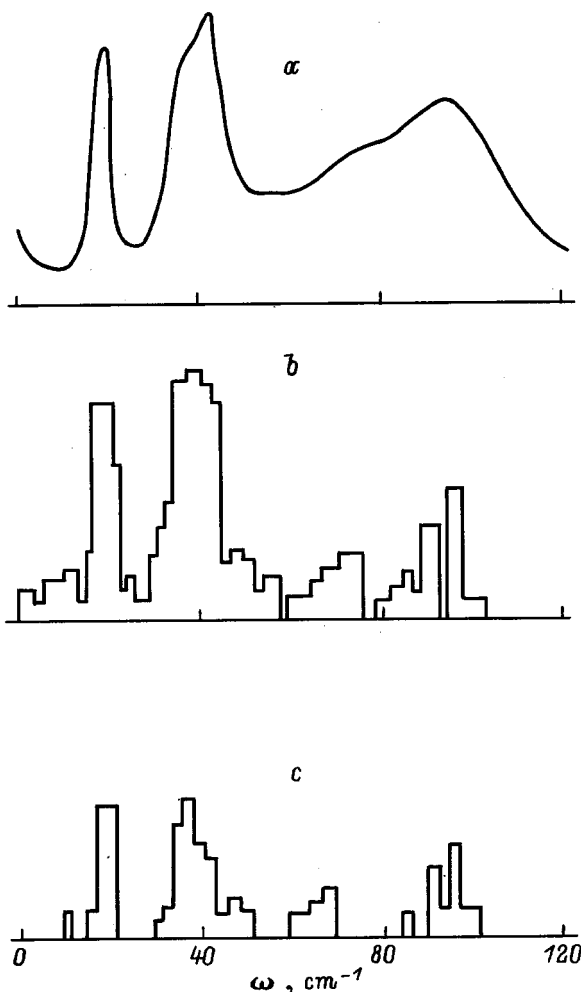
В данной работе представлены результаты расчетов спектров решеточных колебаний при наличии в структуре вакансий и сравнения их с экспериментальными спектрами, полученными при поляризационных исследованиях смешанных кристаллов парадибромбензола с парадихлорбензолом, а также расчеты энергии миграции молекул одного из компонентов в этих смешанных кристаллах для ряда температур.

Компоненты смешанного кристалла (парадихлорбензол (α -модификация) и изоморфный ему парадибромбензол) хорошо изучены различными методами: оптическими [5], рентгенографическими [6] и ЯКР-методом [7]. Оба вещества кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/a$ с двумя молекулами в элементарной ячейке ($Z = 2$). Для парадибромбензола и парадихлорбензола, как и для их смешанных кристаллов, проведены расчеты решеточных колебаний: их совпадение с экспериментальными спектрами показывает, что коэффициенты в потенциале взаимодействия подобраны правильно [3]. Расчеты проводились по методу атом-атом потенциалов.

Центросимметричные молекулы парадибромбензола с парадихлорбензолом образуют смешанные кристаллы при любых концентрациях компонентов; их монокристаллы прозрачные, что позволяет получать качественные поляризованные спектры решеточных колебаний [9]. При этом спектр смешанного кристалла подобен спектрам компонентов.

На рисунке, *a* показан спектр рамановского рассеяния света малых частот смешанного кристалла парадибромбензола с парадихлорбензолом (концентрация парадихлорбензола 10%). Можно отметить, что в спектре при поляризационных исследованиях наблюдаются шесть интенсивных линий и ряд дополнительных линий малой интенсивности, в том числе и в области 70 см^{-1} . Эта линия находится на крыле широкой линии 93 см^{-1} , что затрудняет ее выявление. Значения экспериментальных частот и тип колебаний смешанного кристалла при 10% парадихлорбензола приведены в табл. 1.

Как показано в работе [10], линия в области 70 см^{-1} в спектре парадибромбензола не связана с трансляционными колебаниями и ориентационной неупорядоченностью, а обусловлена наличием вакансий. Для проверки этого в случае смешанного кристалла парадибромбензола с парадихлорбензолом был проведен расчет спектра реше-



Экспериментальный спектр малых частот смешанного кристалла парадибромбензола с парадихлорбензолом (*a*) и гистограммы, полученные из расчетов при наличии в структуре смешанного кристалла вакансий (*b*) и без них (*c*).

точных колебаний при наличии (рисунок, *b*) и отсутствии вакансий (рисунок, *c*).

Как видно из расчетов, при наличии в структуре смешанного кристалла вакансий в области 70 cm^{-1} появляются дополнительные линии, что согласуется с экспериментальными спектрами. При расчете собственных векторов установлено, что линии в области 70 cm^{-1} обусловлены вращательными качаниями в основном вокруг оси с наименьшим моментом инерции. Расчеты проводились с использованием метода Дина [11].

Вычислительная процедура по этому методу следующая. На основе координат атомов в молекуле и полей межмолекулярных сил получают элементы динамической матрицы. Силы постоянные находятся путем прямого дифференцирования потенциальной энергии, записанной в виде парных атом-атомных взаимодействий [12]. Порядок матрицы равен ушестеренному числу принятых в рассмотрение молекул. К полученной матрице, имеющей значительные размеры, применяется алгоритм Дина. На основании расчетов были построены

гистограммы, которые показывают вероятность проявления линий спектра в выбранном частотном интервале. Более подробно метод Дина описан в работе [11].

Сравнивая гистограммы на рисунках, *b* и *c*, можно видеть, что при отсутствии в структуре вакансий линии в области 70 cm^{-1} отсутствуют, а при наличии вакансий линии появляются. При этом, как показывают расчеты, интенсивность их при увеличении числа вакансий возрастает.

Таким образом, можно заключить, что в смешанных кристаллах парадибромбензола с парадихлорбензолом присутствуют вакансии, которые обуславливают наличие диффузии в этих кристаллах.

Используя найденные коэффициенты в потенциале взаимодействия [8], мы провели расчет энергии решетки, образования вакансий и миграции молекул смешанных кристаллов парадибромбензола с парадихлорбензолом для ряда температур при концентрации вакансий около 3%.

В табл. 2 приведены расчетные значения энергии решетки (E_L) для смешанного кристалла парадибромбензола с парадихлорбензолом (без вакансий) при изменении температуры от 100 до 313 К. При этом рассмотрены два случая: молекула парадихлорбензола находится в решетке парадибромбензола, и наоборот. Для обоих случаев при повышении температуры энергии решетки уменьшается.

Таблица 1. Значения частот и типы колебаний смешанного кристалла парадибромбензола с парадихлорбензолом при концентрации парадихлорбензола 10%

Частота cm^{-1}	Тип колебаний	Частота cm^{-1}	Тип колебаний
10.0	—	69.5	—
20.1	B_g	80.0	—
37.5	A_g	92.5	A_g
39.4	B_g	97.0	B_g
40.0	A_g		

Таблица 2. Значения энергий (kcal/mol) при различных температурах

Энергия	Парадибромбензол в парадихлорбензоле			Парадихлорбензол в парадибромбензоле		
	313 К	293 К	100 К	313 К	293 К	100 К
E_L	15.45	15.58	16.06	17.78	17.93	18.34
E_r	0.47	0.5	0.57	0.73	0.75	0.83
E_f	14.98	15.08	15.49	17.05	17.18	17.51
$E_m^{[001]}$	3.4	3.7	3.8	3.0	3.5	4.0
$E_d^{[001]}$	18.38	18.78	19.29	20.05	20.68	21.51
$E_m^{[010]}$	3.6	3.8	4.0	2.4	2.6	3.0
$E_d^{[010]}$	18.58	18.88	19.49	19.45	19.78	20.51

Таблица 3. Изменения энергии активации с температурой (kcal/mol)

	ΔE_d	
	[001]	[010]
Парадибромбензол	4.55	1.86
Парадихлорбензол	2.29	1.90
Парадибромбензол в парадихлорбензоле	0.91	0.91
Парадихлорбензол в парадибромбензоле	1.46	1.06

Для нахождения расположения молекул в решетке кристалла с вакансиями проводилась минимизация свободной энергии по ориентации и смещениям центров тяжести молекул, принятых в рассмотрение. Энергия смешанного кристалла парадибромбензола с парадихлорбензолом изменилась благодаря релаксации молекул на величину E_r , значения которой приведены в табл. 2. Величина E_r понижается при возрастании температуры для обеих концентраций компонентов. В табл. 2 также приведена рассчитанная величина энергии образования вакансий E_f .

При расчетах энергии миграции молекула примеси из положения (0, 0, 0) шаг за шагом сдвигалась вдоль выбранного направления в сторону вакансии. Величина шага составляет 0.2 Å. После каждого шага проводилась минимизация энергии кристалла как по ориентациям, так и по смещениям центров тяжести рассматриваемых молекул.

В табл. 2 приведены значения энергий миграции (E_m) для кристаллографических направлений [001], обозначенные в таблице $E_m^{[001]}$, а в направлении [010] — $E_m^{[010]}$, для смешанных кристаллов парадибромбензола с парадихлорбензолом при ряде температур. Результаты расчетов энергии активации E_d [12] также приведены в табл. 2. Как видно из расчетов, при понижении температуры энергия активации увеличивается, что сказывается на уменьшении скорости диффузии. При этом энергия активации при данной температуре в смешанном кристалле парадибромбензола в парадихлорбензола меньше, чем в кристалле, где концентрация парадихлорбензола меньше, чем парадибромбензола.

В табл. 3 представлены результаты расчетов изменения энергии активации ($\Delta E_d = E_d^{100\text{K}} - E_d^{313\text{K}}$) с температурой. При этом для парадихлорбензола изменение температуры составляет от 100 до 300 К.

Видно, что изменение энергии активации при изменении температуры для чистых парадибромбензола и парадихлорбензола больше, чем для смешанных кристаллов, полученных из этих компонентов.

Таким образом, показано, что в структуре смешанного кристалла парадибромбензола с парадихлорбензолом имеются вакансии. Их наличие сказывается на появле-

нии дополнительных линий в области 70 см^{-1} спектра решеточных колебаний. Это также наблюдается и в спектре парадибромбензола. Расчеты величины энергии активации в рассматриваемых смешанных кристаллах для ряда температур показали, что она меньше зависит от кристаллографического направления и температуры, чем в кристаллах компонентов. При этом в смешанном кристалле парадибромбензола в парадихлорбензоле изменение температуры меньше сказывается на изменении скорости диффузии, чем в смешанном кристалле парадихлорбензола в парадибромбензоле.

Список литературы

- [1] Новые физические принципы оптической обработки информации / Под ред. С.А. Ахматова, М.А. Воронцова. М. (1990). С. 399.
- [2] Х. Гиббс. Оптическая бистабильность: управление светом с помощью света. М. (1988). 518 с.
- [3] А.Н. Орлов. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М. (1983). 144 с.
- [4] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. М. (1971). 424 с.
- [5] В.П. Спиридонов. Автореф. канд. дис. Красноярск (1977).
- [6] А.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ. М. (1950). 650 с.
- [7] В.С. Гречишкин. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М. (1973). 263 с.
- [8] М.А. Коршунов, В.Ф. Шабанов. Опт. и спектр. **57**, 6, 1029 (1984).
- [9] J.C. Bellow, P.N. Prasad. J. Chem. Phys. **66**, 2 (1977).
- [10] В.Ф. Шабанов, М.А. Коршунов. ФТТ **37**, 11, 3463 (1995).
- [11] П.В. Дин. В кн.: Вычислительные методы в теории твердого тела / Пер. с англ. М. (1975). С. 207–298.
- [12] А.И. Китайгородский. Смешанные кристаллы. М. (1983). 277 с.