

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ФОТОКОНДЕНСАЦИИ АНТРАЦЕНА

И.Л. Аптекарь, А.Е. Галашин

Получены экспериментальные данные о положении границ фазовых равновесий кристаллов антрацена и диантрацена с расплазом и друг с другом в зависимости от интенсивности облучения ультрафиолетовым светом. На основе представлений о псевдобинарной системе мономер-димер рассчитаны фазовые границы.

Об образовании из исходно ненасыщенных паров антрацена под действием света ( $\lambda = 365$  нм) кристаллов фотомодификации (ФМ) и капель жидкости сообщалось в [1]. Однако, природа фотоконденсата оставалась неясной. Проведенный нами рентгеноструктурный анализ монокристалла ФМ, выращенного из пара при 520К и охлажденного в пучке света интенсивностью  $I = 10^{18}$  фотон/см<sup>2</sup>·сек, позволил установить, что этот кристалл имеет обычную для диантрацена орторомбическую решетку. Оптические исследования подтвердили, что он действительно состоит из молекул димера антрацена. Эти данные свидетельствуют о том, что фотохимическая реакция мономер-димер является атрибутом индуцированных светом фазовых превращений в антраcene. Подобное изменение элементарных составляющих сопровождается целый ряд фазовых превращений, таких как изоморфное превращение в церии ( $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ ), конденсация ртути (атом  $\rightarrow$  электрон - ион) и т. д. Антрацен является весьма удобной модельной системой для исследования взаимосвязи фазовых превращений с процессами изменения элементарных составляющих.

В данной работе исследовались превращения, протекающие под влиянием света в конденсированных фазах.

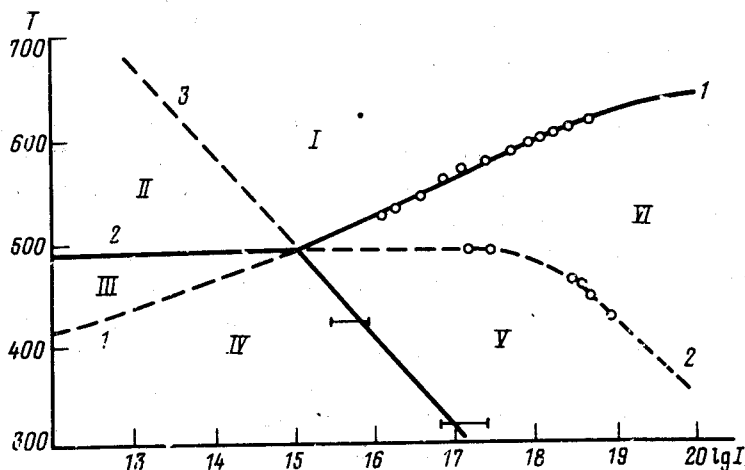
Установлено, что уже известный ранее [2] процесс перекристаллизации антрацена (А) в диантрацен (Д) начинается с некоторой пороговой интенсивности  $I_{\text{п}} = I_{\text{п}}(T)$ .

В [1] обнаружено плавление антрацена, сопровождающееся выпадением кристаллов ФМ при  $T = 413\text{К}$  и  $I \approx 10^{19}$  фотон/см<sup>2</sup>·сек. Зависимость температуры такого плавления ( $T_{\text{А}}^{\text{пл}}$ ) от  $I$ , исследованная нами методом термомикроанализа в атмосфере аргона, представлена на рисунке. Там же приведена зависимость от  $I$  температуры плавления ФМ ( $T_{\text{Д}}^{\text{пл}}$ ). Эти температуры совпадают с температурами тройного равновесия пар - жидкость - кристалл и определялись тем же методом, что и в [1].

Полученные результаты можно описать количественно на основе теории растворов<sup>1)</sup>. Зарегистрированный нами обратимый рост экстинкции тонких слоев расплава и ФМ в полосах поглощения антрацена ( $\lambda =$

<sup>1)</sup>Такая постановка вопроса при интерпретации экспериментальных результатов возникла при их обсуждении на семинаре проф. В.Л. Броуде в ИФТТ АН СССР (Черноголовка).

$= 405 \text{ нм}$  и  $\lambda = 365 \text{ нм}$ ) указывает на наличие смещения молекул мономера и димера в жидкости и в ФМ. При извлечении кристаллов ФМ из возбуждающего пучка света с последующим резким охлаждением происходит, по-видимому, практически полная мономеризация димеров в "сэндвичевые" пары, имеющие при  $T = 77\text{К}$  интенсивные полосы эксимерной люминесценции с  $\lambda_M = 475\text{нм}$  и  $\lambda_M = 580 \text{ нм}^1$ ). При этом, хотя кристаллы ФМ растрескиваются, их структура остается весьма близкой к кристаллической структуре диантрацена.



Зависимость температур фазовых равновесий в системе антрацен-диантрацен от интенсивности излучения. Линии равновесия: 1 — (Ж — Д), 2 — (Ж — А), 3 — (А — Д). Устойчивость фаз в областях I — VI характеризуется следующей последовательностью: I — АДЖ, II — ДАЖ, III — ДЖА, IV — ЖДА, V — ЖАД, VI — АЖД (устойчивость растет слева направо). о и  $\leftarrow$  — экспериментальные данные

Концентрация возбужденных светом молекул антрацена ( $C_{A^*}$ ) можно описать обычным соотношением:  $C_{A^*} = K_I I C_A$ . Закон действующих масс для реакции  $A + A^* = D$  приводит к

$$C_D = K_2 C_A C_{A^*} \exp(u/RT) = B_0 \exp(u/RT) I C_A^2 = B I C_A^2. \quad (1)$$

Учитывая, что  $C_A + C_{A^*} + C_D = 1$  и что, как показывает оценка,  $C_{A^*} \sim 10^{-5}$  при максимальной  $I$ , имеем:

$$C_A = 1 - C_D = \frac{1}{2BI} + \sqrt{\left(\frac{1}{2BI}\right)^2 + \frac{1}{BI}}. \quad (2)$$

<sup>1)</sup> Подобное излучение "сэндвичевых" пар исследовано в [3].

При близких к фазовому равновесию Ж — Д условиях ( $T = 550\text{K}$ ,  $I = 10^{18}$  фотон/см<sup>2</sup>·сек) концентрация  $C_{\text{Д}}$  димеров в расплаве оценивается равной  $\sim 0,01$ , а в ФМ —  $\sim 0,997$ . Учитывая достаточно полную димеризацию кристаллов ФМ мы пренебрегаем растворимостью мономеров в нем. Как показывает эксперимент, растворимость димеров в А не наблюдается. Таким образом, можно ограничиться рассмотрением равновесия жидкого раствора с чистыми кристаллами антрацена и диантрацена, которое описывается уравнениями:

$$\Delta E_{\text{А}} = E_{\text{А}}^{\text{Ж}} - E_{\text{А}}^{\text{КР}} = T_{\text{А}}^{\circ} \Delta S_{\text{А}} + RT \ln C_{\text{А}}(I, T), \quad (3a)$$

$$\Delta E_{\text{Д}} = E_{\text{Д}}^{\text{Ж}} - E_{\text{Д}}^{\text{КР}} = T_{\text{Д}}^{\circ} \Delta S_{\text{Д}} + RT \ln C_{\text{Д}}(I, T). \quad (3б)$$

Здесь  $E$  — энергия,  $T_{\text{А}}^{\circ}$  и  $T_{\text{Д}}^{\circ}$  — температуры плавления чистых антрацена и диантрацена. Энтропии плавления  $\Delta S_{\text{А}}$  и  $\Delta S_{\text{Д}}$  приняты для простоты не зависящими от  $T$  и  $I$ . Использование уравнений (3a) и (3б), соответствующих идеальному раствору, оправдывается тем, что в исследованном диапазоне  $I$  концентрация димеров в жидкости мала. В (3) концентрации  $C_{\text{А}}$  и  $C_{\text{Д}}$  определяются соотношениями (1) и (2), которые вытекают из условия минимума свободной энергии по концентрации. Поэтому (3), как легко показать, эквивалентны равенству свободных энергий жидкой и твердых фаз.

Исходя из условия наилучшего описания экспериментальной зависимости  $T_{\text{А}}^{\text{пл}}(I)$  соотношением (3a), с помощью специальной программы на ЭВМ, были найдены эффективные кинетический коэффициент  $V_0 = (7,3 \pm 3) 10^{-22}$  см<sup>2</sup>·сек/фотон и энергия активации  $u = 5,4 \pm 2$  ккал/моль. Для  $T_{\text{А}}^{\circ}$  и  $\Delta S_{\text{А}}$  брались значения 490K и 14 кал/моль·град соответственно.  $V_0$  и  $u$ , оцененные из литературных данных, имеют тот же порядок величины.

Используя эти данные и экспериментальную зависимость  $T_{\text{Д}}^{\text{пл}}(I)$  из соотношения (3б) были оценены по той же программе на ЭВМ значения  $T_{\text{Д}}^{\circ} = 650 \pm 5\text{K}$  и  $\Delta S_{\text{Д}} = 50 \pm 5$  кал/моль·град. С помощью соотношений (2) и (3) были построены зависимости от  $\lg I$  температур фазовых равновесий А — Ж и Д — Ж. Линия 3 на рисунке проведена ориентировочно в виде прямой.

Кривые 1, 2 и 3 делят ( $T - \lg I$ ) — диаграмму на 6 однофазных областей с различной относительной устойчивостью фаз. Рисунок объясняет наблюдаемое на опыте наличие порога для перехода А → Д последовательность переходов А → Ж → Д в области VI, а также тот факт, что освещение сильно переохлажденного расплава антрацена (область V) вызывает вначале кристаллизацию его [4] в обычную моноклинную модификацию антрацена, которая затем постепенно переходит в диантрацен.

1) При  $T_{\text{Д}}^{\circ}$  диантрацен плавится в жидкость, состоящую полностью из димеров.

Неустойчивость кристаллов диантрацена связана с неустойчивостью молекул димера. При стабилизации этих молекул облучением энергии Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между ними достаточно для стабилизации кристалла диантрацена.

Результаты, полученные на модельной системе антрацен-диантрацен могут быть полезны при решении такой задачи, как получение металлического водорода. Неустойчивость металлических кристалла и жидкости водорода обусловлена большой энергетической выгодой ассоциации образующих их составляющих (электронов и протонов) в молекулы  $H_2$ . Если такую ассоциацию предотвратить каким-либо внешним воздействием, например, облучением, то энергии металлической связи должно хватить для стабилизации металлического водорода.

Ценные обсуждения с В.Л.Броде и его активный интерес способствовали выполнению этой работы. Считаю своим приятным долгом выразить благодарность Е.А.Галашину за плодотворную дискуссию и Э.И.Рашба за ряд критических замечаний по статье.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
16 августа 1978 г.

### Литература

- [1] А.Е.Галашин, Е.А.Галашин. ДАН СССР, 225, 345, 1975.
  - [2] M.M. Julian. Acta Cryst. A29, 116, 1973.
  - [3] J. Fergusson. A.W.-H. Mau. Mol. Phys., 27, 377, 1974.
  - [4] Е.А.Галашин. Вестник МГУ, Химия, №2, 28, 1969.
-