

## КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА ИЗОСТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ФОТОМОДИФИКАЦИИ АНТРАЦЕНА

*И.Л.Аптекарь, А.Е.Галашин*

При определенных температурах и интенсивностях УФ-излучения в кристалле фотомодификации антрацена (диантрацена) обнаружено изоструктурное фазовое превращение (ИФП). Из экспериментальных данных рассчитаны линия ИФП, оканчивающаяся в критической точке и координаты этой точки ( $T_k = 620 \pm 20$  К,  $I_k = 70^{19,5 \pm 0,3}$  фотон/см<sup>2</sup> · с).

Изоструктурные фазовые превращения в твердом состоянии весьма редки и к настоящему времени обнаружены только у церия, сульфида самария и их сплавов<sup>1</sup>. Эти вещества представляют собой псевдобинарные растворы РЗМ ионов разной валентности. Концентрация Хпсевдобинарных растворов является не внешним, задаваемым параметром, как у обычных растворов, а внутренним, соответствующим минимуму термодинамического потенциала. Поэтому они ведут себя как однокомпонентные системы и претерпевают не расслоение на фазы разного состава, а ИФП. Линия равновесия двух кристаллических изоморфных фаз на  $P$ - $T$  диаграмме заканчивается в критической точке<sup>2</sup>.

В кристалле фотомодификации антрацена, стабилизированном УФ-полем, устанавливается стационарная концентрация  $X$  сэндвичевых пар молекул антрацена  $A \cdot A$ , которые представляют собой пару молекул, расположенных параллельно одна над другой. При всех  $X$  вплоть до  $X \cong 1$  решетка ФМА сохраняет кристаллографический тип диантрацена, т.е. орторомбическую сингонию и пространственную группу  $P_{bca}$ . Без видимых изменений решетки молекулы диантрацена (димеры)  $A_2$  распадаются на пары  $A \cdot A$ , а после поглощения фотона последние вновь димеризуются — между двумя молекулами в  $A \cdot A$  образуются химические связи<sup>3</sup>. Димер  $A_2$  по форме и размерам близок к  $A \cdot A$ , но его объем на  $\sim 2,7\%$  меньше. Превращения  $A_2 \rightleftharpoons A \cdot A$  в ФМА подобны превращениям  $Sm^{2+} \rightleftharpoons Sm^{3+}$  в кристаллах  $SmS$ , что позволяет ожидать аналогичные изоструктурные фазовые переходы у этих различных по своей природе соединений.

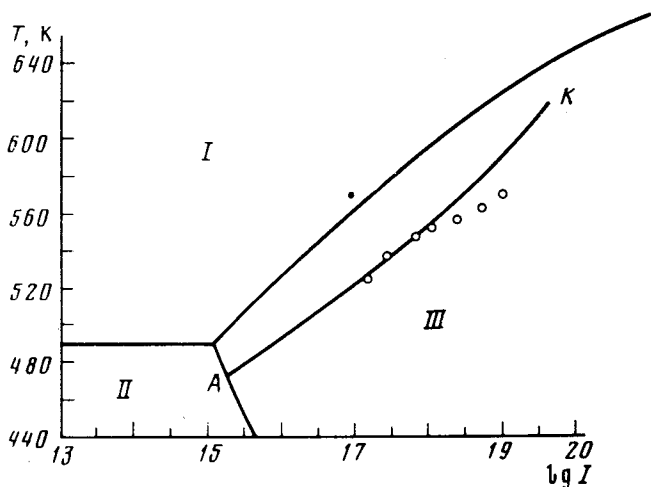


Рис.1. Фазовая  $T - \lg I$  диаграмма антрацена: I — жидкость, II — кристалл антрацена, III — кристалл ФМА; АК — линия ИФП, точками обозначены температуры разрушения кристаллов

Псевдобинарные растворы, образующиеся под действием света, соответствуют не равновесным, а стационарным состояниям. Тем не менее, их фазовые переходы (фотоконденсация и фотокристаллизация<sup>3,4</sup>, фотостимулированное понижение температуры плавления молекулярных кристаллов<sup>5</sup>) феноменологически неотличимы от обычных фазовых превращений. Аналогичной ситуации следует ожидать и для фотофазовых переходов в твердом состоянии. Действительно, при нагревании кристаллов ФМА в условиях  $I = \text{const}$  наблюдается их разрушение, протекающее одновременно по всему объему при воспроизводимой с точностью до 2 К температуре, сходное с взрывообразным распылением монокристаллов; которое сопровождается ИФП в соединениях на основе  $SmS$ <sup>1</sup>. Зависимость температуры такого разрушения от интенсивности света для ФМА представлена на рис.1. Регистрация распада, т.е. ИФП, проводилась визуально с помощью установки, описанной в<sup>4</sup>.

Для подтверждения факта протекания ИФП в кристаллах ФМА и нахождения положения критической точки необходимо знание зависимости  $X(T, I)$ . Анализ совокупности экспериментальных данных можно провести в рамках модели псевдобинарных растворов<sup>2,3</sup>.

Состав кристалла ФМА находили путем измерения оптической плотности его на длине волны 337 нм (свет с  $\lambda > 300$  нм не поглощается димерами) в вакуированной кювете с толщиной зазора  $\sim 1$  мкм из оптического кварца. Зондирование проводилось лазерным пучком света ( $\lambda = 337$  нм,  $\nu_{\text{имп}} = 10$  Гц,  $\tau_{\text{имп}} = 10$  нс,  $N_{\text{имп}} = 10^7 - 10^8$  фотон/импульс), который фокусировался в центре кристалла до  $\phi 0,3$  мм. Кристалл стабилизировался излучением точечной ртутной лампы ( $\lambda = 365$  нм). Полученные зависимости оптической плотности  $D(T)$  при различных  $I$  и кинетические кривые накопления  $A \cdot A$  при ИФП в темновых условиях представлены на рис.2 и рис.3.

Условием стационарного состояния кристаллов ФМА является равенство скоростей фотополимеризации пар  $A \cdot A$ .

$$v_p = \frac{dX}{dt} \Big|_{I=0} = (1-X) A_p \exp \left[ - \left( U_p^0 + K_p^1 X + K_p^2 X^2 \right) / T \right] \quad (1)$$

и распада димеров  $A_2$

$$v_d = I X A_d \exp \left[ - \left( U_d^0 + K_d^1 X + K_d^2 X^2 \right) / T \right]. \quad (2)$$

Из этого условия получено уравнение состояния ФМА в УФ-поле:

$$(1-X) / X = I \left( A_d / A_p \right) \exp \left\{ \left[ U_p^0 - U_d^0 + (k_p^1 - k_d^1) X + (k_p^2 - k_d^2) X^2 \right] / T \right\} \quad (3)$$

Поскольку в опытах измерялись оптические плотности, а  $X = D / D_0$ , где  $D_0$  — оптическая плотность кристалла, состоящего только из  $A \cdot A$ , обработка результатов проводилась по уравнениям (1) — (3), содержащим  $D$ .

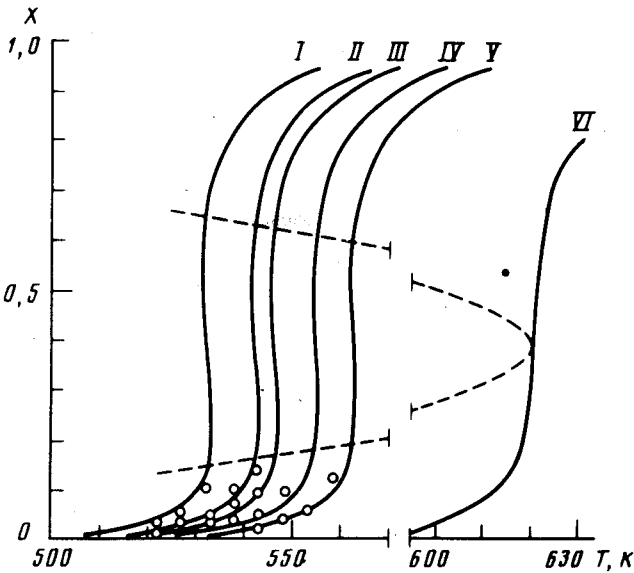


Рис. 2

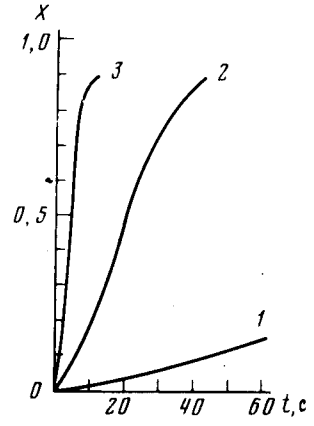


Рис. 3

Рис. 2. Расчетные зависимости стационарных концентраций сэндвичевых пар молекул антрацена в кристалле ФМА от температуры: I —  $I = 1,4 \cdot 10^{17}$ , II —  $I = 2,7 \cdot 10^{17}$ , III —  $I = 3,6 \cdot 10^{17}$ , IV —  $I = 6,2 \cdot 10^{17}$ , V —  $I = 10^{18}$ , VI —  $I = 4 \cdot 10^{19}$  фотонов /  $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ; точки — экспериментальные значения

Рис. 3. Кинетика распада димеров антрацена в кристалле ФМА после выключения стабилизирующего УФ-излучения: 1 —  $T = 503$  К, 2 —  $T = 523$  К, 3 —  $T = 543$  К; экспериментальные и расчетные кривые практически совпадают

Значения коэффициентов, входящих в уравнение состояния (3), определялись из условия наилучшего описания совокупности экспериментальных данных (см. таблицу). Обнаруженная зависимость энергии активации процессов распада димеров и их образования в кристалле ФМА доказывает возможность протекания ИФП. При  $T < T_k$  уравнение (3) имеет три корня, два из которых соответствуют устойчивым в УФ-поле изоморфным фазам с различным составом, а при  $T > T_k$  — один. Следовательно, в закритической области при изменении вне-

лих факторов ( $T$  и  $I$ ) состав ФМА может изменяться непрерывно, тогда как при  $T < T_k$  наблюдается ИФП. ( см.рис. 2). Применяя построение Максвелла к уравнению состояния (3), получили линию ИФП ( рис.1), заканчивающуюся в точке  $T_k = 620 \pm 20$  К,  $I_k = 10^{19}$ ,  $s \pm 0,3$  фотон /  $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ . Точки на рис.1, соответствующие разрушению кристаллов ФМА, регистрирующемуся визуально, близки к расчетной границе ИФП. Отклонение их в сторону низких  $T$  можно отнести за счет кратковременных спадов  $I$  из-за нестабильности дуги ртутной лампы, которые приводят, вследствие высоких  $\nu_p$  при повышенных  $T$ , к преждевременному ( по отношению к среднему значению  $I$  ) растрескиванию кристаллов.

### Значения коэффициентов в уравнении состояния ФМА <sup>1)</sup>

$A_p / A_d$ $\text{см}^2 \cdot \text{с} / \text{фотон}$	$U_p^0, \text{К}$	$k_p^1, \text{К}$	$k_p^2, \text{К}$	$U_d^0, \text{К}$	$k_d^1, \text{К}$	$k_d^2, \text{К}$
$1,5 \cdot 10^{23}$	$2,4 \cdot 10^4$	$-2,6 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$	$-2 \cdot 10^3$

Непосредственно наблюдать поведение кристаллов около критической точки и в закритической области не удалось в связи с большими экспериментальными трудностями. Тем не менее, все наблюдавшиеся особенности поведения ФМА в светлом поле, а также проведенный анализ свидетельствуют о наличии критической точки ИФП кристаллов ФМА на  $T$ - $I$ -диаграмме состояний и, соответственно, критической линии этого превращения на  $P$ - $T$ - $I$ -диаграмме состояний антрацена.

### Литература

1. Смирнов И.А. Оскоцкий В.С. УФН 1978, 124, 241.
2. Аптекарь И.Л., Понятовский Е.Г. Доклады АН СССР, 1967, 173, 851.
3. Аптекарь И.Л., Галашин А.Е. Письма в ЖЭТФ, 1978, 28, 421.
4. Галашин А.Е., Галашин Е.А. Доклады АН СССР, 1975, 225, 345-
5. Аптекарь И.Л., Галашин А.Е., Галашин Е.А., Яковлев В.Б. Химия высоких энергий, 1979, 13, 453.