

УДК 539.21

©1995

## РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ МИГРАЦИИ ПРИМЕСИ В СМЕШАННОМ КРИСТАЛЛЕ ПАРАДИБРОМБЕНЗОЛА С ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛОМ ПРИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

*М.А.Коршунов, В.Ф.Шабанов*

Институт физики им. Л.В.Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036, Красноярск, Россия  
(Поступило в Редакцию 13 апреля 1995 г.  
В окончательной редакции 2 июня 1995 г.)

С использованием метода атом-атом потенциалов проведен расчет энергии миграции примеси в смешанном кристалле парадибромбензола с парадихлорбензолом при малых концентрациях. Показано, что при замещении молекул основы молекулами примеси большего или меньшего размера графики изменения потенциальной энергии при миграции замещенной молекулы подобны тем, что рассчитаны для миграции молекул компонентов при изменении температуры. Отмечается, что величина энергии миграции примеси в смешанных кристаллах парадибромбензола с парадихлорбензолом для кристаллографических направлений [001] и [010] меньше зависит от направления миграции, чем в кристаллах компонентов.

Использование органических кристаллов низкой симметрии в молекулярной электронике [1] усилило интерес к изучению диффузии в подобных веществах. Отмечается перспективность использования молекулярных кристаллов в оптических компьютерах для записи и обработки информации. В то же время одно из ограничений, препятствующее уменьшению размеров площади записи информации, связано с наличием в образце диффузии [2]. Это уменьшает одно из главных преимуществ в оптических методах компьютерной технологии — возможность параллельной обработки информации со значительным числом плотно упакованных каналов. Увеличение плотности записи и обработки информации связано с тем, насколько близко можно пропустить два световых пучка через один и тот же образец, наблюдая при этом независимые отклики. Гиббс и Тау [2] отмечают, что диффузия может приводить к необходимости более значительного разделения световых пучков. При этом миграция молекулы с измененными параметрами искажает записанную информацию. Это также сказывается на долговечности используемого материала. Отсюда вытекает необходимость поиска условий, при которых диффузия будет уменьшена. Возможно, влиять на диффузию можно, помещая мигрирующую молекулу в

другую кристаллическую решетку, т.е. образуя смешанные кристаллы [3]. Поэтому изучение миграции молекул в решетке смешанного кристалла представляет определенный интерес. При этом проводить это изучение лучше на объектах, компоненты которых и их твердые растворы хорошо изучены различными методами. Интерпретация экспериментальных результатов по миграции молекул в смешанных кристаллах, таких как, например, нафтол в нафталине [4], где отмечается анизотропия молекулярной диффузии, затруднена из-за дефицита теоретических данных. В то же время наличие водородных связей в этом твердом растворе затрудняет правильную интерпретацию экспериментальных результатов [5].

В данной работе рассматривалась миграция примеси в смешанном кристалле парадибромбензола с парадихлорбензолом при малых концентрациях.

Компоненты смешанного кристалла (парадихлорбензол ( $\alpha$ -модификация) и изоморфный ему парадибромбензол) хорошо изучены различными методами: оптическими [6], рентгенографическими [7] и ЯКР-методом [8]. Оба вещества кристаллизуются в пространственной группе  $P2_1/a$  с двумя молекулами в элементарной ячейке ( $Z = 2$ ). Для парадибромбензола и парадихлорбензола проведены расчеты решеточных колебаний; их совпадение с экспериментальными спектрами показывает, что коэффициенты в потенциале взаимодействия подобраны правильно [6]. Расчеты проводились по методу атом-атом потенциалов.

Центросимметричные молекулы парадибромбензола и парадихлорбензола образуют смешанные кристаллы при любых концентрациях компонентов; их монокристаллы прозрачные, что позволяет получать качественные спектры решеточных колебаний [9]. При этом спектр смешанного кристалла подобен спектрам компонентов (рис. 1).

Рассчитанные значения частот решеточных колебаний смешанных кристаллов совпадают с экспериментальными значениями для всех концентраций. При этом использовались коэффициенты в потенциале взаимодействия, найденные для парадибромбензола и парадихлорбензола.

Параметры решетки смешанного кристалла для определенной концентрации компонентов находились по согласию рассчитанного спектра решеточных колебаний при заданных параметрах решетки с экспериментальными спектрами при заданной концентрации. При этом проводилась минимизация энергии решетки как по ориентациям молекул, так и по смещениям их центров тяжести.

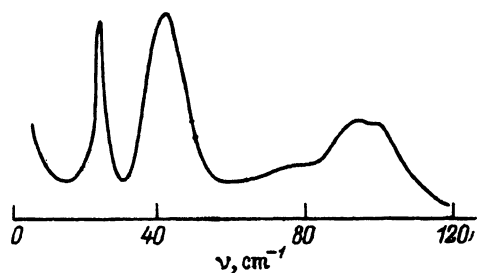


Рис. 1. Экспериментальный спектр малых частот смешанного кристалла парадибромбензола с парадихлорбензолом.

В работе рассмотрены два случая: 1) молекула парадихлорбензола находится в решетки парадибромбензола; 2) молекула парадибромбензола расположена в решетке парадихлорбензола. Предполагалось, что вакансии находится около молекулы примеси. Энергия миграции примеси вычислялась для кристаллографических направлений  $[001]$  и  $[010]$ .

Энергия решетки смешанного кристалла парадибромбензола в парадихлорбензоле (при концентрации примеси  $\sim 1\%$ ) составляет  $E_l = 15.58 \text{ kcal/mol}$ , а для парадихлорбензола в парадибромбензоле —  $E_l = 17.93 \text{ kcal/mol}$ .

Расположение молекул в решетке кристалла с вакансиями находилось по минимуму свободной энергии. Минимизация проводилась по ориентациям и смещениям центров тяжести молекул, принятых в рассмотрение. Отклонение по углам составляет для парадибромбензола в парадихлорбензоле не более  $1-2^\circ$ , а смещения центров масс — около  $0.004 \text{ \AA}$ . Отклонение по углам для парадихлорбензола в парадибромбензоле составляет около  $2-5^\circ$ , а смещения центров масс  $\sim 0.01 \text{ \AA}$ .

Энергия смешанного кристалла парадибромбензола в парадихлорбензоле благодаря релаксации изменилась на  $E_r = 0.5 \text{ kcal/mol}$ , а для парадихлорбензола в парадибромбензоле на  $E_r = 0.75 \text{ kcal/mol}$ . Следовательно, энергия образования вакансии около молекулы примеси в первом случае составляет  $[10] E_f = E_l - E_r = 15.08 \text{ kcal/mol}$ , во втором —  $E_f = 17.18 \text{ kcal/mol}$ .

При рассмотрении миграции молекул молекула примеси из положения  $(0,0,0)$  шаг за шагом сдвигалась вдоль выбранного направления в сторону вакансии. При каждом шаге проводилась минимизация энергии как по ориентациям, так и по смещениям центров тяжести рассматриваемых молекул. Величина шага составляла  $0.2 \text{ \AA}$ .

На рис. 2 представлены графики изменения потенциальной энергии при миграции молекулы примеси вдоль кристаллографического направления  $[001]$  для смешанного кристалла парадихлорбензола в парадибромбензоле (а) и парадибромбензола в парадихлорбензоле (б). На рис. 2 показаны графики, относящиеся к половине периода решетки в выбранных направлениях.

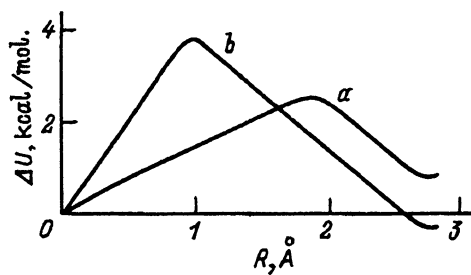
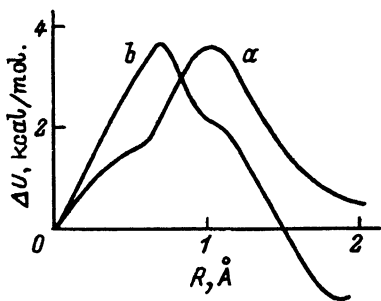


Рис. 2. Графики изменения потенциальной энергии при миграции молекулы примеси в направлении  $[001]$ .

а — парадибромбензол в парадибромбензоле, б — парадибромбензол в парадихлорбензоле.

Рис. 3. Графики изменения потенциальной энергии при миграции молекулы примеси в направлении  $[010]$ .

а — парадихлорбензол в парадибромбензоле, б — парадибромбензол в парадихлорбензоле.

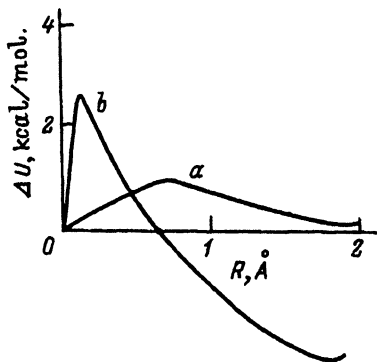


Рис. 4. Графики изменения потенциальной энергии при смещении молекулы парадихлорбензола в направлении [001] при температурах 300 (а) и 100 К (b).

При смещении молекулы парадихлорбензола (рис. 2,а) на расстояние  $0.5 \text{ \AA}$  происходит смещение мигрирующей молекулы по оси  $X$  на  $-0.2 \text{ \AA}$ , а по оси  $Y$  — на  $0.3 \text{ \AA}$ . При смещении более чем на  $1.0 \text{ \AA}$  отмечается постепенное изменение ориентации молекулы парадихлорбензола. Угол между плоскостями молекул, несмещенной и смещенной по оси  $Z$  на  $2.0 \text{ \AA}$ , составляет около  $60^\circ$ . В смешанном кристалле парадибромбензола в парадихлорбензоле изменение ориентации мигрирующей молекулы достигает  $57^\circ$ . При смещении молекулы на расстояние  $1.1 \text{ \AA}$  происходит сдвиг молекулы по осям  $X$  и  $Y$  на  $0.1 \text{ \AA}$ .

Из рис. 2,а видно, что энергия миграции при смещении молекулы вдоль направления [001] составляет для смешанного кристалла парадихлорбензола в парадибромбензоле  $E_m = 3.5 \text{ kcal/mol}$  [10]. Для парадибромбензола в парадихлорбензоле энергия миграции составляет  $E_m = 3.7 \text{ kcal/mol}$ . Для чистого парадихлорбензола энергия миграции в направлении [001] при температуре 300 К  $E_m = 1.01 \text{ kcal/mol}$ , а для парадибромбензола при 293 К  $E_m = 7.7 \text{ kcal/mol}$ .

На рис. 3 представлены графики изменения потенциальной энергии при смещении мигрирующей молекулы вдоль кристаллографического направления [010] (показана половина периода). Энергия миграции для парадихлорбензола в парадибромбензоле составляет  $E_m = 2.6 \text{ kcal/mol}$  (рис. 3,а). Для смешанного кристалла парадибромбензола в парадихлорбензоле энергия миграции составляет  $E_m = 3.8 \text{ kcal/mol}$ .

Для чистого парадихлорбензола при температуре 300 К энергия миграции составляет в направлении [010]  $E_m = 2.4 \text{ kcal/mol}$ , а для парадибромбензола при 293 К  $E_m = 3.6 \text{ kcal/mol}$ .

Как видно, зависимость величины энергии миграции примеси в смешанных кристаллах парадибромбензола с парадихлорбензолом в меньшей степени связана с направлением, чем в кристаллах компонентов.

На рис. 4 показаны графики изменения потенциальной энергии при смещении молекулы парадихлорбензола в кристалле парадихлорбензола вдоль направления [001] при температурах 300 (а) и 100 К (b). При этом каждый из параметров решетки при повышении температуры увеличивается на  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ .

Из сравнения графиков на рис. 4 и 2 видно, что график на рис. 4,а подобен графику на рис. 2,а для парадихлорбензола в парадибромбензоле, а рис. 4,б подобен рис. 2,б для парадибромбензола в парадихлор-

бензоле. Это согласуется с тем, что при замещении малых молекул большими (парадибромбензол) коэффициент упаковки возрастает [11] и структура становится более плотной, как и при понижении температуры. При замещении больших молекул меньшими (парадихлорбензол) коэффициент упаковки уменьшается и структура разрыхляется. Это аналогично увеличению размеров решетки при повышении температуры.

#### Список литературы

- [1] Новые физические принципы оптической обработки информации / Под. ред. С.А.Ахманова, М.А.Воронцова. М. (1990). С. 399.
- [2] Гиббс Х. Оптическая бистабильность: управление светом с помощью света. М. (1988). 518 с.
- [3] Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М. (1978). 248 с.
- [4] Vonpant L., Dautant A., Loumaid A., Haget Y. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **137**, 213 (1986).
- [5] Китайгородский А.И. Смешанные кристаллы. М. (1983). 277 с.
- [6] Спиридонов В.П. Канд. дис. Красноярск (1977). 126 с.
- [7] Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. М. (1950). 650 с.
- [8] Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М. (1973). 263 с.
- [9] Коршунов М.А., Шабанов В.Ф. Опт. и спектр. **57**, 6, 1029 (1984).
- [10] Dautant A., Vonpant L. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **137**, 221 (1986).
- [11] Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М. (1971). 424 с.