

Смешанные кристаллы парадихлорбензола с парабромхлорбензолом 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 16 июля 1999 г.

В окончательной редакции 9 декабря 1999 г.)

Проведены поляризационные исследования спектров рамановского рассеяния света малых частот твердых растворов парадихлорбензола с парабромхлорбензолом (при 50% парадихлорбензола). Расчеты спектров решеточных колебаний этих смешанных кристаллов показали, что в их структуре возможны вакансии. Наличие вакансий сказывается на появлении дополнительных линий, в частности в области 70 cm^{-1} . Расчет энергии активации диффузии в смешанном кристалле показал, что ее величина зависит от пространственного расположения молекул парабромхлорбензола в решетке, от их ориентации по отношению к паразамещенным галоидам и в меньшей степени — изменения температуры.

Органические кристаллы низкой симметрии находят все большее применение в молекулярной электронике. Отмечается перспективность использования таких кристаллов для записи и обработки информации [1]. На практике используются кристаллы, которые могут иметь дефекты, в частности вакансии. Наличие в кристалле вакансий обуславливает появление диффузии, которая препятствует уменьшению площади записи информации [2]. Скорость диффузии зависит от изменения температуры, а в смешанных кристаллах — от распределения примеси по кристаллу.

Определить наличие вакансий в кристалле позволяет метод рамановского рассеяния света малых частот, так как их присутствие сказывается на решеточных колебаниях и проявляется в спектрах. При исследовании смешанных кристаллов, состоящих из центросимметричных молекул (парадихлорбензола с парадибромбензолом), найдены дополнительные линии малой интенсивности, появление которых объясняется наличием неупорядоченности в распределении молекул примеси и присутствием вакансий [3]. Кроме того, в этих смешанных кристаллах величина энергии активации зависит от изменения температуры и кристаллографического направления меньше, чем в кристаллах компонентов.

Представляет интерес, сохранится ли подобная зависимость для твердых растворов, если одним из компонентов являются нецентросимметричные молекулы?

Для изучения были выбраны изоморфные кристаллы парадихлорбензола (α -модификация) и парабромхлорбензола, которые образуют твердые растворы при любых концентрациях.

Нецентросимметричные молекулы парабромхлорбензола, как и парадихлорбензола (α -модификация), по рентгеноструктурным данным [4] и данным ЯКР [5] кристаллизуются 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 подобных

кристаллов должно наблюдаться шесть интенсивных линий, связанных с ориентационными колебаниями, и три линии, связанные с трансляционными колебаниями.

На рис. 1, *a* показан спектр решеточных колебаний (компонента xz тензора рассеяния) смешанного кристалла парадихлорбензола с парабромхлорбензолом при 50% парадихлорбензола.

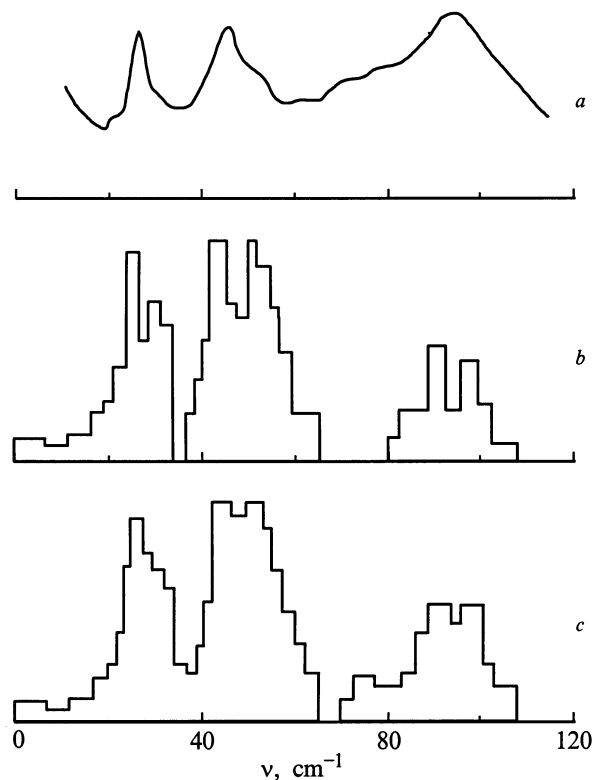


Рис. 1. Экспериментальный спектр малых частот смешанного кристалла парадихлорбензола с парабромхлорбензолом при 50% парадихлорбензола (*a* — компонента xz тензора рассеяния) и гистограммы, полученные из расчетов при наличии (*b*) и без них (*c*).

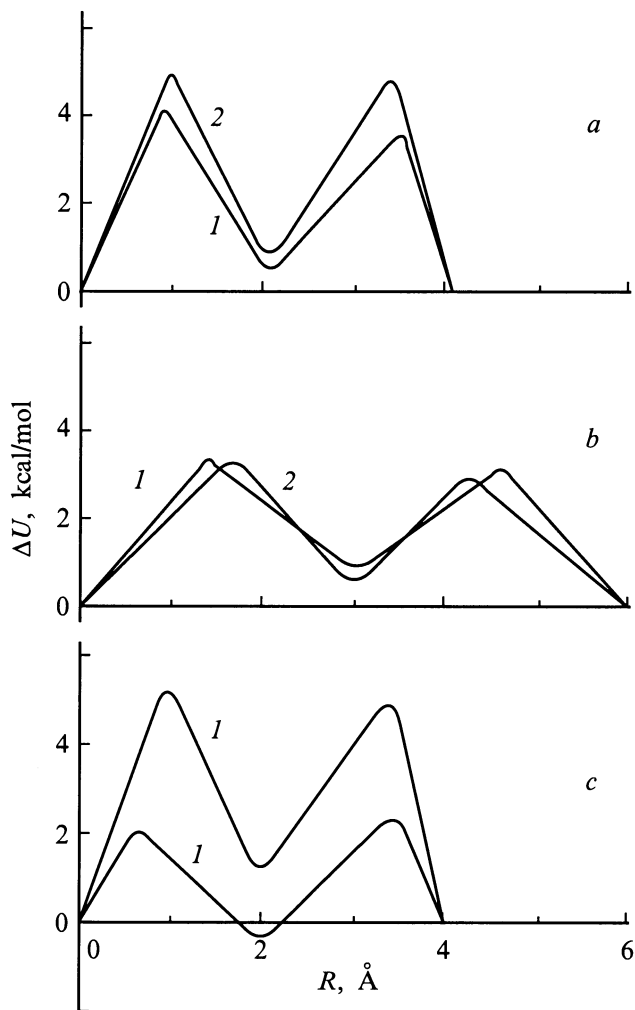


Рис. 2. Изменение потенциальной энергии при смещении мигрирующей молекулы в сторону вакансии в кристаллографических напряжениях [001] (а) и [010] (b). (с) — для различных расположений молекул парабромхлорбензола по паразолжениям.

В экспериментальном спектре наблюдается шесть интенсивных линий, три из которых отнесены к типу B_g (25.1 , 44.4 и 100.7 cm^{-1}) и три к типу A_g (45.4 , 50.1 и 92.5 cm^{-1}), и ряд линий малой интенсивности (19.5 , 29.5 , 38.4 , 62.2 , 72.3 и 83.0 cm^{-1}).

Для интерпретации экспериментальных спектров был проведен расчет спектра решеточных колебаний смешанного кристалла парадихлорбензола с парабромхлорбензолом (при 50% парадихлорбензола). При этом предполагалось, что в структуре смешанного кристалла молекулы парабромхлорбензола располагаются разупорядоченно по отношению к паразамещенным галоидам, как и в чистом парабромхлорбензоле.

Структура молекул принималась абсолютно жесткой. Взаимодействие между молекулами описывалось по методу атом-атом-потенциалов [6]. Коэффициенты в потенциале взаимодействия использовались те же, что

и при расчетах спектров частот парадихлорбензола и парадибромбензола [3]. Для расчета спектров неупорядоченных кристаллов использовался метод Дина [7]. Он позволяет находить собственные значения для матриц высокого порядка. На основе расчетов получены гистограммы, которые показывают вероятность проявления линий спектра в выбранном частотном интервале.

На рис. 1, b представлена гистограмма спектра частот решеточных колебаний смешанного кристалла без вакансий, а на рис. 1, c — при наличии вакансий. В этом случае в области 70 cm^{-1} появляются дополнительные линии, что согласуется с экспериментальными данными.

Расчет собственных векторов показал, что все колебания являются смешанными с преобладанием либо трансляционных, либо ориентационных колебаний. Найдено, что линии в области 29.5 , 38.4 и 62.2 cm^{-1} связаны преимущественно с трансляционными колебаниями. Это согласуется с данными по ИК-поглощению для парабромхлорбензола (26.0 , 32.0 и 54.0 cm^{-1}) [8]. Поэтому появление дополнительных линий в области 70 cm^{-1} обусловлено наличием вакансий.

Мы провели расчет энергий решетки, образования вакансий и миграции молекул смешанных кристаллов парадихлорбензола с парабромхлорбензолом при температурах 300 и 100 K . Расчет был проведен для двух случаев малого содержания примеси. Во-первых, в решетку парадихлорбензола было добавлено 5% парабромхлорбензола и, во-вторых, в решетку парабромхлорбензола было добавлено 5% парадихлорбензола.

В таблице представлены расчетные значения энергии решетки (E_L) смешанного кристалла без вакансий при температурах 300 и 100 K для двух случаев концентрации компонентов.

При нахождении расположения молекул в решетке смешанного кристалла с вакансиями проводилась минимизация свободной энергии по ориентациям и смещениям центров тяжести молекул, принятых в рассмотрение. Благодаря релаксации энергия смешанного кристалла изменилась на величину E_r . В таблице приведена рассчитанная величина энергии образования вакансий E_f .

При расчетах энергии миграции молекула из положения $(0,0,0)$ шаг за шагом сдвигалась вдоль выбранного

Значения энергий E_L , E_r , E_f , E_m и E_d (kcal/mol) для температур 100 и 300 K

T	5% парадихлорбензола 95% парабромхлорбензола		95% парадихлорбензола 5% парабромхлорбензола	
	300	100	300	100
E_L	15.55	17.0	16.4	17.43
E_r	0.55	0.56	0.58	0.68
E_f	15.0	16.44	15.82	16.75
$E_m^{[001]}$	4.0	4.2	4.8	4.9
$E_d^{[001]}$	19.0	20.64	20.62	21.65
$E_m^{[010]}$	3.3	3.4	3.1	3.3
$E_d^{[010]}$	18.3	19.84	18.92	20.05

направления в сторону вакансии. Величина шага составляет 0.2 Å. После каждого шага проводилась минимизация энергии кристалла, как описано выше. Результаты расчетов приведены на рис. 2 и в таблице, где $E_m^{[001]}$ — энергия миграции молекулы примеси вдоль кристаллографического направления [001], а $E_m^{[010]}$ — вдоль [010]. Там же представлены рассчитанные значения энергии активации E_d . С понижением температуры энергия активации увеличивается, что сказывается на изменении скорости диффузии. При этом энергия миграции изменяется незначительно. Что отмечается и для смешанных кристаллов, состоящих из centrosимметричных молекул (парадихлорбензола с парабромхлорбензолом) [3].

На рис. 2 представлены кривые изменения потенциальной энергии при смещении молекулы примеси в решетке смешанного кристалла парадихлорбензола с парабромхлорбензолом вдоль кристаллографических направлений [001] (рис. 2, *a*) и направления [010] (рис. 2, *b*).

При этом кривые 1 (на рис. 2) соответствуют концентрации смешанного кристалла (5% парадихлорбензола и 95% парабромхлорбензола), а кривые 2 — концентрации компонентов (5% парабромхлорбензола и 95% парадихлорбензола).

Вследствие разупорядоченного расположения молекул парабромхлорбензола по решетке смешанного кристалла окружение вокруг мигрирующей молекулы отличается в различных точках кристалла, что сказывается на величине энергии миграции. Так, на рис. 2, *c* представлены графики изменения потенциальной энергии при смещении молекулы парадихлорбензола в смешанном кристалле (при 95% парабромхлорбензола) для одинакового расположения молекул по объему кристалла, но различной ориентации молекул парабромхлорбензола относительно паразамещенных галоидов.

Как видно из графиков, энергия миграции может изменяться в довольно широких пределах. Это отличает смешанные кристаллы, состоящие из неcentrosимметричных молекул, от кристаллов, состоящих из centrosимметричных молекул, в которых изменение энергии миграции от ячейки к ячейке зависит только от распределения молекул примеси по объему кристалла.

По-видимому, при сравнении экспериментальных результатов по энергии активации в смешанных кристаллах с рассчитанными величинами необходимо рассматривать усредненные значения энергии вдоль выбранного направления. Однако экспериментальных результатов по определению энергии активации диффузии в смешанных кристаллах парадихлорбензола с парабромхлорбензолом нами не найдено.

Таким образом, показано, что в структуре смешанного кристалла парадихлорбензола с парабромхлорбензолом имеются вакансии. Их наличие сказывается на появлении дополнительных линий в области 70 см^{-1} . Расчет энергии миграции в этих смешанных кристаллах показал, что ее величина зависит не только от пространственного распределения примеси по объему кристалла, но и от распо-

ложения молекул парабромхлорбензола по отношению к паразамещенным галоидам. Для определенного расположения молекул в структуре кристалла, состоящего из смеси неcentrosимметричных и centrosимметричных молекул, изменение энергии миграции с температурой незначительное, что отмечается и для смешанных кристаллов, состоящих из centrosимметричных молекул.

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. ФТГ **39**, 9, 1564 (1997).
- [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] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. М. (1971). 144 с.
- [7] П.В. Дин. В кн.: Вычислительные методы в теории твердого тела. М. (1975). С. 207.
- [8] M.B. Wincke, A. Hadni, X. Gerbaux. J. de Phys. **31**, 893 (1970).