

УДК 539.21

©1995

ПРОЯВЛЕНИЕ ВАКАНСИЙ В СПЕКТРАХ МАЛЫХ ЧАСТОТ И РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ МИГРАЦИИ В ПАРАДИБРОМБЕНЗОЛЕ И ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛЕ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.Ф.Шабанов, М.А.Коршунов

Институт физики им.Л.В.Киренского Сибирского отделения
Российской академии наук,
660036, Красноярск, Россия
(Поступила в Редакцию 15 декабря 1994 г.
В окончательной редакции 15 мая 1995 г.)

С использованием метода Дина проведен расчет спектров решеточных колебаний парадибромбензола с учетом в структуре вакансий. В согласии с экспериментальными спектрами комбинационного рассеяния света малых частот показано, что наличие вакансий сказывается на появлении дополнительных линий, в частности в области 70 см^{-1} . С помощью метода атом-атом потенциалов проведен расчет энергии активации диффузии в кристаллах парадибромбензола и парадихлорбензола для ряда температур. Для изученных кристаллов величина энергии активации зависит от кристаллографического направления. При этом с повышением температуры для обоих веществ энергия активации понижается.

Одно из главных преимуществ оптических методов в компьютерной технологии связано с возможностью параллельной обработки информации со значительным числом плотно упакованных каналов. Увеличение плотности записи информации связано с тем, насколько близко можно пропустить два световых пучка через один и тот же образец, наблюдая при этом независимые отклики. В ряде работ Гиббса [1] отмечается, что диффузия может приводить к необходимости более значительного разделения световых пучков. При диффузии в образце молекула с измененными параметрами может мигрировать и исказить записанную информацию. Особенно влияние диффузии становится заметным при изменении температуры. Представляется важным найти условия, при которых влияние диффузии будет уменьшено до минимума. До настоящего времени процессы диффузии в основном изучались в ионных, металлических и органических кристаллах высокой симметрии, хотя перспективными материалами в молекулярной электронике становятся органические кристаллы низкой симметрии [2]. Трудности, возникающие при изучении диффузии в низкосимметричных органических кристаллах, связаны, в частности, с несферичностью молекул, наличием ориентационных колебаний, дефектов и т.д. Чтобы установить при каких условиях диффузия уменьшится, необходимо провести изучение процесса диффузии в низкосимметричных молекулярных кристаллах.

Наличие диффузии может быть обусловлено присутствием вакансий [3]. Наличие вакансий в веществе, по-видимому, сказывается на решеточных колебаниях и проявляется в спектрах комбинационного рассеяния света малых частот. Спектральное проявление наличия вакансий в молекулярных кристаллах может быть найдено сравнением экспериментальных спектров решеточных колебаний со спектрами, полученными из расчетов на ЭВМ как при учете в структуре вакансий, так и без них. При расчетах спектров решеточных колебаний необходимо знать коэффициенты в потенциале взаимодействия и рентгеноструктурные данные при разных температурах.

Поэтому кажется разумным изучать как спектральное проявление наличия вакансий, так и диффузию в молекулярных кристаллах, которые хорошо изучены различными методами.

В качестве объектов исследования были выбраны кристаллы парадихлорбензола (α -модификация) и изоморфного ему парадибромбензола, кристаллизующиеся в пространственной группе $P2_1/a$ с двумя молекулами в элементарной ячейке ($Z = 2$), которые хорошо изучены оптическими [4], рентгенографическими [5] и ЯКР-методами [6]; были проведены расчеты колебательных частот парадихлорбензола [7] и парадибромбензола [4].

Парадихлорбензол в кристаллическом состоянии имеет три модификации [8]. При температуре 300 К реализуется β -модификация с одной молекулой в элементарной ячейке ($Z = 1$) и пространственной группой $P1$. Ниже ~ 100 К находится γ -фаза с пространственной группой $P2_1/c$ и двумя молекулами в ячейке ($Z = 2$). Между β - и γ -фазами находится α -фаза. В [8] также представлены рентгеноструктурные данные по изменениям параметров решетки парадихлорбензола при изменении температуры от 100 до 300 К.

В настоящей работе представлены результаты расчетов по методу атом-атом потенциалов [9] энергии решетки, образования вакансий и миграции молекул парадибромбензола и парадихлорбензола для ряда температур. Энергия миграции вычислялась для кристаллографических направлений [010] и [001]. Приведены результаты расчетов спектров малых частот парадибромбензола при наличии вакансий и без них. При расчетах структура молекул принималась абсолютно жесткой. Взаимодействие между молекулами описывалось по методу атом-атом потенциалов. Расчеты проводились с использованием метода Дина [10].

Идея вычислительной процедуры по этому методу следующая. Задаваясь расположением атомов в молекуле и учитывая поля межмолекулярных сил, получаем элементы динамической матрицы. Силовые постоянные находятся путем прямого дифференцирования потенциальной энергии, записанной в виде парных атом-атомных взаимодействий [9]. Порядок матрицы равен ушестеренному числу молекул, принятых в рассмотрение. К матрице такого порядка не могут быть применены стандартные методы нахождения собственных значений. Поэтому был применен алгоритм Дина [10]. Он позволяет находить собственные значения для матриц высокого порядка. На основании расчетов были получены гистограммы, которые показывают вероятность проявления линий спектра в выбранном частотном интервале. Идентификация пи-

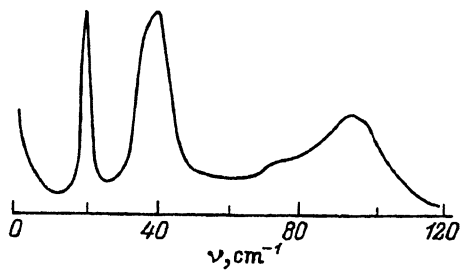


Рис. 1. Экспериментальный спектр комбинационного рассеяния света малых частот парадибромбензола.

ков в разных частях гистограммы была получена путем сопоставления пиков на гистограмме с вычисленными спектрами для различных конкретных кластеров, которые представляют собой энергетически устойчивые структуры с небольшим числом молекул. Более подробно метод Дина для расчета спектров малых частот описан в [11].

На рис. 1 приведен экспериментальный спектр комбинационного рассеяния света малых частот парадибромбензола. По оси ординат отложена относительная интенсивность. Можно отметить, что в спектре парадибромбензола наблюдаются шесть интенсивных линий, но также отмечается и появление линии малой интенсивности в области 70 cm^{-1} . Эта линия находится на крыле широкой линии 93 cm^{-1} , что затрудняет ее выявление. Значения экспериментальных частот и типы колебаний приведены в табл. 1.

На основании рентгеноструктурных данных [5] проведены расчеты частот решеточных колебаний «идеального» кристалла парадибромбензола (табл. 1). Найдено шесть значений частот, обусловленных вращательными качаниями молекул и тремя трансляционными колебаниями. Трансляционные колебания активны в ИК-поглощении. Экспериментальные значения подобных частот для парадихлорбензола приведены в [12] и имеют следующие значения: $38, 56$ и 26 cm^{-1} . Для парадибромбензола значения расчетных частот составляют $24.45, 39.30$ и 55.50 cm^{-1} для B_u, A_u и A_u соответственно. Как видно, линия в области 70 cm^{-1} не относится к трансляционным колебаниям.

Для объяснения появления дополнительных линий в спектре решеточных колебаний парадибромбензола предположили, что в структуре кристалла возможно наличие вакансий или ориентационной неупорядоченности.

Таблица 1

Значения частот и типы колебаний

Частота, cm^{-3}		Тип колебания
Эксперимент	Расчет	
20.0	20.2	B_g
37.4	34.3	A_g
38.5	40.4	A_g
39.4	41.6	B_g
93.0	91.3	A_g
97.0	97.7	B_g

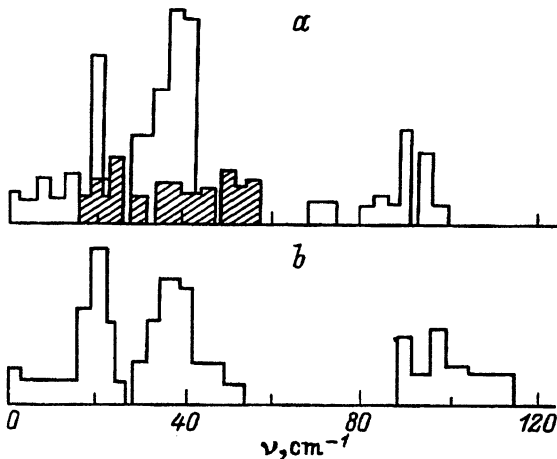


Рис. 2. Гистограммы спектра парадибромбензола, полученные по методу Дина с учетом вакансий (а) и при условии ориентационной неупорядоченности молекул в решетке кристалла (б).

Ориентационная неупорядоченность предполагает, что от ячейки к ячейке молекулы несколько иначе ориентированы, что может быть обусловлено наличием дефектов. Число дефектов в кристалле можно оценить, сравнивая измеренную плотность кристалла с рассчитанной по рентгеноструктурным данным. Для рассматриваемых кристаллов число дефектов не превышает $\sim 3\%$.

Насколько нам известно расчет решеточных колебаний парадибромбензола с учетом вакансий не рассматривался.

На рис. 2,а представлена гистограмма спектра парадибромбензола, полученная по методу Дина с учетом вакансий. При расчетах задавалось расположение вакансий в решетке и находилась равновесная конфигурация для каждого случая. На этом рисунке штриховкой отмечены области, связанные с появлением частот трансляционного типа. Появление линий спектра в области 10 см^{-1} и области 70 см^{-1} обусловлено наличием в структуре вакансий. При расчете собственных векторов установлено, что линия с частотой 70 см^{-1} обусловлена вращательными качаниями в основном вокруг оси с наименьшим моментом инерции, а линия в области 10 см^{-1} — с наибольшим.

На рис. 2,б показана гистограмма парадибромбензола, полученная при условии ориентационной неупорядоченности молекул в решетке кристалла. Как видно, ориентационный беспорядок не сказывается на появлении линии в области 70 см^{-1} .

Используя найденные коэффициенты в потенциале взаимодействия, мы провели расчет энергии решетки, образования вакансий и миграции молекул изучаемых кристаллов для ряда температур.

Параметры решеток парадибромбензола для определенных температур находились по согласию рассчитанного спектра при заданных параметрах решетки с экспериментальными спектрами при исследуемой температуре. Использование этого метода для расчета параметров решетки парадихлорбензола показало его применимость.

В табл. 2 приведены расчетные значения энергии решетки E_L для парадибромбензола и парадихлорбензола при ряде температур. При этом предполагалось, что структура решетки не содержит дефектов. Для обоих веществ поведение значений энергии решетки одинаково: она при повышении температуры уменьшается.

Значения энергий (в kcal/mol) при различных температурах

Энергия	Парадибромбензол			Парадихлорбензол		
	313 К	293 К	100 К	300 К	273 К	100 К
E_L	17.72	17.91	18.27	15.50	15.61	16.10
E_R	0.71	0.72	0.81	0.52	0.54	0.62
E_f	17.01	17.19	17.46	14.98	15.07	15.48
$E_m^{[001]}$	5.2	7.7	9.5	1.01	1.82	2.8
$E_d^{[001]}$	22.21	24.89	26.76	15.99	16.89	18.28
$E_m^{[010]}$	3.3	3.6	4.7	2.4	3.1	3.8
$E_d^{[010]}$	20.31	20.79	22.17	17.38	18.17	19.28
$R_m^{[001]}$, Å	1.3	0.7	0.4	0.7	0.27	0.1
$R_m^{[010]}$, Å	0.8	0.7	0.5	1.9	1.6	1.3

Расположение молекул в решетке кристалла с вакансиями находилось по минимуму свободной энергии. Минимизация проводилась по ориентациям и смещениям центров тяжести молекул, принятых в рассмотрение. Найдено, что отклонение по углам составляет не более 2-3°, а смещения центров масс — около 0.005 Å. При этом с понижением температуры до 100 К отклонение по углам составляет 0.5-1°, а смещения центров масс были не более 0.003 Å.

При релаксации молекул энергия парадибромбензола, как и парадихлорбензола, изменилась на величину E_R , значения которой для ряда температур приведены в табл. 2. Как видно, при повышении температуры E_R уменьшается.

Энергия образования вакансий E_f (табл. 2) составляет величину, рассчитываемую по формуле [13]

$$E_f = E_L - E_R.$$

При рассмотрении миграции молекул молекула из положения (0,0,0) шаг за шагом сдвигалась вдоль выбранного направления в сторону вакансии. При каждом шаге проводилась минимизация энергии.

На рис. 3 представлены графики изменения потенциальной энергии при смещении молекулы парадибромбензола вдоль кристаллографического направления [001] (рис. 3,а) и [010] (рис. 3,б) при температурах 100, 293 и 313 К. Приведенные графики соответствуют половине периода решетки.

В табл. 2 приведены значения энергии миграции E_m для кристаллографических направлений [001] и [010], обозначенные в таблице $E_m^{[001]}$ и $E_m^{[010]}$ соответственно.

Энергия активации для выбранного направления диффузии составляет [13]

$$E_d = E_f + E_m.$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2.

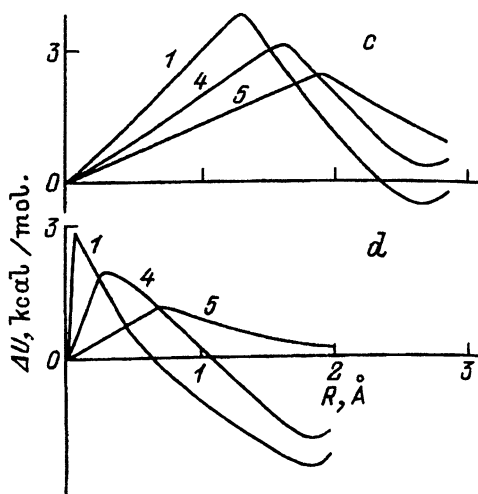
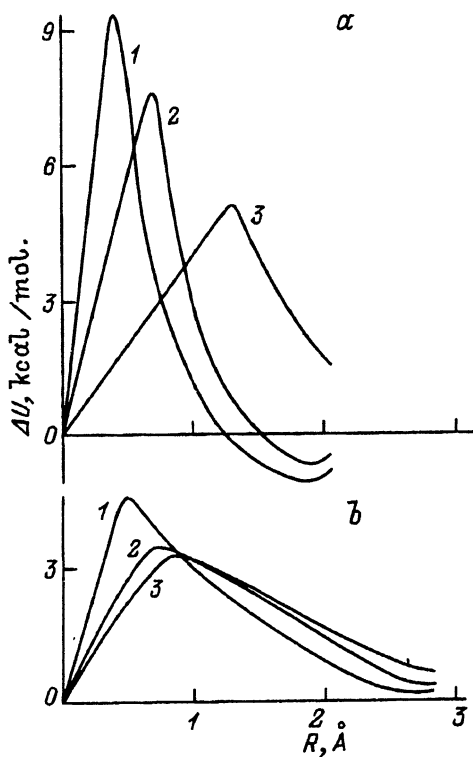


Рис. 3. Графики изменения потенциальной энергии при смещении молекул парадибромбензола (a,b) и парадихлорбензола (c,d) вдоль кристаллографического направления [001] (a,d) и направления [010] (b,c).

Значения температуры (K): 1 — 100, 2 — 293, 3 — 313, 4 — 273, 5 — 300.

Как видно из расчетов, при понижении температуры энергия активации увеличивается, что, по-видимому, сказывается на уменьшении скорости диффузии. При этом энергия активации при данной температуре в парадибромбензоле для направления [001] больше, чем для кристаллографического направления [010].

На рис. 3,с представлены графики изменения потенциальной энергии для парадихлорбензола при смещении молекулы в сторону вакансии вдоль кристаллографического направления [010], а на рис. 3,d — вдоль направления [001]. На этих рисунках показаны графики, относящиеся к половине периода решетки в выбранных направлениях. Как видно из графиков, для данной температуры энергия активации (табл. 2) в направлении [010] больше, чем в направлении [001], т.е. реализуется ситуация, обратная ситуации в парадибромбензоле в аналогичных направлениях.

В то же время общий характер изменения графиков с температурой для обоих веществ подобен. Энергия активации с повышением температуры понижается, а положение максимума на графиках (R_m в табл. 2) сдвигается в сторону середины периода решетки.

На вышеприведенных графиках рассматриваемых веществ для ряда температур после первого максимума наблюдается понижение графика до минимума. После минимума наблюдается некоторое возрастание, при этом для парадихлорбензола энергия изменилась на 0.3 kcal/mol, а для парадибромбензола — на 0.4 kcal/mol в области комнатной температуры.

Отмечается более резкое изменение ориентации мигрирующей молекулы после прохождения максимума абсцисса которого обозначена в табл. 2: как $R_m^{[010]}$ и $R_m^{[001]}$ при смещении молекулы вдоль кристаллографического направления [010] и [001] соответственно. Угол между несмещенной и смещенной по оси Z на 1.99 \AA плоскостями молекул парадихлорбензола составляет около 61° . При этом молекула смещается по оси Y на -0.8 \AA . Аналогичные изменения наблюдаются в парадибромбензоле.

Величина энергии активации в камфене составляет 23.4 kcal/mol , в нафталине она составляет для направления [010] величину, равную 22.21 kcal/mol , и для направления [001] — 24.64 kcal/mol [13]. Как видно, рассчитанные величины энергии активации для парадихлорбензола и парадибромбензола, приведенные в табл. 2, согласуются с данными, приведенными выше.

Таким образом, можно отметить, что наличие вакансий в структуре парадибромбензола отражается на спектрах комбинационного рассеяния света малых частот. При этом отмечается появление линии в области 70 cm^{-1} . Энергия активации для кристаллографических направлений [001] и [010] различна для обоих рассматриваемых веществ. В то же время при повышении температуры энергия активации для парадихлорбензола и парадибромбензола понижается для обоих направлений миграции молекул.

Список литературы

- [1] Гиббс Х. Оптическая бистабильность. Управление светом с помощью света. М. (1988). Т. 2. 518 с.
- [2] Новые физические принципы оптической обработки информации / Под ред. С.А.Ахманова, М.А.Воронцова. М. (1990). С. 399.
- [3] Орлов А.Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М. (1983). 144 с.
- [4] Спиридонов В.П. Канд. дис. Красноярск (1977). 126 с.
- [5] Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. М. (1950). 650 с.
- [6] Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М. (1973). 263 с.
- [7] Gribov L.A., Davidova I.E., Bayard F., Decoret C., Royer J. Spectrochim. Acta A. Mol. Spectr. (UK) **49A**, 3, 425 (1993).
- [8] Wheeler G.L., Colson S.D. J. Chem. Phys. **65**, 4, 1227 (1976).
- [9] Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М. (1971). 424 с.
- [10] Лин П. В кн: Вычислительные методы в теории твердого тела / Пер. с англ. М. (1975). С. 207–298.
- [11] Коршунов М.А. Опт. и спектр. **48**, 3, 531 (1980).
- [12] Wincke M.B., Hadni A., Gerbaux X. J. de Physique **31**, 893 (1970).
- [13] Dautant A., Bonpant L. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **137**, 221 (1986).