

K7

Bernard MARCINIAK

Instytut Chemii i Ochrony Środowiska

Akademia im. J. Długosza, Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15

Morfologia a struktura i warunki wzrostu kryształów antracenu

Wprowadzenie

Bardzo interesujące wysokopolowe ruchliwości i inne właściwości elektroniczne, które zaobserwowano ostatnio [1] w przypadku kryształów niektórych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) podtrzymują ponadpięćdziesięcioletnie już zainteresowanie tą jedną z najbardziej intensywnie badanych klas organicznych materiałów molekularnych.

Biorąc pod uwagę fakt, że decydujące o powyższych właściwościach procesy transportu nośników ładunku i migracji ekscytonów wykazują w przypadku tej klasy materiałów nie tylko na ogół silną anizotropię, ale są również bardzo wrażliwe na wszelkie defekty obecne w tworzonych przez nie kryształach, podjęliśmy szerzej zakrojone badania poświęcone oczyszczaniu oraz wzrostowi możliwie czystych i doskonałych strukturalnie kryształów WWA z fazy gazowej i z roztworów na bazie ich spontanicznego zarodkowania w warunkach umożliwiających swobodny rozwój naturalnych, płaskich ścian kryształu [2-5].

Głównym celem tej pracy było określenie wpływu rozpuszczalnika na pokrój i morfologię kryształów traktowanego powszechnie jako modelowy materiał fotoprzewodzący antracenu, które to kryształy były otrzymane z roztworów w kilku różnych, specjalnie dobranych rozpuszczalnikach organicznych o różnej polarności. Ponadto, bazując na porównaniu kryształów metastabilnej ($P2_1/n$) i stabilnej ($P2_1/a$) odmiany tego związku otrzymanych metodą sublimacji płytkowej, podjąłem próbę wyjaśnienia bardzo dużych różnic obserwowanych w ich morfologiach wzrostowych.

Część doświadczalna

Badane w tej pracy kryształy były otrzymane ze starannie oczyszczonego antracenu pochodzenia koksochemicznego (Naftochem, cz.d.a.). W celu usunię-

cia brunatnych zanieczyszczeń smołowych oraz głównego zanieczyszczenia tego materiału, jakim był wykryty w nim karbazol, materiał ten był krystalizowany z benzenu, a następnie z silnie polarnego dimetylosulfotlenku (DMSO). Po wypłukaniu resztek DMSO w strumieniu gorącej wody był on oczyszczany chromatograficznie na kolumnie wypełnionej tlenkiem glinu (Merck, aktywność I) z zastosowaniem niepolarnego n-heksanu jako eluenta oraz sublimowany pod próżnią. Oczyszczony w ten sposób antracen był poddawany dwuetapowej krystalizacji strefowej, która polegała na przejściu stu jednocentymetrowych stref stopionych z szybkością 1 cm/h w pierwszym oraz stu dalszych przejściach tych stref z szybkością 0.5 cm/h w drugim etapie tego procesu. Przeprowadzone metodą chromatografii gazowej (chromatograf gazowy HP6890 GC system z detektorem FID) analizy materiału zgromadzonego z górnych i środkowych części prętów po drugim etapie oczyszczania strefowego wykazały, że zawiera on nie więcej niż 10^{-2} % mas. zanieczyszczeń [3, 4].

Wzrost kryształów tak oczyszczonego antracenu był prowadzony na bazie ich spontanicznego zarodkowania przy użyciu sublimacji płytkowej [3] oraz dwóch technik roztworowych opartych, odpowiednio, na powolnym ochładzaniu roztworów tego związku w chloroformie (CHCl_3), trichloroetylenie (C_2HCl_3), 1,2-dichloroetanie (1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) i 1,1-dichloroetanie (1,1- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) i powolnym odparowaniu rozpuszczalników z jego roztworów w dimetyloformamidzie (DMF) i toluenie. Rozpuszczalność antracenu była wyznaczona metodą syntetyczno-dynamiczną [2].

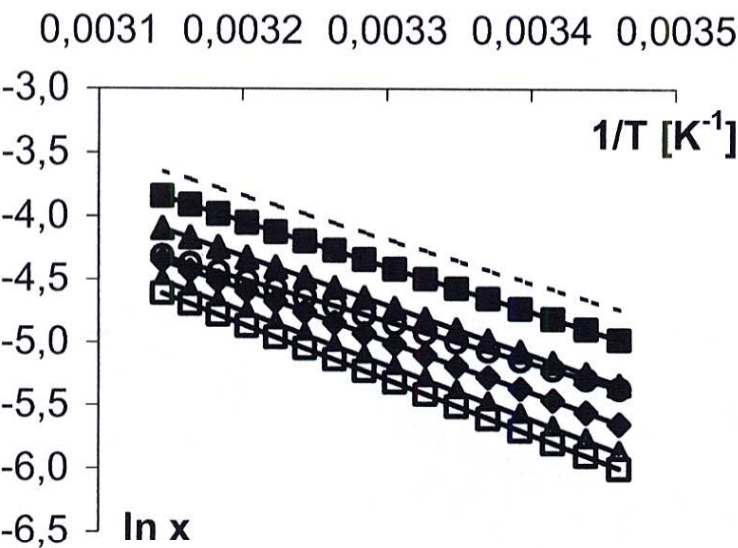
Morfologie wzrostowe wszystkich otrzymanych kryształów były określane na podstawie pomiarów współrzędnych biegunowych ich ścian (goniometr refleksyjny ZRG-3) oraz w oparciu o ich orientację krystalograficzną wyznaczoną metodą dyfraktometryczną (dyfraktometr proszkowy HZG-4 wyposażony w komputer rejestrujący profile refleksów; promieniowanie CuK_α).

Z uwagi na przewidzianą teoretycznie przez Craiga i in. [6] możliwość istnienia kilku odmian polimorficznych antracenu, spośród których Ramdas i in. [7] potwierdzili istnienie trójskośnej odmiany tego związku ($\text{P}\bar{1}$), a także fakt otrzymania przez nas [3, 4] kryształów jego jednoskośnej odmiany ($\text{P}2_1/\text{n}$), przeprowadzone przy użyciu tej ostatniej metody badania rentgenograficzne obejmowały również konieczne w tej sytuacji potwierdzenie struktur kryształów otrzymanych z roztworów.

Wyniki badań i ich dyskusja

Zmierzone rozpuszczalności antracenu są przedstawione na rys. 1 w postaci zależności $\ln x$ vs $1/T$ (x jest wyrażone w ułamkach molowych, a T w K). Zamieszczona na tym rysunku linia przerywana odpowiada rozpuszczalności idealnej antracenu obliczonej na podstawie temperatury topnienia (T_m) i entalpii topnienia tego związku (ΔH_m). Wartości stałych A i B wynikające z najlepszego

dopasowania linii opisanych równaniem rozpuszczalności w postaci ogólnej $\ln x = A - B/T$ do danych eksperymentalnych oraz obliczone metodą najmniejszych kwadratów odchylenia standardowe δ są zestawione w tabeli 1. Ponieważ wartości współczynników aktywności (γ) obliczone z klasycznego równania rozpuszczalności ciał stałych w cieczach (poz. 14 w [2]), oraz wartości entalpii mieszania (ΔH^M) ($\Delta H^M = \Delta H_s - \Delta H_m$, gdzie ΔH_s oznacza entalpię rozpuszczania wyznaczoną z równania podanego w pracy Jettena i in. (poz. 15 w [2]) spełniają warunki, że $\gamma > 1$ oraz $\Delta H^M > 0$ (tabela 2), dlatego też zgodnie z klasyfikacją roztworów nieelektrolitów zawartą w pracy Hildebranda (poz. 17 w [2]), wszystkie badane roztwory można potraktować jako regularne z dodatnimi odchyleniami od rozpuszczalności idealnej antracenu.



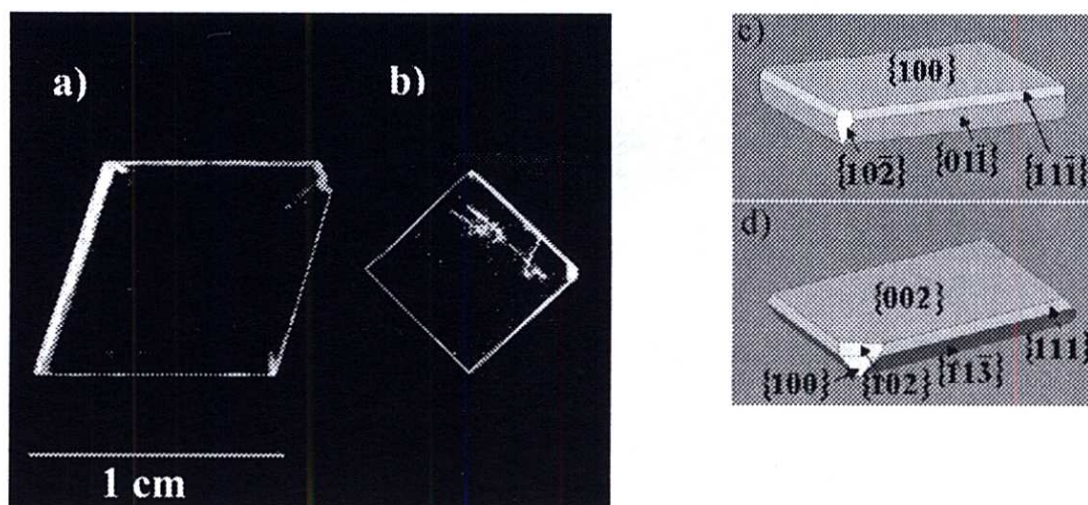
Rys. 1. Rozpuszczalność antracenu w CHCl₃ (■), C₂HCl₃ (▲), toluenie (○), 1,2-C₂H₄Cl₂ (◆), 1,1-C₂H₄Cl₂ (Δ) i DMF (□) oraz jego rozpuszczalność idealna (linia przerywana)

Tabela 1. Stałe A i B równania rozpuszczalności w postaci ogólnej $\ln x = A - B/T$ oraz odchylenia standardowe δ

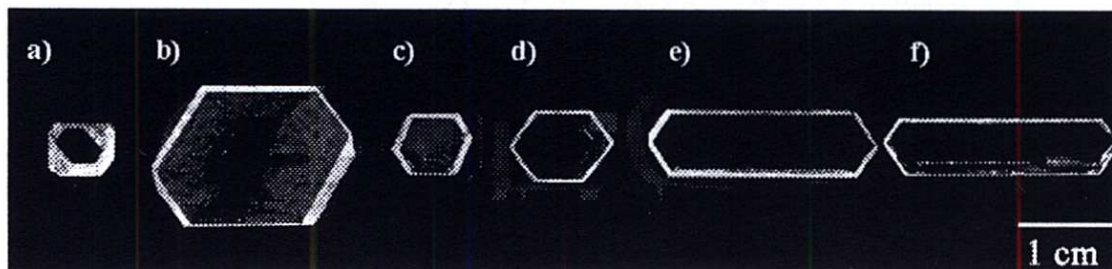
rozpuszczalnik	A	-B	δ
iealna	7.09	3467.52	
CHCl ₃	7.23	3577.70	0.04
C ₂ HCl ₃	8.02	3915.06	0.02
toluen	5.98	3326.20	0.04
1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	8.26	4076.17	0.05
1,1-C ₂ H ₄ Cl ₂	8.73	4279.93	0.02
DMF	8.94	4378.93	0.02

Rysunki 2a i 2b prezentują fotografie kryształu metastabilnej odmiany antracenu o symetrii P2₁/n ($a = 8.553 \text{ \AA}$, $b = 6.021 \text{ \AA}$, $c = 22.333 \text{ \AA}$, $\beta = 124.54^\circ$) oraz kryształu jego stabilnej odmiany o symetrii P2₁/a ($a = 8.562 \text{ \AA}$, $b = 6.038 \text{ \AA}$, $c = 11.282 \text{ \AA}$, $\beta = 124.70^\circ$ [8]), które były otrzymane w jednakowych warunkach wzrostu (ciśnienie, 2.5×10^{-2} mbar; temperatura sublimacji, 93°C ; szybkość wzrostu, około $1.44 \text{ mg} \times 10^{-2} \text{ mg/h}$) metodą sublimacji płytkowej. Morfologie

wzrostowe tych dwóch kryształów, które były wyznaczone na podstawie stałych sieciowych obliczonych w wyniku transformacji podanych powyżej parametrów ich sieci do standardowej grupy przestrzennej $P2_1/c$ (antracen stabilny: $a = 9.458\text{\AA}$, $b = 6.016\text{\AA}$, $c = 8.553\text{\AA}$, $\beta = 103.51^\circ$; antracen metastabilny: $a = 8.553\text{\AA}$, $b = 6.021\text{\AA}$, $c = 18.850\text{\AA}$, $\beta = 102.59^\circ$), prezentują natomiast rysunki 2c i 2d. Pomimo, że kryształy obu tych odmian posiadały porównywalne rozmiary oraz taki sam pokrój tablicowy (rys. 2a i b), to jednak różniły się one całkowicie pod względem kierunków orientacji ich głównych ścian i form $\{hkl\}$ (rys. 2c i d). Dotyczy to również jedynej wspólnej dla obu tych kryształów formy $\{100\}$, której ważność morfologiczna w przypadku kryształów stabilnej odmiany była najwyższa, natomiast w przypadku kryształów odmiany metastabilnej najniższa. Biorąc pod uwagę fakt, że kryształy obu odmian polimorficznych antracenu były otrzymane w takich samych warunkach, tak znaczne różnice w formach $\{hkl\}$ można jedynie przypisać różnicom w strukturach ich sieci krystalicznych.



Rys. 2. Fotografie oraz morfologie kryształów macierzystej (a,c) i metastabilnej (b,d) odmiany antracenu otrzymanych z fazy gazowej (formy $\{hkl\}$ wyznaczone w grupie przestrz. $P2_1/c$)



Rys. 3. Fotografie kryształów stabilnej odmiany antracenu otrzymane z roztworów w toluenie (a), CHCl_3 (b), C_2HCl_3 (c), $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (d), $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (e) i DMF (f)

W grupie przestrzennej $P2_1/a$ krystalizowały także wszystkie kryształy antracenu otrzymane z roztworów (rys. 3), których warunki wzrostu są zestawione w tabeli 2. Świadczył o tym niezbiecie fakt wysokiej zgodności pomiędzy dyfrak-

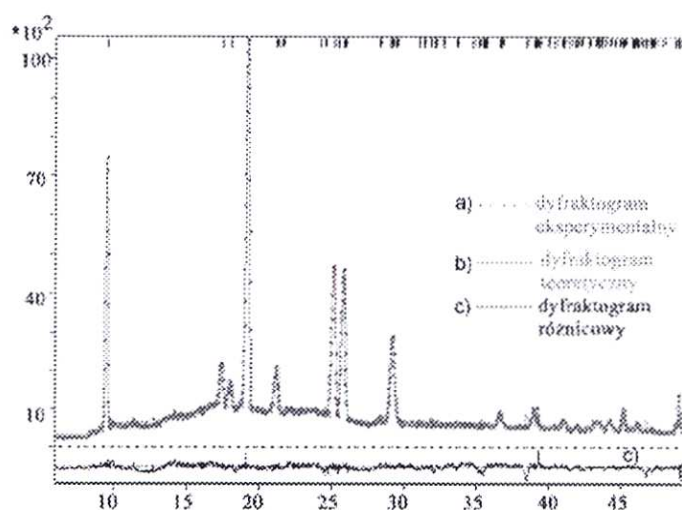
Tabela 2. Momenty dipolowe rozpuszczalników (μ), temperatury wzrostu (T_w), obliczone w tych temperaturach wartości współczynników aktywności (γ) i entalpii mieszania (ΔH^M) oraz morfologia wzrostowa otrzymanych kryształów antracenu

Rozpuszczalnik	μ [D]	T_w [K]	γ	ΔH^M [kJ/mol]	Pokrój	Wymiary [mm]	Liczba ścian	Formy {hkl} wyznaczone w grupie przestrz. $P2_1/c$ [6]
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Toluen ^{a)}	0.34	295,15	2.0794	2.36	pryzmat.	5x4x3	12	{100}, {10 $\bar{2}$ }, {11 $\bar{1}$ }, {01 $\bar{1}$ }
CHCl ₃ ^{b)}	1.15	304,15	1.3646	1.35	tablic.	20x13x2	8	{100}, {10 $\bar{2}$ }, {11 $\bar{1}$ }
C ₂ HCl ₃ ^{b)}	0.94	300,15	1.9251	2.20	plytk.	8x4x1	8	{100}, {10 $\bar{2}$ }, {11 $\bar{1}$ }
1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ ^{b)}	1.75	302,65	2.5387	2.91	plytk.	10x6x0.8	8	{100}, {10 $\bar{2}$ }, {11 $\bar{1}$ }
1,1-C ₂ H ₄ Cl ₂ ^{b)}	2.05	304,65	3.4194	3.68	plytk.	23x6x0.7	8	{100}, {10 $\bar{2}$ }, {11 $\bar{1}$ }
DMF ^{a)}	3.80	295,15	3.3651	3.54	plytk.	24x5x0.5	8	{100}, {10 $\bar{2}$ }, {11 $\bar{1}$ }

^{a)} metoda odparowania rozpuszczalnika;

^{b)} metoda powolnego ochładzania roztworu z szybkością 0.02 K/min; główne ściany są wyróżnione pogrubioną czcionką

togramami proszkowymi zarejestrowanymi dla próbek tych kryształów oraz dyfraktogramem teoretycznym obliczonym na podstawie danych strukturalnych stabilnej odmiany antracenu o symetrii $P2_1/a$ [8]. Przykładowy dyfraktogram eksperymentalny zarejestrowany dla kryształu antracenu otrzymanego z roztworu w toluenie, dyfraktogram teoretyczny tego związku a także ilustrujący powyższą zgodność dyfraktogram różnicowy są przedstawione na rys. 4.



Rys. 4. Dyfraktogram eksperymentalny (a) sproszkowanej próbki kryształu antracenu otrzymanego z toluenu oraz dyfraktogram teoretyczny (b) i różnicowy (c)

Dane dotyczące pokroju i wymiarów kryształów otrzymanych z roztworów, a także symbole form $\{hkl\}$ obecnych w ich morfologiach wzrostowych wyznaczone w standardowej grupie przestrzennej, są zestawione w kolumnach 6 – 9 tabeli 2.

Analiza danych zawartych w kolumnach 1, 3 i 9 tabeli 2 prowadzi do wniosku, że niezależnie od rozpuszczalnika, a także techniki i temperatury wzrostu, wszystkie kryształy otrzymane z roztworów posiadały dwie główne, wyróżniające się największymi rozmiarami ściany, należące do formy $\{100\}$. Pokrój i wymiary tych kryształów wykazywały natomiast znaczne zróżnicowanie głównie w zależności od rozpuszczalnika i metody wzrostu. Ponadto analizując dane zestawione w kolumnach 4 i 7 tej tabeli można zauważyć, że wymiary kryształów otrzymanych z roztworów w rozpuszczalnikach chlorowcopochodnych metodą powolnego ochładzania (rys. 3b-e) maleją w kierunku $[h00]$ a ich pokrój zmienia się od tablicowego do płytkowego wraz ze wzrostem wartości γ i ΔH^M obliczonych w temperaturach ich wzrostu (T_w). Podobna relacja występuje również w przypadku pryzmatycznych i płytkowych kryształów tego związku otrzymanych metodą powolnego odparowania toluenu i DMF. Kryształy otrzymane z roztworu w praktycznie niepolarnym toluenie (moment dipolowy $\mu = 0.34$ D) wyróżniały się nie tylko pryzmatycznym pokrojem, ale także największą liczbą dobrze wykształconych ścian (kolumna 8 w tabeli 2). Ta największa, wynikająca z obecności dodatkowej formy $\{01\bar{1}\}$ liczba ścian mogła być wynikiem najmniejszej w przypadku tego roztworu różnicy momentów dipolowych substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika, podobnie jak było to obserwowane w pracy Tanaki i Matsuoki [9].

Literatura

1. Karl, N., *Charge-Carrier Mobility in Organic Crystals*, [w:] R. Farchioni, G. Grosso (Ed.), *Organic Electronic Materials Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids*, part II, ch. 8, pp. 283 – 322 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001).
2. Marciniak, B., *J. Cryst. Growth* **236**, 333 (2002).
3. Marciniak, B., Pavlyuk, V. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **373**, 237 (2002).
4. Marciniak, B., Rozycka-Sokolowska, E., Pavlyuk, V. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **383**, 81 (2002)
5. B. Marciniak, *J. Cryst. Growth* **241**, 206 (2002).
6. Craig, D.P., Ogilvie, I.F., Reynolds, P.A., *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II* **72** (1976) 1603.
7. Ramdas, S. i in., *Nature* **284**, 153 (1980).
8. Mason, R., *Acta Crystallogr.* **17**, 547 (1964).
9. Tanaka, J., Matsuoka, M., *J. Cryst. Growth* **99**, 1130 (1990).