

Миграция молекул в парабромхлорбензоле 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

E-mail: mspec@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 10 марта 1998 г.
В окончательной редакции 24 марта 1998 г.)

На основе поляризационных исследований спектров комбинационного рассеяния света малых частот парабромхлорбензола и расчетов по методу Дина спектров частот решеточных колебаний показано, что 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 их положение слабо зависит от ориентационной неупорядоченности молекул по отношению к паразамещенным. На основе метода атом-атом потенциалов проведен расчет энергий активации диффузии в статистически разупорядоченном кристалле парабромхлорбензоле при наличии в структуре вакансий. Показано, что величина энергии активации является непостоянной вдоль выбранного направления и зависит от расположения молекул парабромхлорбензола по отношению к паразамещенным, что отличается от результатов по упорядоченным парадибромбензолу и парадихлорбензолу.

Перспективными материалами в молекулярной электронике становятся органические кристаллы низкой симметрии, в частности, для записи и обработки информации в оптических компьютерах [1]. При этом на практике используются кристаллы, строение которых не описывается идеальной трехмерной решеткой. Наличие в кристалле вакансий обуславливает появление диффузии. Это препятствует уменьшению размеров площади записи информации, так как увеличение плотности записи связано с тем, насколько близко можно пропустить два световых пучка через образец, наблюдая при этом независимые отклики. В своей работе Гиббс [2] отмечает, что наличие диффузии может приводить к необходимости более значительного разделения световых пучков. Кроме того, мигрирующая молекула может изменить записанную информацию. Поэтому была поставлена задача исследования диффузии в молекулярных кристаллах.

Для определения наличия вакансий в кристалле (присутствие которых обуславливает диффузию) может служить рамановское рассеяние света малых частот, так как присутствие вакансий в кристалле сказывается на решеточных колебаниях и проявляется в спектрах.

До настоящего времени проявление вакансий в спектрах малых частот изучалось в молекулярных кристаллах, состоящих из центросимметричных молекул [3]. Но в молекулярной электронике часто используются кристаллы состоящие из нецентросимметричных молекул, примером которых может служить парабромхлорбензол, исследование миграции молекул в котором не проводилось.

Парабромхлорбензол изоморфен парадибромбензолу и α -модификации парадихлорбензола, в которых проводилось изучение миграции молекул [3].

Парабромхлорбензол по рентгеноструктурным данным [4] и данным ЯКР [5] кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе $P2_1/a$ с двумя

молекулами в элементарной ячейке благодаря статистически неупорядоченному расположению молекул по отношению к паразамещенным галоидам.

В спектре решеточных колебаний аналогичных кристаллов должны наблюдаться шесть интенсивных линий, связанных с ориентационными колебаниями, и три линии, связанные с трансляционными колебаниями.

Проведенные поляризационные исследования спектров решеточных колебаний парабромхлорбензола показали, что в спектре наблюдается ряд дополнительных линий, интенсивность которых с понижением температуры до 77 К существенно не уменьшается. В таблице представлены значения частот дополнительных линий парабромхлорбензола при комнатной температуре и 77 К. Две линии при 77 К со значениями частот 35 и 60 см^{-1} могут быть отнесены к трансляционным колебаниям, что согласуется с данными по ИК-спектрам поглощения (36 и 59 см^{-1} при 80 К [6]). На рис. 1, а представлен спектр парабромхлорбензола (компонента XU тензора рассеяния) при 293 К. Дополнительные линии в спектре парабромхлорбензола могут быть обусловлены как наличием неупорядоченности по паразамещенным, так и присутствием вакансий. Проявление вакансий в спектре решеточных колебаний может быть найдено сравнением экспериментальных спектров со спектрами, полученными

Экспериментальные значения частот (в см^{-1}) дополнительных линий парабромбензола при температурах 293 и 77 К.

293 К	77 К
19.5	20.0
—	35.0
—	60.0
72.0	73.0
—	80.0
—	90.0

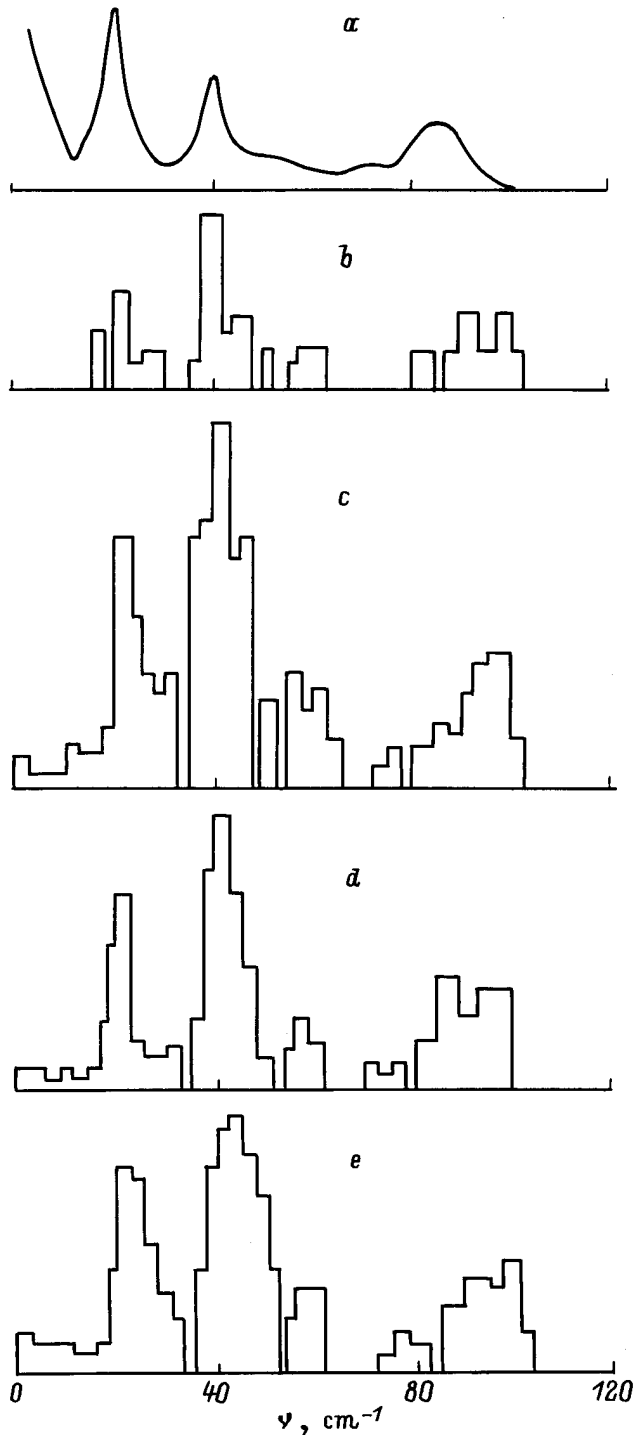


Рис. 1. Экспериментальный спектр малых частот парабромхлорбензола при температуре 293 К (компонента XU тензора рассеяния) (*a*) и гистограммы, полученные из расчетов при наличии в структуре вакансий (*c, d, e*) и без них (*b*).

ми из расчетов на ЭВМ, как при учете в структуре вакансий, так и без них.

При расчетах спектров решеточных колебаний структура молекул принималась абсолютно жесткой. Взаимодействие между молекулами описывалось по методу

атом-атом потенциалов [7]. При этом коэффициенты в потенциале взаимодействия использовались те же, что и при расчетах спектров частот парадибромбензола и парадихлорбензола [3].

Для расчета спектров неупорядоченных кристаллов использовался метод Дина [8]. 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.

Гистограмма спектра частот решеточных колебаний без вакансий, но с учетом в структуре разупорядоченности по паразамещениям парабромхлорбензола приведена на рис. 1, *b*. Как видно, линий в области 70 см^{-1} не наблюдается, но появляются дополнительные пики, обусловленные неупорядоченностью.

Расположение молекул в решетке кристалла с вакансиями находилось по минимуму свободной энергии. Минимизация проводилась по ориентациям и смещениям центров тяжести молекул, принятых в рассмотрение.

На рис. 1, *c* показана гистограмма спектра решеточных колебаний парабромхлорбензола при наличии в структуре вакансий. Как видно, в области 70 см^{-1} появляются дополнительные линии.

Расположение молекул (по отношению к паразамещенным), окружающих мигрирующую молекулу, может быть различным, что скажется на энергии миграции молекулы. Это может найти отражение и в спектрах малых частот. На рис. 1, *d, e* представлены гистограммы спектров решеточных колебаний, рассчитанных для двух энергетически устойчивых расположений молекул. Каждое из расположений задано преобладающим в структуре кристалла, гистограмма которого представлена на рис. 1, *c*. Как видно из гистограмм, хотя положения максимумов несколько изменяются, но линии в области 70 см^{-1} , обусловленные наличием вакансий в структуре, появляются в обоих случаях.

Таким образом, можно заключить, что в неупорядоченном кристалле парабромхлорбензола присутствуют вакансии, которые обуславливают наличие диффузии в этом кристалле. Положение линий в области 70 см^{-1} , связанных с наличием вакансий в структуре, слабо зависит от ориентационной неупорядоченности молекул по отношению к паразамещенным.

Используя те же коэффициенты в потенциале взаимодействия, что и при нахождении спектров решеточных колебаний, мы провели расчет энергий решетки, образования вакансий и миграции молекул парабромхлорбензола.

Энергия решетки E_L при расположении молекул в структуре парабромхлорбензола, для которой получена гистограмма на рис. 1, составляет $E_L = 16.7 \text{ kcal/mol}$.

При расчетах структуры задавалось расположение вакансий и находилась равновесная конфигурация. При релаксации молекул энергия парабромхлорбензола изменилась на величину E_R . При этом для выбранного расположения молекул она составляет $E_R = 0.6 \text{ kcal/mol}$.

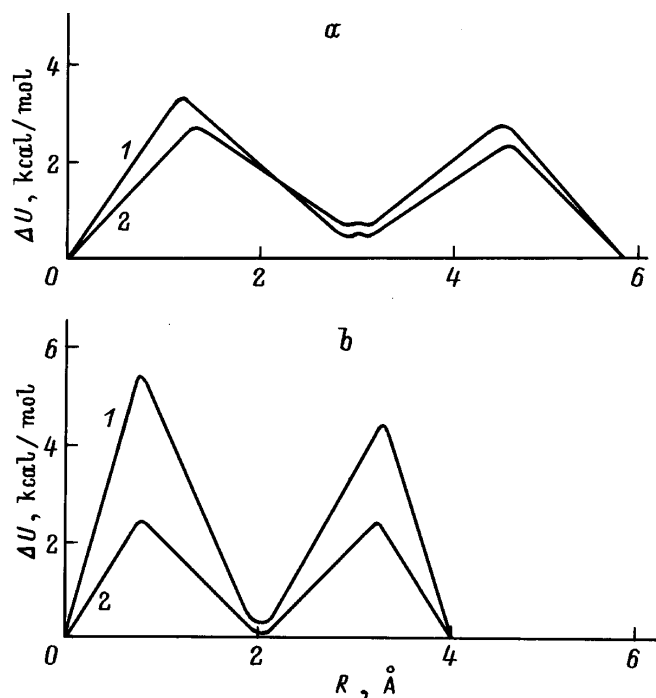


Рис. 2. Изменение потенциальной энергии при смещении мигрирующей молекулы парабромхлорбензола в сторону вакансии в кристаллографических направлениях [010] (а) и [001] (б). 1 — при неупорядоченном расположении окружающих молекул (по параположениям), 2 — при упорядоченном.

Энергия образования вакансий E_f составляет в этом случае $E_f = 16.1$ kcal/mol.

При рассмотрении миграции молекул молекула из положения $(0, 0, 0)$ шаг за шагом (0.2 \AA) сдвигалась вдоль выбранного направления в сторону вакансии. На каждом шаге проводилась минимизация энергии. На рис. 2 представлены графики изменения потенциальной энергии при смещении молекулы парабромхлорбензола вдоль кристаллографического направления [001] (б) и [010] (а).

Вследствие различного расположения молекул парабромхлорбензола (по параположениям) окружение вокруг мигрирующей молекулы отличается для различных точек кристалла. В зависимости от расположения молекул вокруг вакансии графики изменения потенциальной энергии при смещении молекул могут быть как симметричными, так и несимметричными относительно середины графика. Примеры этого приведены на рис. 2. Графики 1 (на рис. 2) для кристаллографических направлений [001] и [010] являются несимметричными. Эти графики получены при одном из возможных неупорядоченных расположений молекул (по параположениям), окружающих мигрирующую молекулу. Асимметрия графиков обусловлена тем, что расположение молекул (и их взаимодействие с мигрирующей молекулой) для точки, из которой мигрирует молекула, отличается от окружения вокруг точки, где расположена вакансия. Графики 2

на рис. 2 получены при упорядоченном расположении молекул.

Таким образом, видно, что в отличие от случая упорядоченного парадибромбензола с центросимметричными молекулами величина энергии миграции может быть различной от ячейки к ячейке для одной и той же мигрирующей молекулы.

Для рассмотренных случаев энергия миграции вдоль кристаллографического направления [010] составляет $E_{m1}^{[010]} = 3.3$ kcal/mol, $E_{m2}^{[010]} = 2.8$ kcal/mol. При этом положение максимумов (по оси абсцисс) у них различно. После прохождения точки максимума на графиках 2 отмечается более резкое изменение ориентации мигрирующей молекулы. Угол между плоскостями несмещенной молекулы и смещенной после прохождения максимума составляет около 60° для всех рассмотренных случаев.

Величина энергии миграции молекул парабромхлорбензола вдоль кристаллографического направления [001] составляет для рассмотренных случаев $E_{m1}^{[001]} = 5.5$ kcal/mol и $E_{m2}^{[001]} = 2.5$ kcal/mol. При этом положение максимумов для обоих случаев почти не изменяется.

Результаты расчетов энергии активации показывают, что ее величина также изменяется. Для кристаллографического направления [010] она составляет $E_{d1}^{[010]} = 19.4$ kcal/mol и $E_{d2}^{[010]} = 18.9$ kcal/mol. В направлении [001] соответственно $E_{d1}^{[001]} = 21.6$ kcal/mol и $E_{d2}^{[001]} = 18.6$ kcal/mol.

Следовательно, в отличие от центросимметричного парадибромбензола, где энергия активации вдоль кристаллографического направления [001] больше, чем для направления [010], в парабромхлорбензоле величина энергии активации может изменяться в зависимости от расположения молекул по отношению к паразамещенным. При этом возможно изменение направления диффузии от ячейки к ячейке (либо миграция молекулы вдоль направления [001] или [010], либо направления являются равноправными). По-видимому, при сравнении экспериментальных результатов по энергии активации в парабромхлорбензоле с расчетными необходимо рассматривать усредненные значения энергии вдоль выбранного направления. Однако экспериментальных работ по определению энергии активации в парабромхлорбензоле нами не найдено.

Таким образом, показано, что в структуре парабромхлорбензола имеются вакансии. Их наличие сказывается на появлении дополнительных линий в области 70 cm^{-1} спектра решеточных колебаний, что согласуется с данными по парадибромбензолу и парадихлорбензолу. При этом положение линий в области 70 cm^{-1} слабо зависит от ориентационной неупорядоченности молекул по отношению к паразамещенным. Расчеты энергии активации в парабромхлорбензоле показали, что в отличие от случая парадибромбензола она не является величиной, постоянной вдоль выбранного кристаллографического направления, а зависит от расположения молекул парабромхлорбензола по отношению к паразамещенным.

Список литературы

- [1] Новые физические принципы оптической обработки информации / Под ред. С.А. Ахманова, М.А. Воронцова. М. (1990). С. 399.
- [2] Х. Гиббс. Оптическая бистабильность. Управление светом с помощью света. М. (1988). 518 с.
- [3] В.Ф. Шабанов, М.А. Коршунов. ФТТ **37**, *11*, 3463 (1995).
- [4] А.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ. М. (1950). 650 с.
- [5] В.С. Гречишкин. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М. (1973). 263 с.
- [6] M.V. Wincke, A. Hadni, X. Gerbaux. J. de Phys. **31**, 893 (1970).
- [7] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. М. (1971). 424 с.
- [8] П.В. Дин. В кн.: Вычислительные методы в теории твердого тела. Пер. с англ. М. (1975). С. 207.