

УДК 539.21

©1995

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ МИГРАЦИИ И ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ В ПАРАДИБРОМБЕНЗОЛЕ И ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛЕ α - И β -МОДИФИКАЦИЙ

В. Ф. Шабанов, М. А. Коршунов

Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск
(Поступила в Редакцию 5 марта 1994 г.
В окончательной редакции 12 июля 1994 г.)

Расчитаны энергии миграции и образование вакансий в парадихлорбензоле α - и β -модификаций, парадибромбензоле методом атом-атом потенциалов. Показано, что в этих кристаллах энергия активации для кристаллографических направлений [001] и [010] различна.

В последнее время возрос интерес к изучению диффузии в органических кристаллах низкой симметрии, что связано с использованием их в молекулярной электронике [1]. Как отмечается в работах Гиббса и Ферта [2,3], наличие диффузии в образце вызывает нелокальность оптического отклика, в то же время молекула с измененными параметрами может мигрировать и исказить записанную информацию в материале. Трудности, возникающие при изучении диффузии в низкосимметричных органических кристаллах, связаны, в частности, с несферичностью молекул, наличием ориентационных колебаний, дефектов и т.д. При этом интерпретация экспериментальных результатов затруднена из-за дефицита теоретических данных [4]. Поэтому представляется важным изучение миграции молекул в органических кристаллах, хорошо изученных ранее различными методами.

В качестве объектов исследования выбраны парадихлорбензол (α -модификация) и изоморфный ему парадибромбензол, относящиеся к пространственной группе $P2_1/a$ с двумя молекулами в элементарной ячейке ($Z = 2$), и β -модификация парадихлорбензола ($P\bar{1}$) с одной молекулой в элементарной ячейке, которые хорошо изучены оптическими [5], рентгенографическими [6] и ЯКР [7] методами.

В настоящей работе представлены результаты расчета по методу атом-атом потенциалов [8] энергий решетки, образования вакансий и миграции молекул изучаемых кристаллов.

Получены экспериментальные спектры малых частот изучаемых кристаллов [9]. На основании рентгеноструктурных данных [6] проведены расчеты этих спектров. Совпадение расчетных и экспериментальных спектров подтверждает правильность выбранных констант потенциалов.

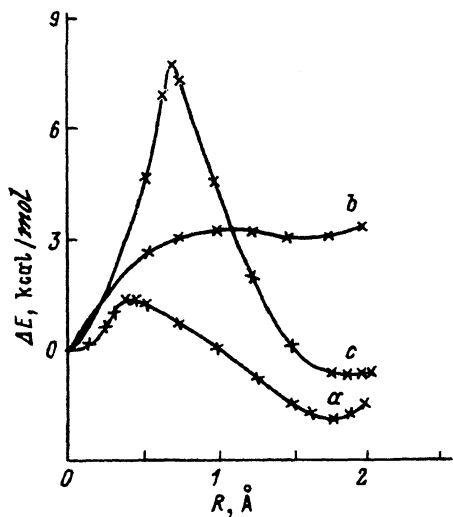


Рис. 1. Изменение потенциальной энергии при смещении молекулы вдоль кристаллографической оси Z .

Показана половина графиков, соответствующая половине периода решетки, вторая половина графика симметрична первой относительно точки половины периода.

Расчет показал, что энергия решетки равна $E_l = 15.53$ (для идеального кристалла парадихлорбензола), 14.58 (для β -модификации), 17.91 kcal/mol (для парадибромбензола). Это согласуется с данными работы [5].

Расположение молекул в решетке кристалла с вакансиями находилось по минимуму свободной энергии. Минимизация проводилась по ориентациям и смещениям центров тяжести молекул, привятых в рассмотрение. Найдено, что отклонение по углам не превышает $2-3^\circ$, а смещения центров масс составляет около 0.005 \AA . Энергия парадихлорбензола изменилась благодаря релаксации молекул на $E_r = 0.53$ (α -модификация) и 0.51 kcal/mol (β), а парадибромбензола — на $E_r = 0.72$ kcal/mol. Следовательно, энергия образования вакансий для парадихлорбензола составляет $E_f = E_l - E_r = 15.00$ (α -модификация), 14.07 kcal/mol (β), а для парадибромбензола $E_f = 17.19$ kcal/mol [4].

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. 1 представлены графики изменения потенциальной энергии при смещении молекулы вдоль кристаллографической оси Z , для па-

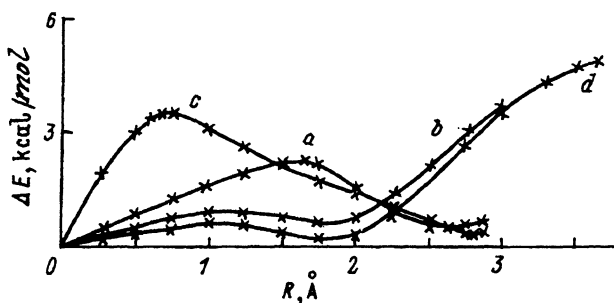


Рис. 2. Изменение потенциальной энергии для парадихлорбензола и парадибромбензола при смещении молекулы вдоль кристаллографических направлений $[010]$ (a, b, c) и $[100]$ (d).

Представлены графики половины периода.

радиохлорбензола (*a*), β -модификации (*b*) и парадибромбензола (*c*). На всех графиках наблюдается два максимума, но для β -модификации парадихлорбензола второй максимум (в области 2 \AA) выше первого. При смещении молекулы вдоль оси Z более чем на 0.3 \AA отмечается постепенное изменение ориентации молекулы парадихлорбензола. Угол между плоскостями несмещенной и смещенной молекулы по оси Z на 1.99 \AA составляет около 61° . При этом молекула по оси Y сдвигается на -0.8 \AA . Аналогичны изменения в парадибромбензоле, но изменение ориентации молекулы начинается при смещении на 0.7 \AA . Из результатов расчетов, приведенных на рис. 1, видно, что энергия миграции равна $E_m = 1.71$ (для α -модификации парадихлорбензола), 3.3 (β) и 7.7 kcal/mol (для парадибромбензола). Следовательно, энергия активации в кристалле парадихлорбензола $E_d = E_m + E_f = 16.71, 17.37$ (для β -модификации) и 24.89 kcal/mol (для парадибромбензола) [4].

На рис. 2 представлены графики изменения потенциальной энергии при смещении молекулы вдоль кристаллографической оси $[010]$ для парадихлорбензола (*a*), β -модификации (*b*), парадибромбензола (*c*) и при смещении вдоль направления $[100]$ для β -модификации парадихлорбензола (*d*). Для β -модификации парадихлорбензола (рис. 2, *b, d*) на графиках второй максимум выше первого, что отличается от графиков *a, c*. Это обусловлено тем, что в элементарной ячейке содержится одна молекула. Энергия миграции $E_m = 2.61$ (для α -модификации парадихлорбензола), 4.1 (β) и 3.6 kcal/mol (для парадибромбензола). Из полученных данных энергия активации в направлении $[010]$ для парадихлорбензола $E_d = 17.61, 18.17$ kcal/mol (β -модификация), для парадибромбензола $E_d = 20.79$ kcal/mol. В направлении $[100]$ для парадибромбензола $E_d = 18.77$ kcal/mol.

В работах [4,10] приведены данные по энергии активации в нафталине. Она составляет для направления $[010]$ величину равную 22.21 и для направления $[001]$ — 24.60 kcal/mol. Как видно, наши данные согласуются с данными работы [4].

Таким образом, можно отметить, что в изученных кристаллах энергия активации для рассмотренных кристаллографических направлений различна.

Список литературы

- [1] Новые физические принципы оптической обработки информации / Под ред. С.А.Ахманова, М.А.Воронцова. М.: Наука, 1990. С. 399.
- [2] Гиббс Х. Оптическая бистабильность: управление светом с помощью света. М.: Мир, 1988. 518 с.
- [3] Tay K., Moloney J.V., Gibbs H.M. // Opt. Lett. 1982. V. 7. P. 429-430.
- [4] Dautant A., Bonpunt L. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 137. P. 221-230.
- [5] Спиридонов В.П. Канд. дис. Красноярск, 1977. 126 с.
- [6] Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. М.: ГИТТЛ, 1950. 650 с.
- [7] Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. 265 с.
- [8] Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
- [9] Коршунов М.А., Шабанов В.Ф. // Опт. и спектр. 1984. Т. 57. № 6. С. 1029-1032.
- [10] Bonpunt L., Dautant A., Loumaid A., Haget Y. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 137. P. 213-220.