

На правах рукописи

Кулишов Артем Андреевич

**ОСОБЕННОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ЛИНЕЙНЫХ  
СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ ИЗ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ  
СЕМЕЙСТВ АЦЕНОВ И ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ**

Специальность 1.3.20 (01.04.18) – «Кристаллография, физика кристаллов»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории процессов кристаллизации Института кристаллографии им. А. В. Шубникова Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

**Научный руководитель:**

**Постников Валерий Анатольевич**

кандидат химических наук, доцент,  
старший научный сотрудник лаборатории  
процессов кристаллизации ФНИЦ  
«Кристаллография и фотоника» РАН

**Официальные оппоненты:**

**Паращук Дмитрий Юрьевич**

доктор физико-математических наук,  
доцент, профессор физического факультета  
МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва

**Манин Алексей Николаевич**

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
лаборатории физической химии  
лекарственных соединений ФГБУН  
Институт химии растворов им. Г. А.  
Крестова РАН (ИХР РАН), г. Иваново

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт физики  
твёрдого тела им. Ю.А. Осипяна РАН  
(ИФТТ РАН), г. Черноголовка

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г. в \_\_ часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.245.01 при Федеральном государственном учреждении ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН

[www.crys.ras.ru/dissertatsionnyjsovet/zashchity-dissertatsij](http://www.crys.ras.ru/dissertatsionnyjsovet/zashchity-dissertatsij)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.245.01  
кандидат физико-математических наук

К. В. Фролов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Среди различных классов органических сопряженных молекул линейные олигомеры представляют большой интерес для органической электроники и фотоники как материалы, на основе которых методами роста из растворов или из пара можно получить масштабные монокристаллы с низким содержанием дефектов и примесей [1,2]. Для всестороннего исследования свойств и разработки на их основе оптоэлектронных устройств с высокими рабочими характеристиками необходимы качественные кристаллы размером порядка 1 см (0.2÷2 см).

Для получения монокристаллов наиболее привлекательными с точки зрения простоты реализации и малой затратности являются методы выращивания из растворов, для которых решающим фактором выступает растворимость олигомера в условиях роста. Однако по мере увеличения количества  $n$  сопряженных звеньев в молекуле растворимость стремительно снижается, что является серьезным препятствием для применения растворных методов выращивания кристаллов. Для получения масштабных монокристаллов плохо растворимых сопряженных олигомеров можно использовать методы выращивания в условиях парового физического транспорта (ПФТ). В сравнении с растворными методами, в условиях ПФТ кристаллы формируются быстрее и с существенно более низким содержанием примесей. При этом паровые методы характеризуются своим набором требований: устойчивость соединения к высокой температуре, необходимый для роста кристаллов уровень давления насыщенных паров и др. В целом, особенности зарождения и роста кристаллов линейных сопряженных олигомеров в зависимости от молекулярного строения и условий ростовой среды в настоящее время еще мало изучены.

В настоящее время для органической электроники синтезирован целый ряд соединений на основе различных семейств линейных сопряженных молекул, состоящих из одного или нескольких видов строительных блоков, связанных между собой жестким или гибким способом. При кристаллизации каждого конкретного соединения проявляются общие и индивидуальные особенности молекулярной системы. Однако влияние формы молекулы и её конформационной гибкости на особенности кристаллизации и способность к формированию масштабных монокристаллов в настоящее время ещё мало изучено. Очевидно, что в основу решения данной проблемы необходимо полагать семейства молекул с наиболее простой симметричной формой.

Для исследования были выбраны две группы линейных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов:

I) ацены – полициклические ароматические углеводороды на основе кратного сопряжения бензольных колец с общим членом ряда  $C_{4n+2}H_{2n+4}$ ;

II) олигофенилены – полициклические ароматические углеводороды на основе кратного сопряжения фенильных групп в *пара*-положении с общим членом ряда  $C_{6n}H_{4n+2}$ .

В отношении молекулярного строения линейные ацены характеризуются наличием жесткой формы с ромбической симметрией  $D_{2h}$ , а олигофенилены – гибкой конформационной структурой, допускающей вращение сопряженных фенильных групп относительно друг друга, при этом только плоская конфигурация олигофениленов имеет симметрию  $D_{2h}$ , а в общем случае молекулы будут иметь более низкую симметрию вплоть до ассиметричного состояния ( $C_1$ ). Роль конформации молекул при кристаллизации для семейства олигофениленов ещё не изучена и по этой причине их выбор как родственной группы для сравнения с жесткими безконформационными аценами представляется обоснованным для анализа взаимосвязи «структура молекулы – рост и структура кристаллов».

В связи с вышеизложенным настоящая работа посвящена разработке и развитию эффективных методов получения кристаллов линейных сопряженных олигомеров на примере аценов и олигофениленов для органической электроники и фотоники, а также выявлению взаимосвязи между молекулярным строением, особенностями роста и структурой кристаллов.

Проведенные по теме диссертационной работы исследования были поддержаны грантами РФФИ:

- 16-02-00931\_a «Новые органические полупроводники на основе линейных олиго-фенилов: рост, структура, свойства»;
- 19-32-90145\_аспиранты «Закономерности роста органических монокристаллов пи-сопряженных линейных олигомеров в условиях парового физического транспорта».

**Цель работы:** Выявление закономерностей влияния молекулярного строения линейных сопряженных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов на рост кристаллов для решения фундаментальных и прикладных задач электроники и фотоники.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи**:

- исследовать термическую стабильность и уточнить параметры фазовых переходов исследуемых веществ;
- определить методы и условия получения монокристаллов;
- уточнить параметры структуры кристаллов;
- исследовать поверхностные свойства растворов и кристаллов;
- проанализировать условия зародышеобразования кристаллов с учетом кристаллического строения и анизотропии поверхностной энергии;

- выявить взаимосвязь между молекулярным строением, особенностями роста и структурой кристаллов.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые для исследуемых высших линейных олигофениленов и аценов определены и отработаны эффективные методы выращивания из растворов и пара плоских монокристаллов сантиметрового масштаба.

2. Впервые для рассматриваемых групп линейных молекул проведено сравнительное исследование зарождения и роста кристаллов в условиях ПФТ в классическом исполнении (градиентное температурное поле) и с двумя температурными зонами. Установлено, что двузонный метод позволяет точнее управлять параметрами роста и значительно превосходит по качеству получаемых кристаллов классический градиентный способ.

3. В ходе исследования особенностей роста кристаллов пентацена в условиях парового физического транспорта были выделены и впервые исследованы методом РСА игольчатые кристаллы сантиметрового масштаба производного пентацена - 5,14-диметилен-5,14-дигидропентацена.

4. Впервые установлено, что при выращивании из пара в приблизительно одинаковых условиях роста морфологическое качество кристаллов линейных аценов выше, чем у кристаллов линейных олигофениленов.

5. Предложен новый термогравиметрический способ определения энтальпии сублимации в процессе роста кристаллов в условиях метода ПФТ. Его состоятельность подтверждена хорошим согласием полученных результатов для нафталина, антрацена и тетрацена с литературными сведениями.

6. Впервые получены экспериментальные значения поверхностной энергии развитой грани (001) выращенных кристаллов исследуемых веществ методом контактного угла смачивания.

7. На основе классической термодинамической теории зародышеобразования с учетом поверхностной энергии граней (100), (010), (110), (001), рассчитанной в приближении метода атомного силового поля OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations), и кристаллического строения впервые определены критические размеры зародышей кристаллов линейных олигофениленов и аценов при образовании из растворов и паровой фазы и определены граничные условия для образования монослойных кристаллических агрегатов.

### **Практическая значимость работы**

1. Развита эффективные методы выращивания кристаллов линейных аценов и олигофениленов из растворов и паровой фазы, позволяющие получать

монокристаллические образцы в масштабе  $\sim 1$  см для фундаментальных и прикладных задач электроники и фотоники.

2. Предложенный новый термогравиметрический метод определения энтальпии сублимации в условиях выращивания кристаллов методом ПФТ путем измерения потери массы навески, температуры в окрестности источника вещества и длительности процесса, за счет своей простоты и доступности может быть применен для изучения процессов кристаллизации новых и малоизученных органических молекул.

3. Полученные условия зародышеобразования кристаллов представляют интерес для развития методов формирования из растворов и паровой фазы ультратонких (в пределе один монослой) монокристаллических пленок органических молекул, обладающих полупроводниковыми свойствами, при разработке оптоэлектронных устройств.

**Личный вклад автора.** Автором собраны и проанализированы литературные данные по теме диссертации. Изучена растворимость соединений. Сконструированы и изготовлены ростовые установки. Проведены ростовые эксперименты и получены монокристаллы. Проведены исследования морфологии кристаллов методами оптической и конфокальной микроскопии, изучены поверхностные свойства растворов и выращенных кристаллов, выполнены структурные исследования на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600. При личном участии автора проведены термоаналитические исследования методами ДСК и ТГА, выполнены монокристалльные рентгенодифракционные эксперименты, проведена обработка и анализ структурных данных с помощью программного пакета Mercury, рассчитана поверхностная энергия и проанализированы условия зародышеобразования кристаллов.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. С помощью методов выращивания из растворов возможно получение монокристаллов линейных аценов ( $n \leq 4$ ) и олигофениленов ( $n \leq 5$ ) сантиметрового масштаба.

2. Методом ПФТ можно получать монокристаллы линейных олигофениленов ( $n \leq 6$ ) сантиметрового масштаба.

3. Для условий роста кристаллов методом ПФТ в квазистационарном приближении для малых температурных интервалов энтальпию сублимации с малой поправкой можно определить по логарифмической зависимости интенсивности потери массы навески от обратной температуры.

4. По характеру осаждения кристаллов из пара в градиентном тепловом поле можно установить ширину области метастабильности пересыщенного

пара относительно равновесного состояния при температуре источника для определения условий роста кристаллов в двузонном тепловом поле.

5. Предложенный двузонный метод роста кристаллов в условиях ПФТ является более эффективным в сравнении с классическим градиентным способом.

6. Бесконформационные молекулы, ацены, при выращивании дают более крупные и морфологически качественные плоские монокристаллы в сравнении с конформационно гибкими олигофениленами.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены в качестве устных и стендовых докладов на международных и российских конференциях: Седьмая (2017) и Восьмая (2019) Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, НИТУ "МИСиС"; 12 ежегодное заседание Научного Совета РАН по физике конденсированного состояния, 29-30 октября 2019, Черноголовка; LII (2018), LIИ (2019) и LIV (2020) школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, С.-Петербург; Девятый международный научный семинар «Современные методы анализа дифракционных данные и актуальные проблемы рентгеновской оптики», 1-11 июля 2020, Москва – С.-Петербург; VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 5-9 октября 2020, г Суздаль; X (2018) и XI (2021) Международные научные конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", Суздаль (2018), Иваново (2021); International conference “Mechanisms and non-linear problems of a nucleation and growth of crystals and thin films” (MGCTF’19), 1-5 July 2019, Saint Petersburg; XII Всероссийская школа – конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения), 7-11 октября 2019, Иваново; Российская научно-техническая конференция с международным участием «Инновационные технологии в электронике и приборостроении («РНТК ФТИ - 2020»)), 16-17 апреля 2020, Москва; Национальная научно-техническая конференция с международным участием «Перспективные материалы и технологии» («ПМТ – 2022»), 11-15 апреля 2022, РТУ МИРЭА, Москва.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 10 статей в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, и тезисы 21 доклада на российских и международных научных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и основных выводов, списка литературы и приложения. Общий объем работы 221 страниц. Диссертация содержит 98

рисунков и 28 таблиц. Список цитируемой литературы включает 263 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложены актуальность проводимых исследований, цель работы, научная новизна, практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту, представлены сведения об апробации результатов работы и публикациях.

**Первая глава** диссертации содержит литературный обзор, в котором рассмотрены основные известные методы выращивания органических кристаллов. Представлены сведения по физико-химическим свойствам: растворимости (рис. 1), параметрам фазовых переходов, энтальпии сублимации, спектрально-люминесцентным и электрическим свойствам линейных аценов и олигофениленов, а также по росту и структуре кристаллов на их основе. Следует отметить, что исследований по росту из растворов кристаллов высших олигофениленов и аценов ( $n \geq 4$ ) в литературе практически нет. Также отсутствуют сведения по выращиванию монокристаллов *пара*-кватерфенила, *пара*-квинкифенила и *пара*-сексифенила сантиметрового масштаба. В отличие от аценов (Пр. гр. для нафталина и антрацена -  $P2_1/a$ , для тетрацена и пентацена -  $P\bar{1}$ ), олигофенилены при комнатной температуре имеют однотипную кристаллическую структуру  $P2_1/a$ , в которой молекулы упакованы однообразно: параметры элементарной ячейки  $a$  и  $b$  для исследуемых веществ имеют близкие значения, а параметр  $c$  удлиняется пропорционально длине молекулы  $l_n$  (рис. 2). При этом для линейных олигофениленов сведений о структуре кристаллов и деталях молекулярного строения при низкой температуре, а также о взаимосвязи между конформацией молекул и низкотемпературными полиморфными переходами немного.

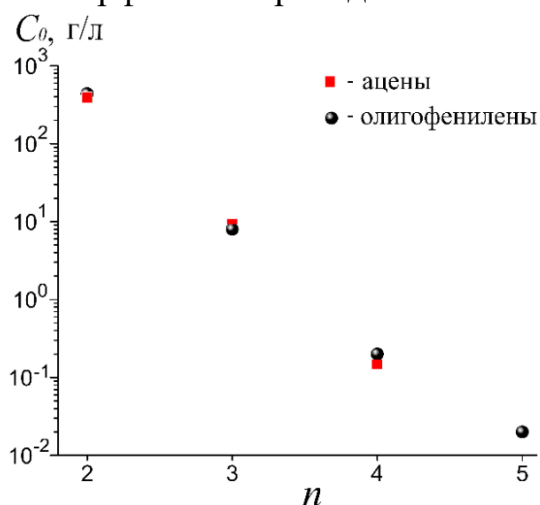


Рисунок 1 - Литературные сведения по растворимости в толуоле при 20°C в зависимости от числа ароматических колец  $n$

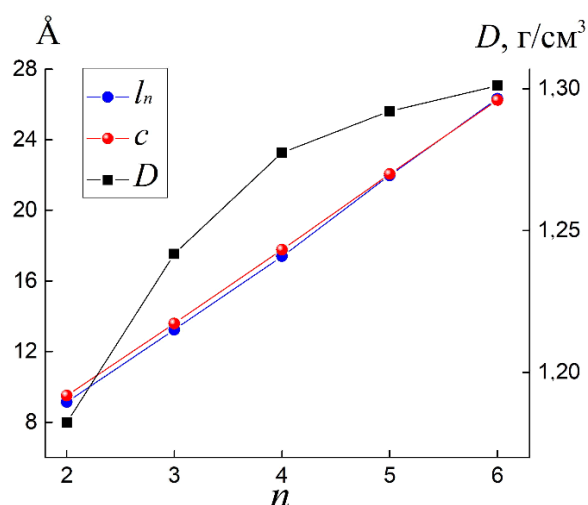


Рисунок 2 - Изменения длины молекулы  $l_n$ , параметра эл. ячейки  $c$  и плотности кристаллов  $D$  линейных олигофениленов в зависимости от числа фенильных колец  $n$



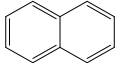
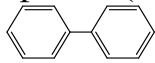
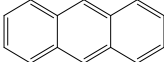

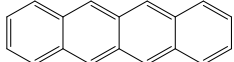
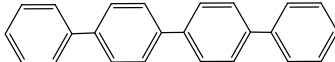
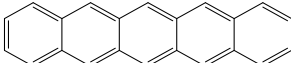
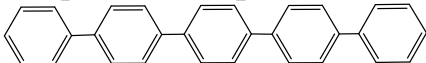
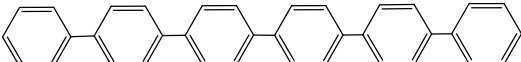
Приведены данные по исследованию поверхностных свойств и равновесных форм кристаллов, относящиеся в основном к линейным аценам (от нафталина до пентацена). Для олигофениленов данные по моделированию поверхностной энергии граней кристаллов представлены в работах лишь одной научной группы. В целом анализ поверхностной энергии основных низкоиндексных граней кристаллов в литературе представлен результатами теоретического моделирования (методы атом-атомного потенциала и теории функционала плотности), а экспериментальные сведения практически отсутствуют. Представлены данные теоретических и экспериментальных исследований зародышеобразования кристаллов в растворах и паровой фазе. Литературные сведения по нуклеации кристаллов касаются кристаллизации линейных аценов, для олигофениленов подобных сведений не было обнаружено. Крайне мало работ посвящено исследованию процессов образования кристаллов на основе линейных сопряженных молекул с учетом анизотропии поверхностной энергии граней.

**Во второй главе** представлена экспериментальная часть работы, включающая описание объектов исследования, методов ДСК и ТГА для уточнения параметров фазовых переходов и термостабильности соединений при нагреве, методов выращивания кристаллов, используемых методов микроскопии (оптической, конфокальной и атомно-силовой) и рентгенодифракционного анализа кристаллической структуры соединений. Представлены схемы установок для выращивания кристаллов методом ПФТ. Приведены методы определения растворимости в т. ч. теоретические, на основе термодинамического моделирования в рамках теории регулярных растворов. Дан вывод основного уравнения для расчета энтальпии сублимации в условиях метода парового физического транспорта в квазистационарном приближении для малого температурного интервала  $[T_0, T_0 + \Delta T]$ :

$$\ln I \approx \text{const} - \left( \frac{\Delta H_s(T_0)}{R} + 0.5T_0 \right) \frac{1}{T} = A - \frac{B}{T}, \quad (1)$$

где  $I$  – количество вещества, испаренное в единицу времени,  $\Delta H_s$  – энтальпия сублимации,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Описаны экспериментальные методы исследования поверхностных свойств растворов и твердой поверхности, приведена методика расчета поверхностной энергии граней кристаллов в модели атомного силового поля OPLS. Описаны методы исследования спектров поглощения и люминесценции растворов. Ниже приведены химические структурные формулы исследуемых соединений с названиями и обозначениями (табл. 1).

Таблица 1 - Химические структурные формулы исследуемых линейных молекул и их сокращенные обозначения

$n$	Ацены ( $nA$ )	Олигофенилены ( $nP$ )
2	нафталин ( <b>2A</b> ) 	дифенил ( <b>2P</b> ) 
3	антрацен ( <b>3A</b> ) 	<i>пара</i> -терфенил ( <b>3P</b> ) 
4	тетрацен ( <b>4A</b> ) 	<i>пара</i> -кватерфенил ( <b>4P</b> ) 
5	пентацен ( <b>5A</b> ) 	<i>пара</i> -квинкифенил ( <b>5P</b> ) 
6	-	<i>пара</i> -сексифенил ( <b>6P</b> ) 
Молекулярная симметрия	$D_{2h}$	$D_{2h}$ или $C_1$

В третьей главе описано выращивание кристаллов исследуемых соединений из растворов и пара, а также представлены результаты уточнения растворимости, параметров фазовых переходов и кристаллической структуры.

С использованием герметичных тиглей методом ДСК уточнены параметры плавления (3P, 4P, 5P, 4A) и полиморфных переходов (4A), а также подтверждено наличие ЖК-перехода у *пара*-квинкифенила. Исследование методом ДСК и ТГА подтвердило наличие разложения у тетрацена у пентацена при нагреве в районе соответствующих температур плавления, а для линейных олигофениленов показана стабильность соединений в расплаве при неоднократном термоциклировании.

Растворимость кристаллов тетрацена исследована экспериментально и изучена теоретически в приближении модели регулярных растворов. Уточнение значения растворимости тетрацена при комнатной температуре ( $0,5 \pm 0,1$  г/л) позволило установить, что зависимость растворимости линейных аценов в толуоле от числа сопряженных колец  $n$  хорошо описывается экспоненциальной функцией:

$$C_m = a_1 \cdot \exp(-a_2 \cdot n),$$

где  $a_1 = (488 \pm 12) \cdot 10^3$ ,  $a_2 = 3,538 \pm 0,013$  ( $R^2=1$ ). Экспериментально уточнена растворимость *пара*-кватерфенила в толуоле при 20 °С (0,21 г/л) и в приближении регулярных растворов построена линия фазового равновесия.

Для аценов (3A, 4A) и олигофениленов (3P, 4P, 5P) установлены эффективные методы выращивания и определены условия для получения монокристаллов сантиметрового масштаба из растворов (рис. 3, а-е). Для

тетрацена (рис. 3, в) и высших олигофениленов (4P, 5P) (рис. 3, д,е) монокристаллы, достигающие 1 см в длину были получены впервые. Наиболее эффективным способом выращивания кристаллов сантиметрового масштаба для молекул с  $n = 2\div 4$  оказался изотермический метод «растворитель - осадитель», в котором пересыщение раствора достигается за счет диффузии паров осадителя (сольватобонного растворителя) в раствор. Как правило, из раствора формировались плоские ограненные кристаллы. Типичной формой кристаллов линейных олигофениленов является параллелограмм с внутренними углами  $70^\circ$  и  $110^\circ$ , а на поверхности их развитой грани (001) нередко наблюдается специфическая особенность в виде сети дендритных наростов высотой до 3 мкм, имеющих кристаллографическую ориентацию (рис. 3, ж-и). Выращивание кристаллов 5P сантиметрового масштаба (рис. 3, е) стало возможным благодаря методике медленного охлаждения раствора (растворитель – хлорбензол), предварительно нагретого до  $120^\circ\text{C}$  (период роста 30 суток).

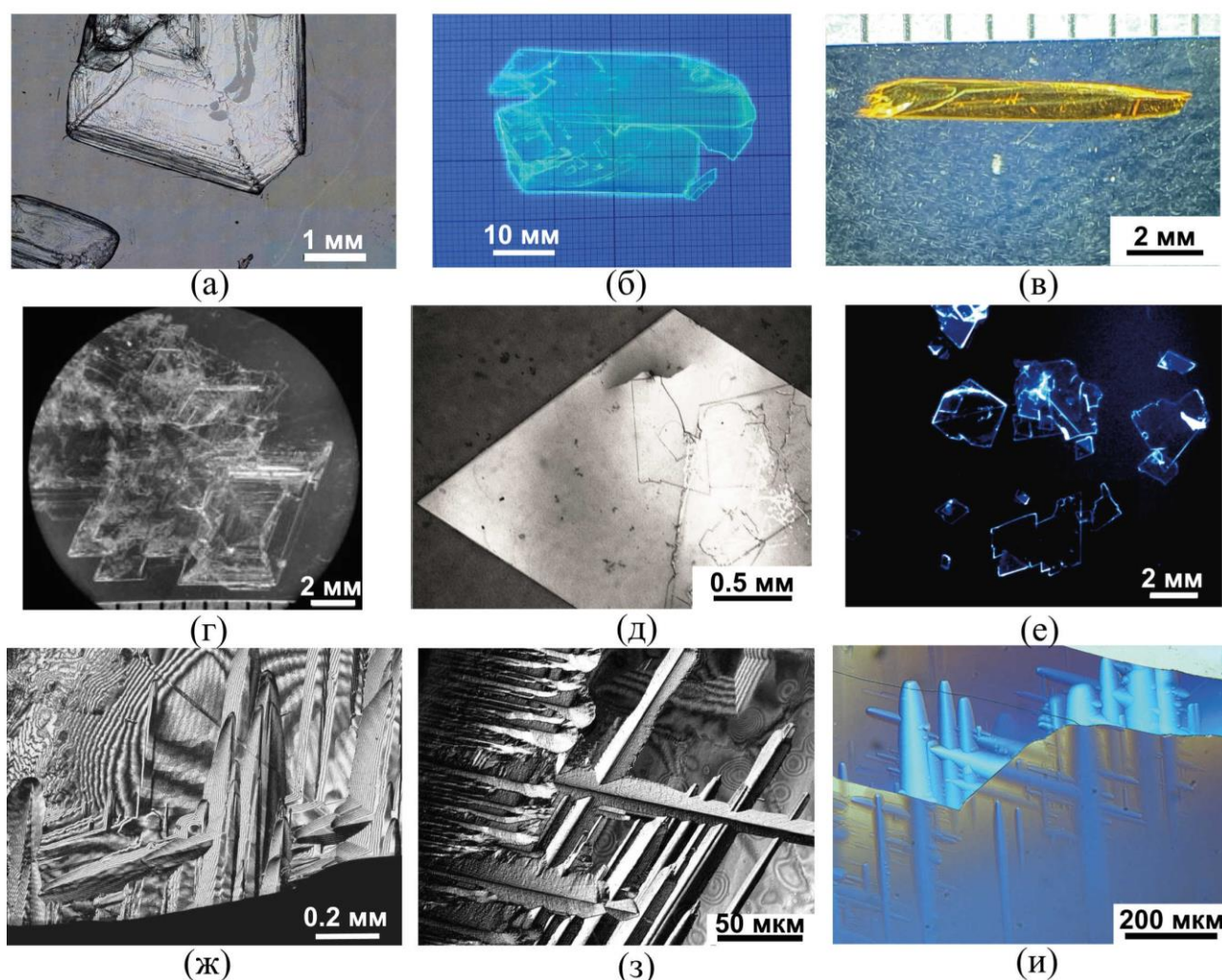


Рисунок 3 - Кристаллы сантиметрового масштаба, выращенные из растворов: а – 2А, б – 3А, в – 4А, г – 3Р, д – 4Р, е - 5Р; Поверхность развитой грани (001) кристаллов 3Р (ж), 4Р (з) и 5Р (и) с дендритными наростами

Также приведены результаты *in situ* и *ex situ* исследований кинетики роста кристаллов 2Р, 3Р и 4Р из капель раствора на подложках. На примере дифенила и *para*-терфенила показано, что короткие молекулы (с двумя и тремя сопряженными звеньями) в исследуемых гомологических семействах по причине хорошей растворимости являются удобными модельными объектами для исследования в режиме *in situ* кинетических характеристик роста кристаллов из растворов. В условиях медленного изотермического испарения растворителя исследованы закономерности нуклеации и роста кристаллических пленок 4Р из капли раствора на подложке. Исследование влияния температуры на особенности кристаллизации показало, что наиболее крупные кристаллические пленки формируются при температуре около 45 °С.

В экспериментах по схеме классического метода ПФТ с градиентным температурным полем в зоне роста определены условия для выращивания пластинчатых монокристаллов сантиметрового масштаба и получены образцы кристаллов исследуемых веществ (рис. 4). Для *para*-сексифенила ( $n=6$ ) и пентацена ( $n=5$ ), как наиболее проблемных относительно получения монокристаллов сантиметрового масштаба, удалось вырастить плоские монокристаллы с максимальной длиной около 3 мм (рис. 4).

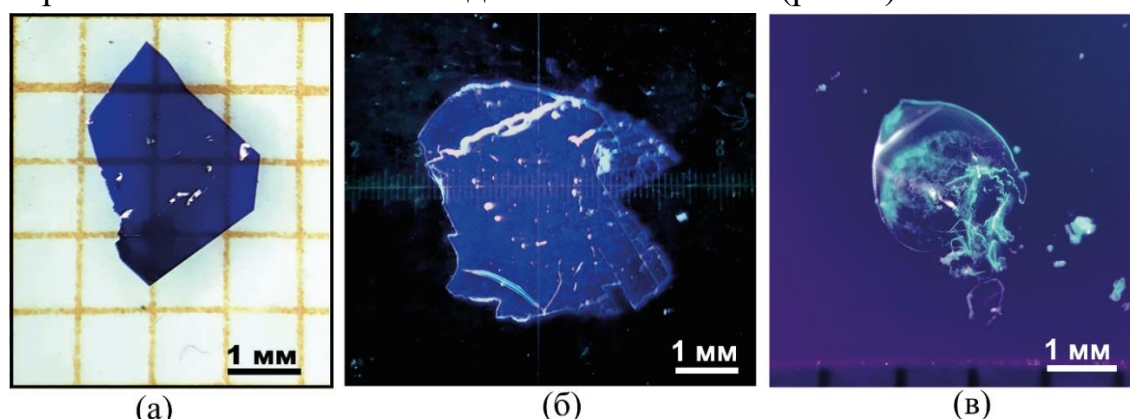


Рисунок 4 - Кристаллы пентацена (а), *para*-квинкифенила (б) и *para*-сексифенила (в), выращенные методом ПФТ в градиентном температурном поле

На примере антрацена и тетрацена в условиях градиентного температурного поля проведено систематическое исследование влияния температуры источника на характер осаждения и особенности роста кристаллов. Установлено, что плотность осажденных кристаллов, как правило, имеет два максимума, соответствующих разным температурным интервалам в области роста. Данный эффект связан с достижением граничных переохлаждений пересыщенного пара (граница метастабильности), при которых происходит массовое образование центров кристаллизации, и может быть использован для определения оптимальных температурных условий выращивания кристаллов. Для антрацена установлена зависимость средней

скорости  $\langle V_L \rangle$  роста наиболее крупных кристаллов от температуры  $T_s$  источника в диапазоне 400÷490 К. Полученная зависимость в хорошем приближении аппроксимируется функцией Гаусса с максимумом при  $\sim 450$  К с  $\langle V_L \rangle = 2$  мм/ч. Для средней скорости роста кристаллов тетрацена установлена линейная зависимость от температуры источника в интервале 490÷575 К.

Для обеспечения точного контроля температуры роста кристаллов была применена схема ПФТ с двузонным температурным полем. Исследование кристаллов, полученных в этой установке показало значительное улучшение их параметров (рис. 5). А именно: скорость роста и размеры кристаллов увеличились в несколько раз в сравнении с классическим методом ПФТ с градиентным температурным полем. Для пентацена, *para*-квинкифенила и *para*-сексифенила с помощью данного метода получены кристаллы рекордных размеров (рис. 5). Формирование крупных кристаллов происходит на границе зон, где имеет место резкий температурный перепад. Важным достоинством использования двузонного температурного поля является точность задания температур  $T_1$  первой и  $T_2$  второй зоны и, соответственно, возможность варьирования перепада температур между зонами для подбора наилучших условий роста. Определены разности температур между зонами для получения наиболее крупных кристаллов 3А, 4А, 5А, 5Р и 6Р. При выращивании кристаллов пентацена данный экспериментальный подход позволил пространственно разделить области осаждения собственно темно-синих плоских кристаллов пентацена и игольчатых светло-коричневых кристаллов побочной фракции.

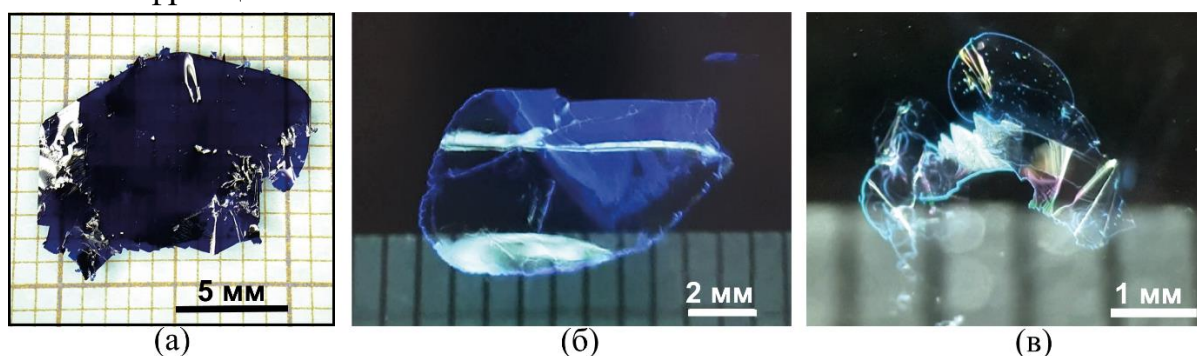


Рисунок 5 - Кристаллы пентацена (а), *para*-квинкифенила (б) и *para*-сексифенила (в), выращенные методом ПФТ в двузонном температурном поле

В условиях кристаллизации из пара линейные ацены в отличие от олигофениленов имеют выраженную огранку. Это можно связать с особенностями строения молекул данных семейств: жесткая форма молекул аценов, по-видимому, дает более устойчивое положение на фронте кристаллизации, чем гибкая форма олигофениленов, предполагающая возможность конформационных вращений сопряженных фенильных групп, что

повышает число возможных состояний молекулы и тем самым увеличивает энтропию системы.

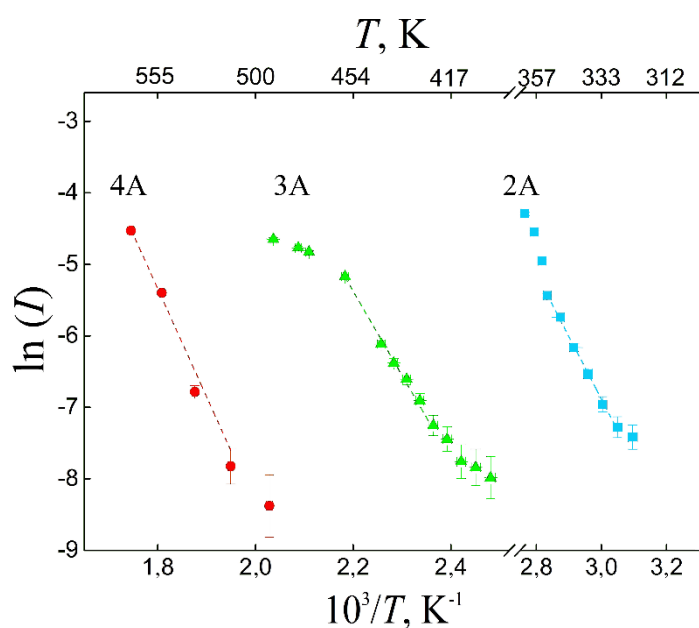


Рисунок 6 - Зависимость интенсивности потери массы источника вещества от обратной температуры

рассчитаны значения величины энтальпии сублимации, которые хорошо согласуются с имеющимися литературными данными, что подтверждает работоспособность предложенной методики.

Выращенные из раствора и пара плоские монокристаллы сантиметрового масштаба исследованы на порошковом дифрактометре Miniflex 600. Отражение от развитой грани кристаллов представляет набор узких пиков от семейства монослоев, параллельных плоскости (001) (рис. 7). Определённые межплоскостные расстояния соответствуют имеющимся в литературе для исследуемых веществ значениям, что подтверждает получение кристаллов именно этих соединений.

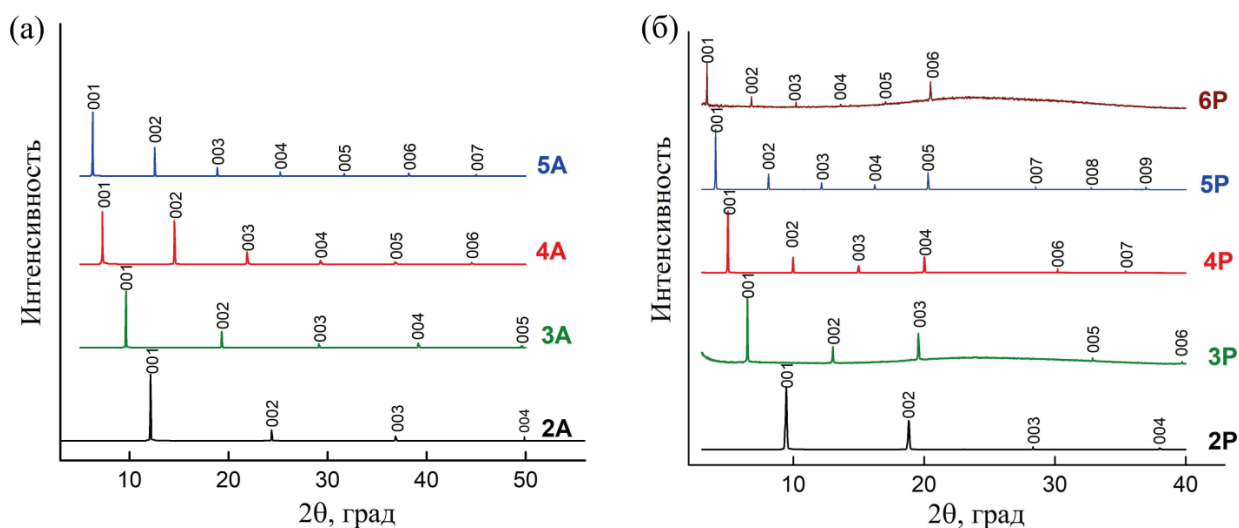


Рисунок 7 - Рентгеновские дифрактограммы плоских монокристаллов аценов (а) и олигофениленов (б), выращенных методом ПФТ

Предложен новый термогравиметрический способ определения энтальпии сублимации в процессе роста кристаллов в условиях классического метода ПФТ. Расчет энтальпии сублимации проведен с помощью полученного приближенного уравнения (1). Для участков с линейной зависимостью логарифма интенсивности потери массы источника вещества от обратной температуры  $\ln(I)=f(T^{-1})$  (рис. 6)

Методом монокристалльной рентгеновской дифракции уточнена кристаллическая структура исследуемых линейных аценов и олигофениленов (кроме 6P) при 85 и 293 К. При низкой температуре у аценов полиморфизм не наблюдается; уточненные параметры элементарной ячейки кристаллов (табл. 2) хорошо согласуются с литературными данными. Анализ кристаллической структуры светло-коричневых игольчатых кристаллов (II), полученных при выращивании темно-синих кристаллов пентацена C<sub>22</sub>H<sub>14</sub> (I), показал, что они сформированы на основе производного пентацена C<sub>24</sub>H<sub>16</sub> - 5,14-диметилен-5,14-дигидропентацена (DMPc), ранее ещё не изученного.

Таблица 2 - Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структур кристаллов линейных аценов и производного пентацена (DMPc)

nA	T, K	Сингония Пр. гр. Z	a, Å b, Å c, Å	α, ° β, ° γ, °	V <sub>0</sub> , Å <sup>3</sup> D, г/см <sup>3</sup> h <sub>001</sub> , Å	N/ N <sub>i</sub> / N <sub>r</sub> (I>3σ(I)) R/ wR/ S Δρ <sub>min</sub> / Δρ <sub>max</sub> , э/Å <sup>3</sup>
2A	85	Моноклинная P 2 <sub>1</sub> /a 2	7.8182(3) 5.9354(2) 8.1050(2)	90.000 114.262(3) 90.000	342.89(2) 1.2414 7.1	26337/ 617/ 503 0.036/ 0.042/ 2.72 -0.37/0.39
3A	293	Моноклинная P 2 <sub>1</sub> /a 2	8.5425(3) 6.0143(2) 9.4510(3)	90.000 103.471(3) 90.000	472.21(3) 1.2535 9.2	32842/ 1358/ 1151 0.041/ 0.058/ 3.70 -0.15/0.22
	85	Моноклинная P 2 <sub>1</sub> /a 2	9.2730(1) 5.9916(1) 8.4102(2)	90.000 102.454(2) 90.000	456.28(2) 1.2973 9.0	34691/ 1430/ 12630 026/ 0.032/ 2.25 -0.15/ 0.2
4A	293	Триклинная. P $\bar{1}$ 2	6.0642(2) 7.9132(2) 12.6192(4)	101.777(2) 99.264(2) 94.056(2)	581.71(3) 1.3034 12.1	38311/ 4800/ 2080 0.0450/ 0.0456/ 2.01 -0.49 / 0.33
	85	Триклинная. P $\bar{1}$ 2	6.0386(4) 7.7799(2) 12.5051(5)	100.966(2) 99.632(4) 94.344(3)	565.10(5) 1.4009 12.1	38311/ 4800/ 2080 0.043/ 0.047 / 2.37 -0.49/0.33
5A (I)	293	Триклинная. P $\bar{1}$ 2	6.2638(1) 7.7731(2) 14.5258(3)	76.479 87.658 84.691	684.56(3) 1.3504 14.1	45633/ 4751/ 2844 0.043/ 0.058/ 2.74 -0.22/ 0.29
	85	Триклинная. P $\bar{1}$ 2	6.2818(1) 7.6478(1) 14.3514(2)	76.958 88.278 84.339	668.39(2) 1.383 14.0	57330 / 6730/ 5282 0.024/ 0.031/ 1.83 -0.19/ 0.25
DMPc (II)	85	Ромбическая P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 4	3.8883(1) 12.3752(3) 29.0069(4)	90 90 90	1395.66(4) 1.449 29.0	119887/3681/2197 0.057/ 0.052/ 1.94 -0.21/ 0.42

Примечания. h<sub>001</sub> – расчетное межплоскостное расстояние для семейства плоскостей (001) (h<sub>001</sub>=c·sin(β) для моноклинной решетки); D – рентгенографическая плотность кристаллов; число отражений: N – измеренных / N<sub>i</sub> – независимых / N<sub>r</sub> - с I>3σ(I).

Результаты уточнения параметров кристаллической структуры линейных олигофениленов представлены в табл. 3. При низкой температуре для соединений 3P, 4P и 5P установлено наличие низкотемпературной кристаллической модификации: триклинная сингония, пр. гр. P $\bar{1}$ . При этом

происходит увеличение объема элементарной ячейки, а молекулы из плоской формы переходят в состояние с развернутой конформацией, в котором фенильные группы значительно разориентированы относительно друг друга (рис. 8). Детальные данные по молекулярному строению олигофениленов при низкой температуре получены впервые.

Таблица 3 - Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структур кристаллов линейных олигофениленов

nP	T, K	Сингония Пр. гр. Z	a, Å b, Å c, Å	$\alpha, ^\circ$ $\beta, ^\circ$ $\gamma, ^\circ$	$V_0, \text{Å}^3$ $D_x, \text{г/см}^3$ $h_{001}, \text{Å}$	$R/wR./S$ $N/N_i/N_r$ $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э/Å}^3$
2P	90	Моноклинная P 2 <sub>1</sub> /a 2	7.8198(4) 5.5681(4) 9.4365(7)	90.000 94.009(5) 90.000	409.87(5) 1.2495 9.4	0.041/ 0.038/ 1.35 7898/ 906/ 567 -0.14/ 0.13
3P	295	Моноклинная P 2 <sub>1</sub> /a 2	8.0893(6) 5.6033(4) 13.5917(8)	90.000 91.973(6) 90.00	615.70(7) 1.2418 13.6	0.059/ 0.058/ 2.31 11588/ 3052/ 473 -0.53/ 0.74
	85	Триклинная. P $\bar{1}$ 4	15.9375(8) 11.0308(7) 13.5189(7)	90.083(5) 92.321(5) 89.991(4)	2374.72(5) 1.2884 13.5	0.063/ 0.062/ 3.40 46573/ 20731/ 1848 -0.18/ 0.18
4P	295	Моноклинная P 2 <sub>1</sub> /a 2	8.071(3) 5.5801(14) 17.7702(15)	90.00 95.739(2) 90.00	796.4(4) 1.2775 17.7	0.059/ 0.052/ 1.88 10351/ 3032/ 472 -0.53/ 0.59
	85	Триклинная. P $\bar{1}$ 8	11.0138(14) 15.9293(9) 17.7482(19)	96.036 90.203 90.028	3096.50(52) 1.3145 17.6	0.076/ 0.081/ 2.19 42119/ 22226/ 1436 -1.1/ 1.18
5P	295	Моноклинная. P 2 <sub>1</sub> /a 2	8.0696(5) 5.5795(3) 22.059(1)	90.000 97.989(7) 90.000	983.55(6) 1.2922 21.8	0.062/ 0.052/ 2.15 20654/ 5229/ 1644 - 0.47/ 0.33
	85	Триклинная. P $\bar{1}$ 8	22.0424(19) 11.0179(8) 15.9697(13)	90.049 98.203 90.425	3838.62(52) 1.324 21.8	0.057/ 0.068 / 1.85 84275/ 37255/ 5057 -0.45/ 0.54

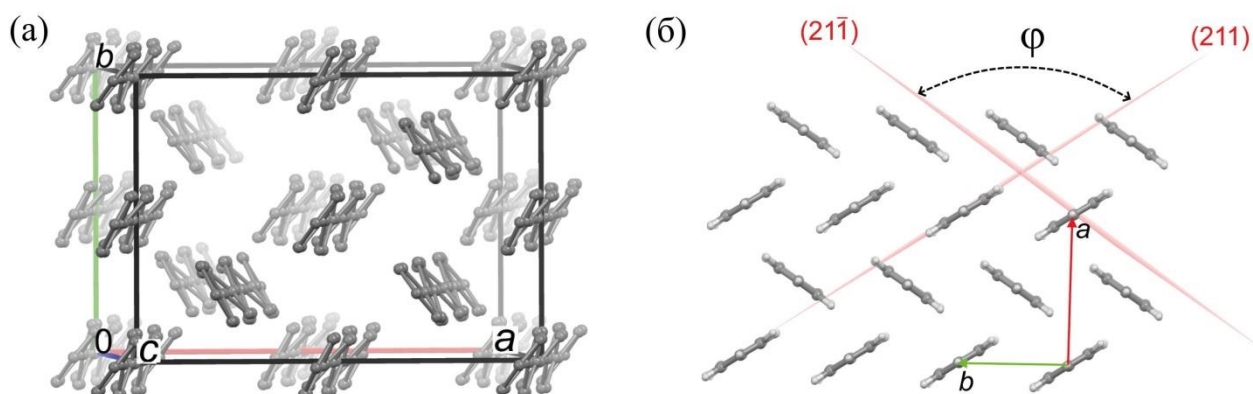


Рисунок 8 - Проекция кристаллической структуры кристалла 5P на плоскость (001) при 85 К (а) и 293 К (б)

Из вышеизложенного следует, что отличительная особенность линейных олигофениленов - это реакция их молекулярного и кристаллического строения



на внешнее воздействие (в частности температуру), в отличие от кристаллов аценов, которым свойственна стабильность по температуре. Возможно, устойчивость кристаллической структуры линейных аценов служит причиной их лучшего морфологического качества при выращивании из паровой фазы, когда температура в зоне осаждения меняется в широком интервале.

Проведен анализ межмолекулярных взаимодействий между ближайшими молекулами в кристалле с использованием алгоритма UNI Intermolecular Potentials, входящего в состав пакета Mercury. Показана взаимосвязь между анизотропным характером межмолекулярных связей и габитусом образующихся кристаллов, для которых при наличии четкого ограничения боковых сторон и сопоставления углов можно определить кристаллографическую ориентацию граней (рис. 9).

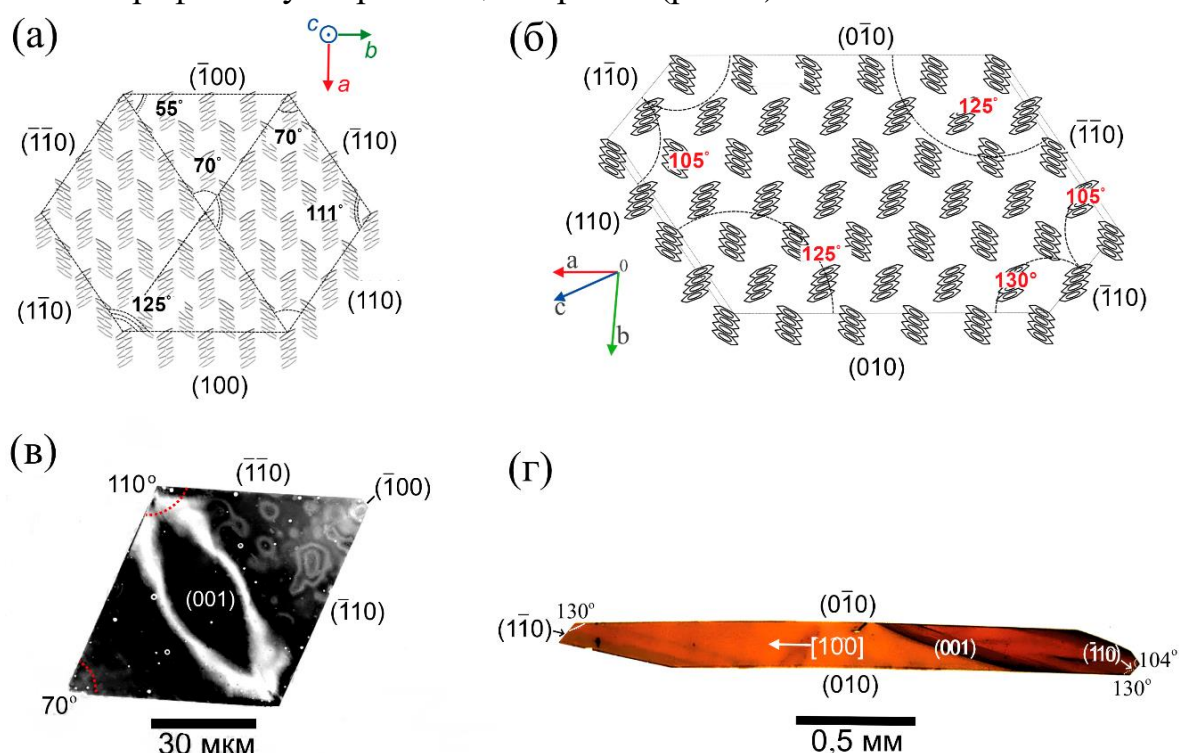


Рисунок 9 - Элементы монослоя кристалла в ориентации плоскости (001), ограниченные некоторыми низкоиндексными плоскостями для *para*-кватерфенила (а) и тетрацена (б); кристаллы *para*-кватерфенила (в) и тетрацена (г) с указанием индексов боковых граней

В **четвертой** главе представлены результаты экспериментального исследования поверхностных свойств растворов и полученных кристаллов, а также моделирования методом атомного силового поля OPLS поверхностной энергии граней (100), (010), (110) и (001) (табл. 4). На основе принципа Гиббса – Кюри – Вульфа с использованием рассчитанных методом OPLS значений поверхностной энергии граней предсказаны равновесные формы кристаллов (рис. 10), которые были использованы для термодинамического анализа параметров образования кристаллических зародышей из раствора или паровой фазы.

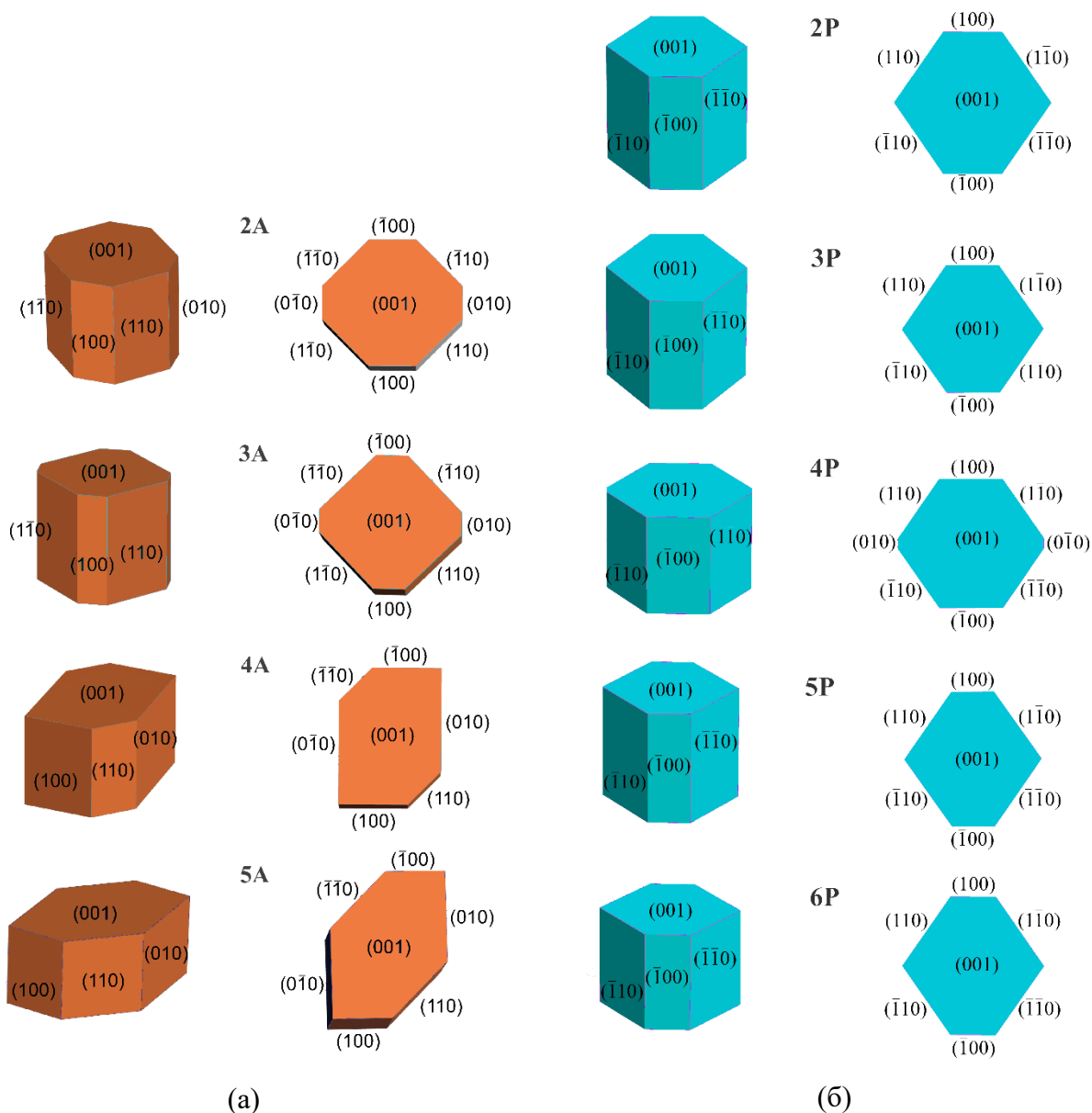


Рисунок 10 - Предсказанные равновесные формы кристаллов линейных аценов (а) и олигофениленов (б).

Исследования поверхностного натяжения растворов и краевого угла смачивания проведены на оптическом приборе ОСА 15ЕС при 20 °С. Поверхностное натяжение насыщенных растворов в толуоле определяли методом висячей капли, выдавливаемой внутрь герметичной кварцевой кюветы для предотвращения интенсивного испарения.

Экспериментальное определение поверхностной энергии проведено только для наиболее развитой грани (001) кристаллов (табл. 4) с помощью модифицированного уравнения Юнга с использованием измеренных значений краевого угла смачивания  $\theta_{001}$  дистиллированной водой:

$$\cos \theta_{001} = -1 + 2(\sigma_{001}^v \cdot \sigma_w^d)^{1/2} / \sigma_w, \quad (2)$$

где  $\sigma_w = 72,8$  и  $\sigma_w^d = 21,8$  мДж/м<sup>2</sup> – поверхностное натяжение воды и вклад дисперсионных сил в данную величину соответственно [3].

На основе анализа изменения свободной энергии Гиббса с учетом кристаллической структуры и анизотропии поверхностной энергии получены выражения для критических размеров кристаллического зародыша (толщина -  $h_c$  и длина боковой стороны -  $l_{1c}$ ) при образовании из раствора на границе с воздухом, из паровой фазы гомогенно, на подложке и на поверхности развитой грани (001) (гомэпитаксиально) из раствора и пара (рис. 11).

Таблица 4 - Значения поверхностной энергии, рассчитанные методом OPLS и полученные экспериментально

nX	Поверхностная энергия, мДж/м <sup>2</sup>				
	(100)	(010)	(110)	(001)	
	расчет	расчет	расчет	расчет	эксперимент
2A	66	73	64	64	-
3A	75	80	66	71	49
4A	96	72	86	67	54
5A	110	87	80	63	88
2P	72	82	66	78	94
3P	92	91	76	72	86
4P	82	92	79	71	81
5P	76	85	63	71	74
6P	87	99	72	68	-

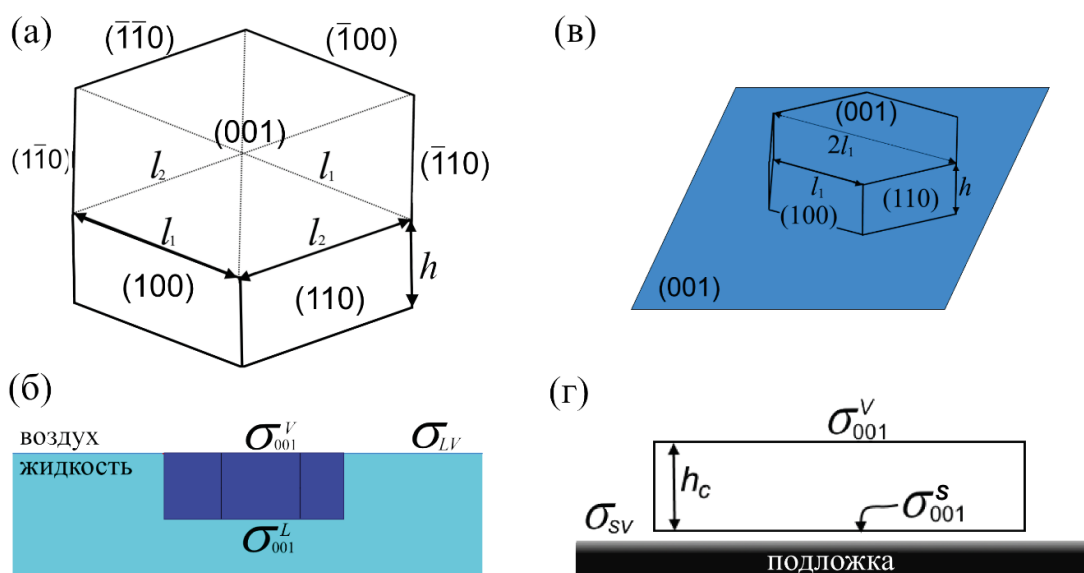


Рисунок 11 - Геометрическая модель плоского зародыша кристалла (а); схемы гетерогенного образования кристаллического зародыша на границе жидкость – воздух (б), на поверхности грани (001) кристалла (в) и на твердой подложке из пара (г)

Установлено, что с ростом числа сопряженных звеньев  $n$  в структуре молекул исследуемых веществ увеличивается степень анизотропии формы зародышевых кристаллов (отношение длины к толщине зародыша) и уменьшается их критическая толщина при одинаковой движущей силе кристаллизации (табл. 5). Определены граничные пересыщения раствора и переохлаждения пара, при которых толщина критических зародышей соответствует минимально возможному значению - толщине мономолекулярного слоя (табл. 5). Расчеты показали, что при образовании зародыша на развитой грани кристалла (001) при одинаковой движущей силе кристаллизации его критическая толщина в два раза меньше, чем при образовании отдельного зародыша из раствора на поверхности раздела жидкость – воздух или из паровой фазы.

Таблица 5 - Параметры зародышеобразования кристаллов в растворе толуола на границе раздела жидкость – воздух (293 К) и пара:  $l_c/h_c$  – отношение длины к толщине критического зародыша;  $C_c$  – критическая концентрация пересыщенного раствора, при которой  $h_c < 2h_{001}$ ;  $T_s$  – равновесная температура источника вещества в условиях метода ПФТ с градиентным температурным полем (или  $T_1$  в условиях двузонного метода);  $\Delta T_c$  и  $\Delta T_{c/2D}$  – критическое переохлаждение пара, при котором  $h_c, h_{c/2D} < 2h_{001}$  ( $h_{c/2D}$  – критическая толщина зародыша нового слоя на грани (001) кристалла)

nX	$l_c/h_c$		$C_c$ , г/л	$T_s$ , К	$\Delta T_c$ , К	$\Delta T_{c/2D}$ , К
	раствор	пар				
2P	1,04	1,11	-	318	95	43
3P	1,53	1,44	-	438	74	37
4P	1,53	1,43	30	523	60	30
5P	1,17	1,21	5	583	54	27
6P	1,57	1,45	$\leq 0.5$	618	44	22
2A	2,15	1,32	-	343	72	36
3A	1,97	1,25	-	433	94	47
4A	4,65	2,6	36	533	78	39
5A	-	2,85	-	563	65	33

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Уточнены параметры фазовых переходов и исследована термическая стабильность при нагреве методами ДСК и ТГА для олигофениленов (3P, 4P, 5P) и аценов (4A, 5A). Показано, что тетрацен и пентацен в процессе нагревания вблизи температуры плавления разлагаются, а линейные олигофенилены стабильны при расплавлении.
2. Для исследуемых соединений (кроме пентацена и *пара*-сексифенила) определены эффективные методы и установлены условия для выращивания из

растворов пластинчатых монокристаллов сантиметрового масштаба. Для тетрацена, *пара*-кватерфенила и *пара*-квинкифенила впервые методами роста из растворов получены монокристаллические образцы сантиметрового масштаба. Экспериментально и теоретически исследована растворимость кристаллов в растворах толуола.

3. Предложен новый термогравиметрический способ определения энтальпии сублимации в процессе роста кристаллов в условиях метода парового физического транспорта. На примере линейных аценов (нафталин, антрацен, тетрацен) для малых интервалов температур определены значения энтальпии сублимации, которые хорошо согласуются с литературными данными.

4. Определены условия выращивания кристаллов сантиметрового масштаба в методе парового физического транспорта. Исследования по выращиванию кристаллов в двузонном поле температур показали существенное улучшения ростовых характеристик в сравнении с ростом в градиентном тепловом поле. Для высших представителей исследуемых гомологических семейств - пентацена, *пара*-квинкифенила и *пара*-сексифенила - с помощью данного способа впервые получены образцы пластинчатых кристаллов с рекордными размерами. Обнаружено, что при выращивании кристаллов пентацена методом парового физического транспорта образуются кристаллы с различной морфологией, окраской и химическим составом.

5. Для кристаллов линейных аценов и олигофениленов (кроме *пара*-сексифенила) методом монокристалльной рентгеновской дифракции уточнено кристаллическое и молекулярное строение при 85 и 295 К. Для олигофениленов впервые получены детальные сведения о молекулярном строении при низких температурах. Показано, что при охлаждении до 85 К структура кристаллов аценов не изменяется, а кристаллы олигофениленов (*пара*-терфенил, *пара*-кватерфенил, *пара*-квинкифенил) претерпевают фазовый переход из моноклинной в триклинную модификацию со значительным увеличением объема элементарной ячейки, при этом конформация молекул линейных олигофениленов переходит из плоской формы в состояние со значительной разориентацией фенильных групп. Установлено, что образующиеся при выращивании кристаллов пентацена коричневые игольчатые кристаллы состоят из молекул нового производного пентацена – 5,14-диметилен-5,14-дигидропентацена, структура кристаллов которого решена впервые.

6. Впервые получены экспериментальные значения поверхностной энергии развитой грани (001) выращенных кристаллов исследуемых веществ методом контактного угла смачивания. В приближении метода атомного силового поля

OPLS определена поверхностная энергия граней (100), (010), (110) и (001) кристаллов и предсказаны их равновесные формы.

7. Для исследуемых гомологических семейств линейных молекул впервые проведен термодинамический анализ параметров зародышеобразования кристаллов из раствора толуола на границе раздела жидкость – воздух и из паровой фазы с учетом анизотропии поверхностной энергии для граней (100), (010), (110) и (001). Определены критические размеры зародышей кристаллов, образуемых гетерогенно на границе раздела раствор - воздух, гомогенно и гетерогенно из паровой фазы и гомоэпитаксиально на поверхности грани (001) в экспериментальных условиях роста. Установлено, что с ростом числа сопряженных звеньев  $n$  в структуре молекул исследуемых веществ при одинаковой движущей силе кристаллизации для критических зародышей кристаллов увеличивается степень анизотропии формы (отношение длины к толщине зародыша) и уменьшается их толщина относительно количества монослоев в ориентации (001). Определены граничные условия (предельные пересыщение раствора и переохлаждение пара), при которых толщина критических зародышей соответствует минимально возможному значению - толщине мономолекулярного слоя.

8. Впервые в рамках систематического подхода установлены различия в поведении аценов и олигофениленов при кристаллизации. Парное сравнение между собой молекул из двух семейств с равным количеством сопряженных звеньев  $n$  позволяет заключить, что в приблизительно одинаковых условиях роста кристаллы аценов, как правило, формируются с лучшим морфологическим качеством и с более высокими максимальными размерами, чем олигофенилены. Различие особенно проявляется в методе парового физического транспорта: наличие огранки боковых сторон для первых и отсутствие таковой у вторых. Можно предположить, что наблюдаемая особенность роста кристаллов олигофениленов связана с эффектом конформационной гибкости молекул, что обуславливает нестабильное поведение кристаллической структуры по температуре, в отличие от аценов.

#### Цитируемые источники

1. Kloc C., Simpkins P.G., Siegrist T., Laudise R.A. Physical vapor growth of centimeter-sized crystals of  $\alpha$ -hexathiophene // J. Cryst. Growth. – 1997. – V. 182, No. 3–4. – P. 416–427.
2. Inada Y., Yamao T., Inada M., Itami T., Hotta S. Giant organic single-crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer toward device applications // Synth. Met. – 2011. – V. 161, No. 17–18. – P. 1869–1877.
3. Джейкок М., Парфит Д. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, – 1984. 269 С.

## Список статей, опубликованных по теме диссертации

1. В. А. Постников, Н. И. Сорокина, О. А. Алексеева, А. А. Кулишов, Р. И. Сокольников, М. С. Лясникова, В. В. Гребенев, О. В. Борщев, М. С. Скоротецкий, Н. М. Сурин, Е. А. Свидченко, С. А. Пономаренко, А. Э. Волошин. Рост из раствора, структура и фотолюминесценция монокристаллических пластин п-терфенила и его триметилсилильного производного // Кристаллография. - 2018. - Т.63. №5. - С. 801-814.
2. В. А. Постников, М. С. Лясникова, А. А. Кулишов, В. В. Гребенев, О. В. Борщев. Растворимость и рост кристаллов п-кватерфенила и его производного с концевыми триметилсилильными концевыми заместителями // Журнал физ. химии. - 2019. - Т. 93, №9. - С. 1362- 1368.
3. В. А. Постников, М.С. Лясникова, А.А. Кулишов, Н.И. Сорокина, А.Э. Волошин, М.С. Скоротецкий, О.В. Борщев, С.А. Пономаренко. Анизотропия роста и структура кристаллов линейных сопряженных олигомеров // Физика твердого тела – 2019. Т. 61, вып. 12. – С. 2322 – 2325.
4. В. А. Постников, А. А. Кулишов, А. А. Островская, А. С. Степко, П. В. Лебедев-Степанов. Термодинамическая модель зародышеобразования кристаллов п-терфенила с анизотропией поверхностной энергии на межфазной границе жидкость–воздух // Физика твердого тела – 2019. - Т 61, вып. 12. – С. 2432-2435.
5. V. A. Postnikov, N. I. Sorokina, M. S. Lyasnikova, A. A. Kulishov, A. E. Voloshin, O. V. Borshchev, N. M. Surin, E. A. Svidchenko and S. A. Ponomarenko. Large Area Free-Standing Single Crystalline Films of p-Quinquephenyl: Growth, Structure and Photoluminescence Properties // Crystals. – 2020. - Vol. 10. - P. 363.
6. В. А. Постников, А. А. Кулишов, О. В. Борщев, Е. А. Свидченко, Н. М. Сурин. Рост из пара кристаллов п-сексифенила и его триметилсилильного производного // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2021. - №1. - С. 28-31.
7. Г. А. Юрасик, А. А. Кулишов, П.В. Лебедев-Степанов, О.В. Борщев, В.А. Постников. Особенности роста кристаллических пленок п-кватерфенила из капель раствора на подложках // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2021. - №2. - С. 78 – 87.
8. В. А. Постников, А. А. Кулишов, М. С. Лясникова, А. А. Островская, А. С. Степко, П. В. Лебедев-Степанов. Рост из растворов и поверхностные свойства кристаллов антрацена // Кристаллография. - 2021. - Т. 66, № 3. - С. 494-502.
9. В. А. Постников, А. А. Кулишов, М. С. Лясникова, Г. А. Юрасик, А. С. Степко, П. В. Лебедев-Степанов, О. В. Борщев. Кристаллы п-кватерфенила:

поверхностные свойства и зародышеобразование в растворах и паровой фазе // Журнал физ. химии. - 2021. - Т. 95, №7. - С. 1101-1109.

10. В. А. Постников, А. А. Кулишов, Г. А. Юрасик, П. В. Лебедев-Степанов. Рост кристаллов линейных аценов и определение их энтальпии сублимации в условиях парового физического транспорта // Кристаллография. – 2022. - Т. 67, № 4. С. 652-659.