

УДК 539.2193

ФИЗИКА

Э. А. Маркосян, А. А. Самуелян, Э. Г. Шарови

Диффузия молекулярного иода в монокристаллы фталоцианина цинка

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР М. Л. Тер-Мияселяном 24/X 1971)

Диффузия газов и паров в органические молекулярные кристаллы не исследована, по-видимому, из-за очень плотной упаковки этих кристаллов и малой проницаемости газов и паров в них. Методом ЭПР была сделана попытка оценить коэффициент диффузии кислорода в поликристаллические образцы молекулярного кристалла фталоцианина магния (1).

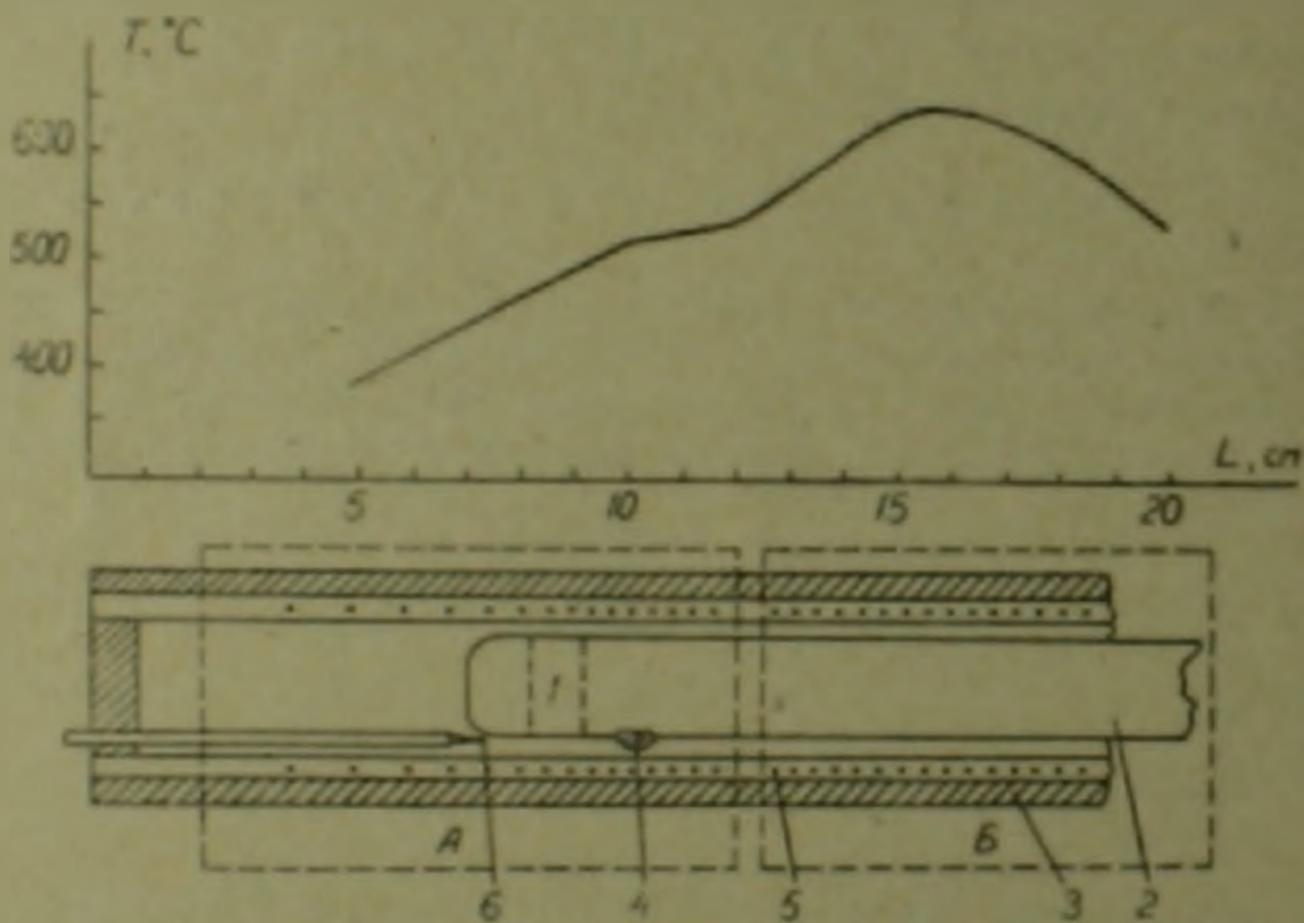


Рис. 1. Ход температурного градиента в печи для выращивания монокристаллов фталоцианинов относительно трубки с веществом.

1—область роста наиболее хороших монокристаллов, 2—пирексовая трубка с азотом, 3—термоизоляция, 4—питающее вещество, 5—спираль нагревателя, 6—термопара

Однако эксперименты были проведены на слишком мелкодисперсных образцах (размеры  $\sim 0,1$  мк), вследствие чего поверхностные эффекты могли оказаться большими.

В настоящей работе методом ЭПР ( $\lambda = 3,2$  см) выявлены условия.

при которых молекулы  $J_2$  могут проникнуть вглубь монокристаллов фталоцианинов. Исследование кинетики роста возникающего при этом люминесцентного сигнала ЭПР позволило определить коэффициент диффузии молекул нода в монокристалле фталоцианина цинка (PcZn).

Для выращивания монокристаллов фталоцианинов нами использован новый, отличный от общепринятого (<sup>2,3</sup>) метод основанный на поддержании постоянного градиента температуры вдоль камеры роста. Были получены хорошие игольчатые монокристаллы PcZn, а также PcCu длиной 1—1,5 см. На рис. 1 дан ход температурного градиента относительно положения трубки с веществом и схема аппарата для выращивания монокристаллов. Печь А создавала необходимый температурный градиент. Более высокая температура печи Б препятствовала переносу молекул вещества в противоположном направлении. Были проделаны опыты при давлениях азота в 2, 20, 100, 200 мм рт. ст. Наиболее большие и совершенные монокристаллы получались при давлении в 200 мм рт. ст.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (<sup>4</sup>), монокристаллы в форме фталоцианина без металла и ряда металлосодержащих фталоцианинов относятся к моноклинной системе и к пространственной группе  $P2_1$  (класс  $C_2$ <sup>5</sup>). На каждую элементарную ячейку приходится две молекулы фталоцианина. По методам Вайсберга и вращения кристалла были получены следующие постоянные решетки монокристалла PcZn в форме:

$$a = 19,49 \pm 0,06 \text{ \AA};$$

$$b = 4,73 \pm 0,06 \text{ \AA}; \quad \beta = 120,4 \pm 0,2^\circ$$

$$c = 14,55 \pm 0,06 \text{ \AA}.$$

Объем элементарной ячейки равен  $1157 \text{ \AA}^3$ . Измеренная флотационным методом и расчетная плотности равны соответственно  $1,65 \pm 0,005$  и  $1,659 \text{ г/см}^3$ .

Все исследованные образцы PcZn имели первоначальный сигнал ЭПР  $\sim 5 \cdot 10^4$  спинов ( $S = 1/2$ ) с шириной линии между точками максимального наклона около 8 эрстэд. Первоначальный сигнал обусловлен, по-видимому, кислородом (<sup>6</sup>).

Вначале была исследована зависимость сигнала ЭПР, возникающего при взаимодействии  $J_2$  с монокристаллами PcZn, от температуры. Обнаружено, что сигнал ЭПР возникает только при наличии жидкой фазы  $J_2$  на поверхности монокристаллов PcZn при температурах выше точки плавления нода ( $113^\circ\text{C}$ ) или при достаточном контакте кристаллов PcZn с мелкокристаллической фазой нода при  $T > 80^\circ\text{C}$ .

Исследована зависимость сигнала ЭПР от содержания нода (рис. 2 а). Образцы получены в ампулах, имеющих одинаковый объем ( $\sim 0,1 \text{ см}^3$ ) при  $T = 130^\circ\text{C}$ . Интегральная интенсивность  $I$  вычислена для комнатной температуры. Параметр  $\alpha$  есть отношение навесок нода и PcZn

$\left( \alpha = \frac{m_{J_2}}{m_{PcZn}} \right)$ . Следует отметить, что соотношение  $\frac{m_{J_2}}{m_{PcZn}}$  всегда больше истинного весового соотношения реагирующих компонент в самих образцах, ибо необходим избыток иода для поддержания равновесия газ — жидкость — твердое тело. Из кривой, показанной на рис. 2, а, следует, что можно выделить три области  $\alpha$ , где исследуемое вещество обладает различными составами и, соответственно, различными свойствами. При  $\alpha \lesssim 1$ , когда иод целиком находится в газообразной фазе, из-за малого коэффициента растворимости  $J_2$  в  $PcZn$ , молекулы  $J_2$  не могут проникать в монокристаллы  $PcZn$  даже при  $T = 200^\circ C$  и  $p_{J_2} = 500$  мм рт. ст. В области  $1 \lesssim \alpha \lesssim 3$  с образованием жидкой фазы иода на поверхности монокристаллов  $PcZn$  возникает интенсивный одиночный симметричный сиг-

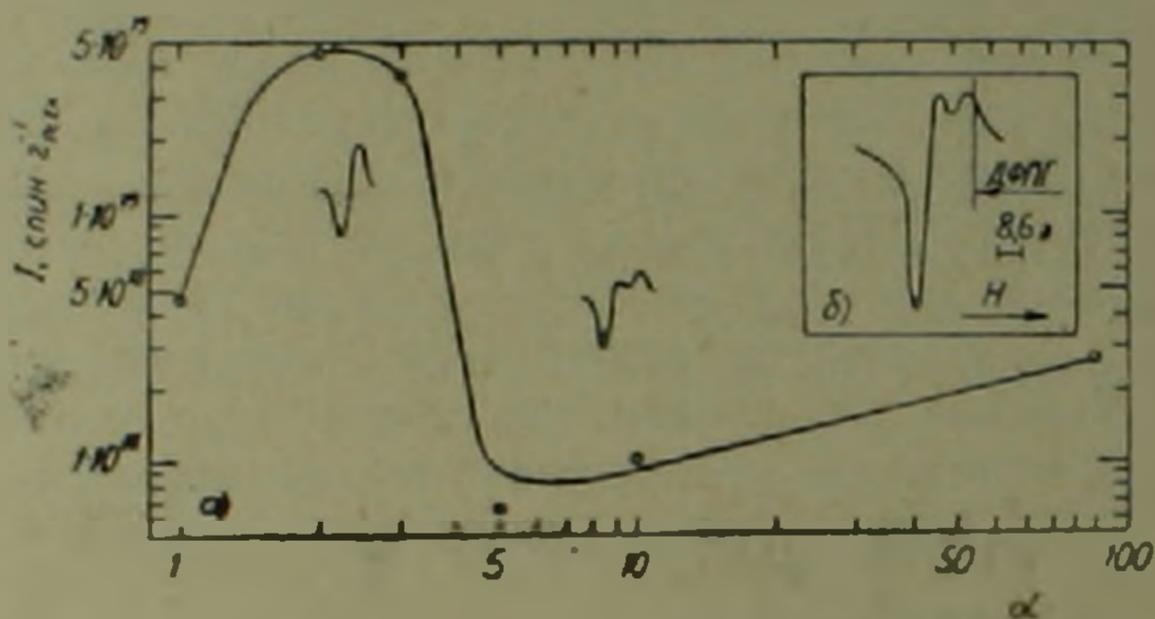


Рис. 2. а) зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР от содержания иода. б) форма сигнала ЭПР в образцах с  $\alpha > 4$

нал ЭПР. Интенсивность сигнала столь велика, что следует предположить диффузию молекул  $J_2$  в объем монокристалла  $PcZn$  и образование донорно-акцепторных областей с чередованием молекул  $J_2$  и  $PcZn$ . Рентгеноструктурный анализ образцов, полученных при  $T > 113^\circ C$  при наличии жидкой фазы иода, показывает, что при внедрении молекул  $J_2$  в монокристаллы  $PcZn$  последние переходят в аморфное состояние. Очевидно, либо диффузия молекул иода разрушает кристаллическую решетку монокристалла  $PcZn$ , либо под действием жидкой пленки иода происходит аморфизация вещества и затем имеет место диффузия. Более вероятным представляется одновременное протекание этих двух процессов. В области  $\alpha > 4$  содержание иода становится настолько большим, что фактически при  $T < 113^\circ C$  получается твердый раствор  $PcZn$  в  $J_2$ . Сигнал ЭПР менее интенсивный, а его форма линии (рис. 2, а, б) характерна для поликристалла с аксиальной симметрией и обусловлена, по-видимому, «примесными» молекулами  $PcZn$  или другими дефектами, застрявшими в поликристаллическом иоде. По-видимому, подобные твердые растворы  $PcZn$  в  $J_2$  получают и при  $80 < T < 113^\circ C$  при наличии тесного контакта монокристалла  $PcZn$  с большим количеством поликристаллического иода.

В пользу этого говорят одинаковые параметры и форма сигналов ЭПР, примерно одинаковые концентрации и одинаковая температурная зависимость сигналов ЭПР ( $1/T$ ).

Исследована зависимость скорости роста сигнала ЭПР от температуры. В области температур 80—113°C время насыщения сигнала ЭПР исчисляется часами и обычно зависит от состояния контакта между монокристаллами  $PcZn$  и поликристаллическим нодом. При этом максимальные концентрации интегральной интенсивности сигнала ЭПР достигают значений порядка  $10^{19} \frac{\text{спин}}{z}$ , а сигнал имеет асимметричную форму,

как на рис. 2, б. Как показывает рентгеноструктурный анализ, по истечении процесса диффузии образцы переходят в поликристаллическое со-

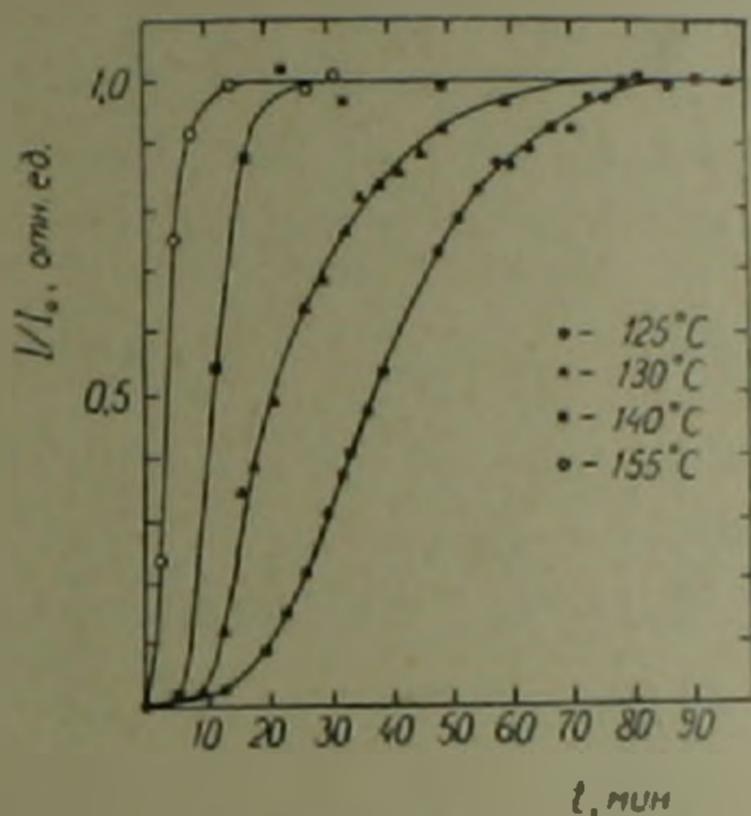


Рис. 3. Кривые накопления парамагнитных комплексов при взаимодействии нода с монокристаллами фталоцианина цинка при  $T > 113^\circ\text{C}$ .

стояние. В области температур выше  $113^\circ\text{C}$  при наличии жидкой фазы нода эффективные времена роста сигнала ЭПР намного меньше, чем при  $T < 113^\circ\text{C}$ . На рис. 3 показаны кинетические кривые роста сигнала ЭПР при температурах 125, 130, 140 и  $155^\circ\text{C}$  для образцов,  $\alpha$  которых находится в интервале от 1 до 3. Значения  $I$  и  $I_0$  есть интегральные интенсивности сигнала ЭПР в момент  $t$  и по достижении насыщения. Ширина сигнала ЭПР и его форма (одиночная, лоренцевая линия) в процессе его роста и при постоянной температуре не менялись, что позволило определить относительные интегральные интенсивности с точностью до 10%. Абсолютные интегральные интенсивности достигали значений  $8 \cdot 10^{19} \frac{\text{спин}}{z}$ . В работе (7) было установлено, что при контакте паров нода с

аморфными и мелкокристаллическими фталоцианинами при комнатной температуре сигнал ЭПР появляется практически мгновенно. В настоящей работе время роста сигнала до его насыщения ( $T > 113^\circ\text{C}$ ) исчислялось как минимум временем  $\sim 10$  минут, из чего можно заключить, что

измеряемое в опытах время лимитируется диффузией. Действительно, кривые накопления (рис. 3), кроме начальных участков, хорошо подчиняются обычному диффузионному соотношению. На рис. 4 показаны линейные анаморфозы кривых накопления в координатах  $I \sim \sqrt{t - t_0}$ , где  $t_0$  — время запаздывания, полученное экстраполяцией по диффузионному закону кинетических кривых рис. 3. Значения  $t_0$  при разных  $T$  приведены в табл. 1.

Относительная интенсивность в момент  $t$  представляется формулой

$$\frac{I(t)}{I_0} = \frac{a \sqrt{2D(t-t_0)}}{l_0} \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $l_0$  — наименьшая толщина монокристалла,  $a$  — константа, зависящая от геометрии монокристалла. Для использованных нами монокристаллов  $l_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  см,  $a = 2,8 \pm 0,2$  (°). Используя уравнение (1), из линейных анаморфоз рис. 4 определены коэф-

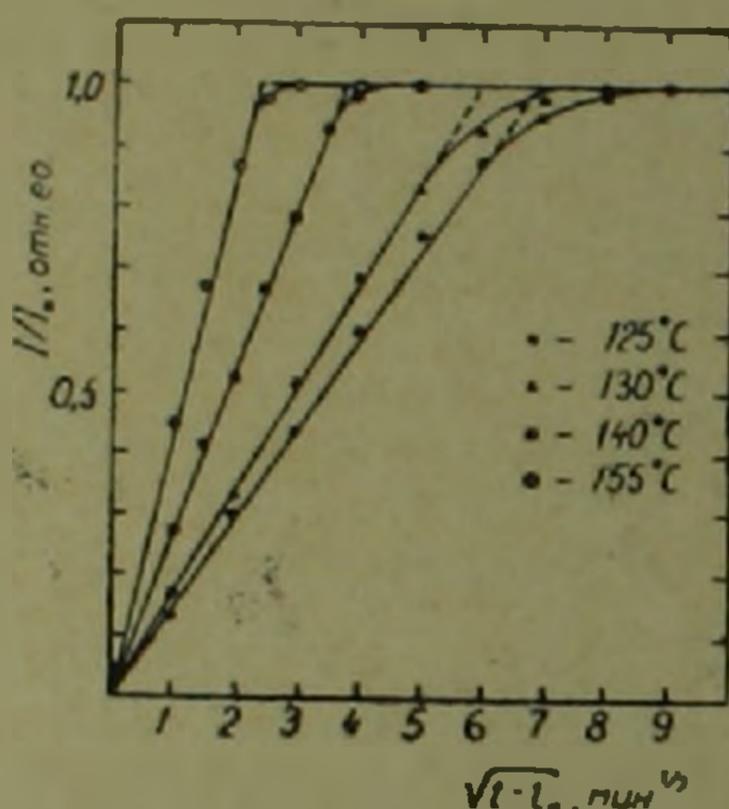


Рис. 4. Линейные анаморфозы кривых рисунка 3

фициенты диффузии (табл. 1). Эти значения хорошо описываются формулой  $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ , где предэкспоненциальный множитель

$D_0 = 5 \cdot 10^4 \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$ , а энергия активации диффузии  $Q = 24 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ .  $R$  — универсаль-

ная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. Значения  $D_0$  лежат в пределах от  $5 \cdot 10^3$  до  $5 \cdot 10^5$ . Значение  $Q$  определено с точностью до 10%.

Таблица 1

$T$ , °C	$D$ , $\frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$	$t_0$ , мин
125	$8,7 \cdot 10^{-9}$	26
130	$1,2 \cdot 10^{-8}$	12
140	$2,3 \cdot 10^{-8}$	8
155	$7,6 \cdot 10^{-8}$	3

Для случая проникновения мода через мембрану оценка коэффициента диффузии может быть сделана также из соотношения  $D \approx \frac{l^2}{6t_0}$ , где  $l$  — средняя толщина мембраны (°). Образование пленки в нашем случае подтверждается примерным равенством  $Dt_0 = \text{const}$  во всей области исследуемых температур.

Сделана оценка верхней границы коэффициента растворимости газообразного мода в монокристалле  $\text{PcZn}$  при  $T = 150-200^\circ\text{C}$ . Первоначальный «примесный» сигнал в  $5 \cdot 10^{16} \frac{\text{спин}}{\text{см}^2}$  не увеличивался при напуске на  $\text{PcZn}$  паров мода в течение нескольких часов при  $T = 150-200^\circ\text{C}$  и давлении паров мода над кристаллами до 500 мм рт. ст. Учитывая большие коэффициенты диффузии при этих температурах, заключено, что  $c_0$  — концентрация проникших в поверхностный слой монокристалла  $\text{PcZn}$  молекул  $J_2$ , намного меньше, чем  $5 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{см}^2}$ . Предполагая, что имеет место закон Генри, т. е.  $c_0 = Kr$ , где  $p$  — давление газа, а  $K$  — постоянная Генри (коэффициент растворимости), можно оценить, что  $K = \frac{c_0}{p} \ll \frac{5 \cdot 10^{16}}{500} = 10^{14} / \text{см}^3 \text{мм рт. ст.}^{-1}$ .

В заключение авторы выражают благодарность Л. А. Блюменфельду за обсуждение работы.

Институт физических исследований  
Академии наук Армянской ССР

Է. Ա. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՄՈՒԵԼՅԱՆ, Է. Գ. ՇԱՌՈՅԱՆ

### Մոլեկուլյար յոդի դիֆուզիան ցինկի ֆտալոցիանիների միարյուրեղներում

Ուսումնասիրվել է գազերի դիֆուզիան օրգանական մոլեկուլյար միարյուրեղներում, մասնավորապես մոլեկուլյար յոդի և ցինկի ֆտալոցիանիների դեպքում: Նկարագրված է ֆտալոցիանիների միարյուրեղների աճեցման նոր մեթոդ, որի օգնությամբ ստացվել են 1—1,5 սմ երկարությամբ ֆտալոցիանիների բյուրեղներ: Ռենտգենաստրուկտուր անալիզի օգնությամբ որոշվել են  $\text{PcZn}$  միարյուրեղի  $\beta$ -ձևի ցանցի հաստատունները՝  $a = 19,49 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,73 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,55 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120,4 \pm 0,2^\circ$ : ԷՊՌ մեթոդով հայտնաբերվել են սյայմանները, որոնց առկայության դեպքում յոդի մոլեկուլները կարող են ներթափանցել ֆտալոցիանիների միարյուրեղների մեջ: Հայտնաբերվել է, որ էՊՌ ազդանշանն առաջանում է կամ  $J_2$  հեղուկ ֆազայի առկայության դեպքում  $\text{PcZn}$  միարյուրեղի մակերևույթի վրա յոդի հալման կետից ( $113^\circ\text{C}$ ) բարձր ջերմաստիճաններում, կամ յոդի մանրա-

բյուրեղ ֆազայի և միարյուրեղի ընդարձակ կոնտակտի դեպքում, երբ  $80 \leq T < 113^\circ \text{C}$  է: Այն նմուշները, որոնցում  $\text{J}_2$  և  $\text{PCZn}$  մոլեկուլների հարաբերակցությունը մոտ է 1:1, սենյակային ջերմաստիճանում ունեն մաքսիմալ ինտեն-

սիվություն՝  $\sim 8 \cdot 10^{19} \frac{\text{սպին}}{\text{գ}}$ .

էՊՌ ազդանշանի կուտակման կինետիկ կորերից  $125 \leq T < 155^\circ$  դեպքում որոշվել են դիֆուզիայի գործակիցները տվյալ ջերմաստիճանային տիրույթում, որոնք կարելի է նկարագրել  $D = 5 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{24000}{T}\right) \frac{\text{սմ}^2}{\text{վայրկ}}$  արաահայտությամբ:

Կատարվել է գազային յոդի լուծելիության գործակցի վերին սահմանի գնահատումը միարյուրեղներում  $T$ -ն  $150-200^\circ$  ջերմաստիճանային ինտերվալում և երբ յոդի գոլորշիների ճնշումը բյուրեղների վրա հասնում է 500 մմ սնդ. սյան՝  $K \ll 10^{14} (\text{սմ}^3 \text{ մմ սնդ. ս.})^{-1}$ :

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

<sup>1</sup> Э. Г. Шароян, Н. Н. Тухомирова, Л. А. Блюменфельд, Ж. струк. химии, 6, 843 (1965). <sup>2</sup> P. A. Barret, C. E. Dent, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1719 (1936). <sup>3</sup> С. Hamann, Physica status solidi, 20, 481 (1967). <sup>4</sup> J. M. Robertson, J. Chem. Soc. 615-21 (1935). <sup>5</sup> Э. Г. Шароян, Н. Н. Тухомирова, Л. А. Блюменфельд, Ж. струк. химии, т. 5, 697 (1964). <sup>6</sup> J. M. Assour, S. E. Harrison, J. Phys. Chem. 68, 873, (1964). <sup>7</sup> Э. Г. Шароян, Ю. Н. Дубров, Н. Н. Тухомирова, Л. А. Блюменфельд, Ж. теор. и exper. химии, т. 1, 519 (1965). <sup>8</sup> А. А. Самуэляк, Дипломная работа, ИФИ, Ереван, 1970. <sup>9</sup> К. Роджерс, Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, гл. 4, изд. «Мир», 1968.