02

Влияние фазовых трансформаций на частоты молекулярных колебаний в пленках 2-метилбензимидазолперхлората $C_8H_8N_2$-$HClO_4$

© Б.Б. Кричевцов[1], С.И. Павлов[1], А.В. Редьков[2], Е.В. Балашова[1]

[1] ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия
[2] ИПМаш РАН,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: boris@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 01.05.2025 г.
В окончательной редакции 06.08.2025 г.
Принята к публикации 06.08.2025 г.

Пленки 2-метилбензимидазолперхлората $C_8H_8N_2$-$HClO_4$ (MBI·$HClO_4$) выращены на подложках сапфира $Al_2O_3(0001)$. Исследованы частоты молекулярных колебаний MBI·$HClO_4$ при фазовых переходах из состояния ионного кристалла (ИК) в промежуточную фазу и в фазу ионной жидкости (ИЖ). Изучались рамановские спектры в диапазоне $80-3300\,cm^{-1}$, а также спектры инфракрасного поглощения и отражения (FTIR) в диапазоне $650-5000\,cm^{-1}$. Показано, что в фазе ИЖ, как и в фазе ИК, молекула MBI остается протонированной в виде катиона MBI-H^+, а перхлорная кислота присутствует в виде аниона ClO_4^-. Анализ спектров FTIR показал, что в промежуточной фазе реализуется состояние ионного жидкого кристалла.

Ключевые слова: ионная жидкость, ионный жидкий кристалл, ионный кристалл, рамановская спектроскопия, инфракрасная спектроскопия.

DOI: 10.61011/OS.2025.11.62158.7977-25

Ионные жидкости (ИЖ) и ионные жидкие кристаллы (ИЖК) вызывают в настоящее время большой интерес в связи с широкими возможностями их использования в различных практических приложениях [1,2]. В частности, ИЖ нашли важные применения при создании органических растворителей с низким давлением паров, устройств хранения тепловой энергии, суперконденсаторов, солнечных элементов. Кроме того, на основе ИЖ синтезируются органические ионные пластические кристаллы (ИПК), материалы для производства аммиака, разделения газов, ионогелей [3]. Не меньший интерес представляют и ИЖК, которые сочетают в себе свойства как ИЖ, так и жидких кристаллов (ЖК), и могут быть использованы в качестве ионно-проводящих материалов, анизотропных растворителей, функциональных наноструктурированных материалов, устройств хранения энергии [4]. В связи с этим интенсивно проводятся работы по поиску и исследованию новых ИЖ и ИЖК. Для их синтеза используются различные органические и полуорганические соединения, в частности, соединения на основе имидазолов, к которым присоединяются различные органические цепочки [5]. Длина цепочки определяет свойства ИЖ, в частности, нижнюю температуру, при которой реализуется ИЖ.

Недавно в работе соавторов статьи в результате соединения органического 2-метилбензимидазола $C_8H_8N_2$ (MBI) и перхлорной кислоты $HClO_4$ был синтезирован новый полуорганический кристалл 2-метилбензимидазолперхлорат (MBI·$HClO_4$) [6]. При комнатной температуре MBI·$HClO_4$ кристаллизуется в центросимметричной решетке с пространственной группой $P2_1/n(14)$. Элементарная ячейка содержит 4 формульных единицы. При этой температуре реализуется фаза ионного кристалла (ИК), составленного из протонированных молекул MBI-H^+ и анионов ClO_4^- (рис. 1).

При повышении температуры в кристалле происходят два фазовых перехода первого рода. Низкотемпературный фазовый переход происходит при $T_{c2}^h = 161.3\,^\circ C$ (при охлаждении $T_{c2}^c = 127.7\,^\circ C$), а вы-

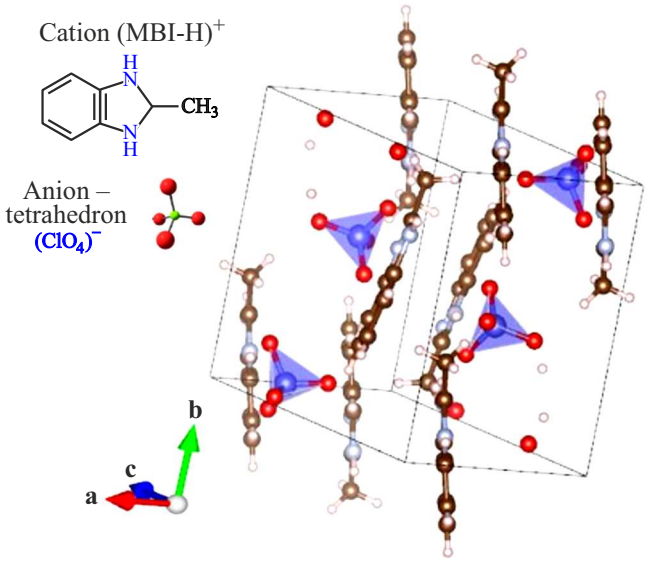


Рис. 1. Кристаллическая структура MBI·$HClO_4$. Слева — изображения катиона MBI-H^+ и аниона ClO_4^-.

сокотемпературный — при $T_{c1}^{h} = 168.4\,^{\circ}\mathrm{C}$ (при охлаждении $T_{c1}^{c} = 157.8\,^{\circ}\mathrm{C}$) [6]. При высокотемпературном переходе реализуется состояние ИЖ, о чем свидетельствуют данные диэлектрических измерений. В этом состоянии значение низкочастотной проводимости на 7 порядков больше, чем при комнатной температуре в фазе ИК. При низкотемпературном переходе кристалл переходит в промежуточное состояние, которое также характеризуется высокой проводимостью, на два-три порядка большей, чем в состоянии ИК, но меньшей, чем в ИЖ. Диэлектрические исследования пленок MBI·$HClO_4$, выращенных на различных подложках, показали, что в них наблюдаются более низкие температуры переходов из ИК в промежуточную фазу и в фазу ИЖ. Как показали поляризационно-оптические исследования пленок, промежуточная фаза демонстрирует свойства, характерные для жидкокристаллического состояния [7], т.е. в этой фазе реализуется ИЖК. Информацию о состоянии ионов, образующих ИК, ИЖК или ИЖ, в частности, об их связях, могут дать частоты ионных молекулярных колебаний, которые можно получить с помощью рамановской или инфракрасной спектроскопии. Целью данной работы явилось изучение молекулярных колебаний в пленках MBI·$HClO_4$, выращенных на подложках сапфира, при фазовых переходах из состояния ИК в промежуточную фазу и в фазу ИЖ.

Пленки MBI·$HClO_4$ толщиной $h \sim 10\,\mu$m выращивались на подложках $Al_2O_3(0001)$ методом испарения из водного раствора очищенных монокристаллов MBI·$HClO_4$. Выращенные пленки представляли собой текстурированные структуры с направлением кристаллографических плоскостей $(h0h)$ параллельно поверхности плёнки. Как показали исследования диэлектрических свойств пленок, выращенных на встречно-штыревых преобразователях, в них так же, как и в кристаллах, реализуются два фазовых перехода 1-го рода, причем изменения проводимости при фазовых переходах аналогичны наблюдаемым в монокристаллах [7]. После нагрева выше температуры перехода в состояние ИЖ и последующем охлаждении текстура пропадала, и пленки имели поликристаллическую структуру.

Спектры рамановского рассеяния в спектральной области $\nu = 80-3300\,\mathrm{cm}^{-1}$ были получены с помощью конфокального микроскопа Alpha 300R (Witec, Германия) в геометрии обратного рассеяния с использованием лазерного диода, работающего на длине волны 532 nm. Измерения проводились в температурном интервале 295–450 K. Лазерное излучение фокусировалось на образце в пятно диаметром $\sim 1\,\mu$m, что позволяло получать спектры от отдельных капель, образующихся при переходе пленки в состояние ИЖ.

Спектры инфракрасного поглощения и отражения измерялись в температурном интервале 295–450 K с помощью инфракрасного фурье-спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония) в диапазоне $\nu = 650-5000\,\mathrm{cm}^{-1}$ при температурах, соответствующих образованию фазы ИК, промежуточному состоянию и фазе ИЖ.

При комнатной температуре в фазе ИК спектры рамановского рассеяния монокристаллов MBI·$HClO_4$ в исследуемом диапазоне частот состоят из большого числа линий, связанных с молекулярными колебаниями протонированной молекулы MBI-H^+ и тетраэдров ClO_4^- [6]. Интерпретация этих линий, основанная на сравнении рамановских спектров в кристаллах и жидкостях, содержащих молекулы MBI и $HClO_4$, а также теоретических работ, приведена в [6]. Спектры рамановского рассеяния, измеренные в пленках MBI·$HClO_4$ при 90 °C (фаза ИК), также состоят из набора линий (рис. 2, *a*), частоты которых практически совпадают с наблюдаемыми в монокристаллах MBI·$HClO_4$.

Рамановские спектры, измеренные при 165 °C после перехода пленки в состояние ИЖ, близки, но несколько отличаются от спектров, полученных в фазе ИК (рис. 2, *b, c*). Основное различие проявляется в том, что в кристаллической фазе наблюдаются 9 линий, связанных с колебаниями связей в искаженных тетраэдрах ClO_4^-, а в фазе ИЖ остаются только 4 линии.

Свободный ион ClO_4^- имеет симметрию T_d, которой соответствуют четыре основных колебания: невырожденная симметричная валентная мода ν_1 (A1), дважды вырожденная изгибная (деформационная) мода ν_2 (E), трехкратно вырожденная асимметричная валентная мода ν_3 (F2) и трехкратно вырожденная асимметричная изгибная мода ν_4 (F2) [8]. В кристалле MBI·$HClO_4$ тетраэдр ClO_4 сильно искажен из-за низкой позиционной симметрии $C1$ (рис. 1). Это приводит к тому, что вырождение мод ν_2, ν_3 и ν_4 в кристалле снимается [6]. Невырожденная валентная мода ν_1 проявляется при $933\,\mathrm{cm}^{-1}$; мода ν_2 — при 466 и $458\,\mathrm{cm}^{-1}$; мода ν_3 — при 1122, 925, $909\,\mathrm{cm}^{-1}$; мода ν_4 — при 619, 626, $650\,\mathrm{cm}^{-1}$. Линии, соответствующие этим модам, наблюдаются и в рамановских спектрах пленок в фазе ИК при 90 °C (рис. 2, *b, c*), измеренных как до перехода в состояние ИЖ, так и после охлаждения из жидкой фазы. В рамановском спектре, измеренном при 165 °C в фазе ИЖ, количество линий, связанных с вибрациями тетраэдра ClO_4^-, уменьшается. Остаются линии $\nu = 934\,\mathrm{cm}^{-1}$ (ν_1), $466\,\mathrm{cm}^{-1}$ (ν_2), $1122\,\mathrm{cm}^{-1}$ (ν_3), $626\,\mathrm{cm}^{-1}$ (ν_4) (рис. 2, *b, c*). Отметим, что в водных растворах перхлорной кислоты и солей перхлорной кислоты, как и в расплаве MBI·$HClO_4$, наблюдаются линии $\nu = 934, 462, 1122, 629\,\mathrm{cm}^{-1}$, соответствующие симметрии T_d тетраэдра [9,10].

Вырождение мод, связанных с колебаниями тетраэдра ClO_4^- в фазе ИЖ, свидетельствует о том, что форма тетраэдров близка к идеальной, и тетраэдр ClO_4^- очень слабо связан с катионом MBI-H^+. Это также подтверждает вывод о том, что в фазе ИЖ молекула MBI остается протонированной, т.е. присутствует в виде катиона MBI-H^+, а перхлорная кислота — в виде аниона ClO_4^-. К сожалению, наблюдение рамановских спектров в промежуточном состоянии оказалось невозможным из-за сильной люминесценции. Интенсивность люминесценции, возникающей в этой фазе, примерно на два

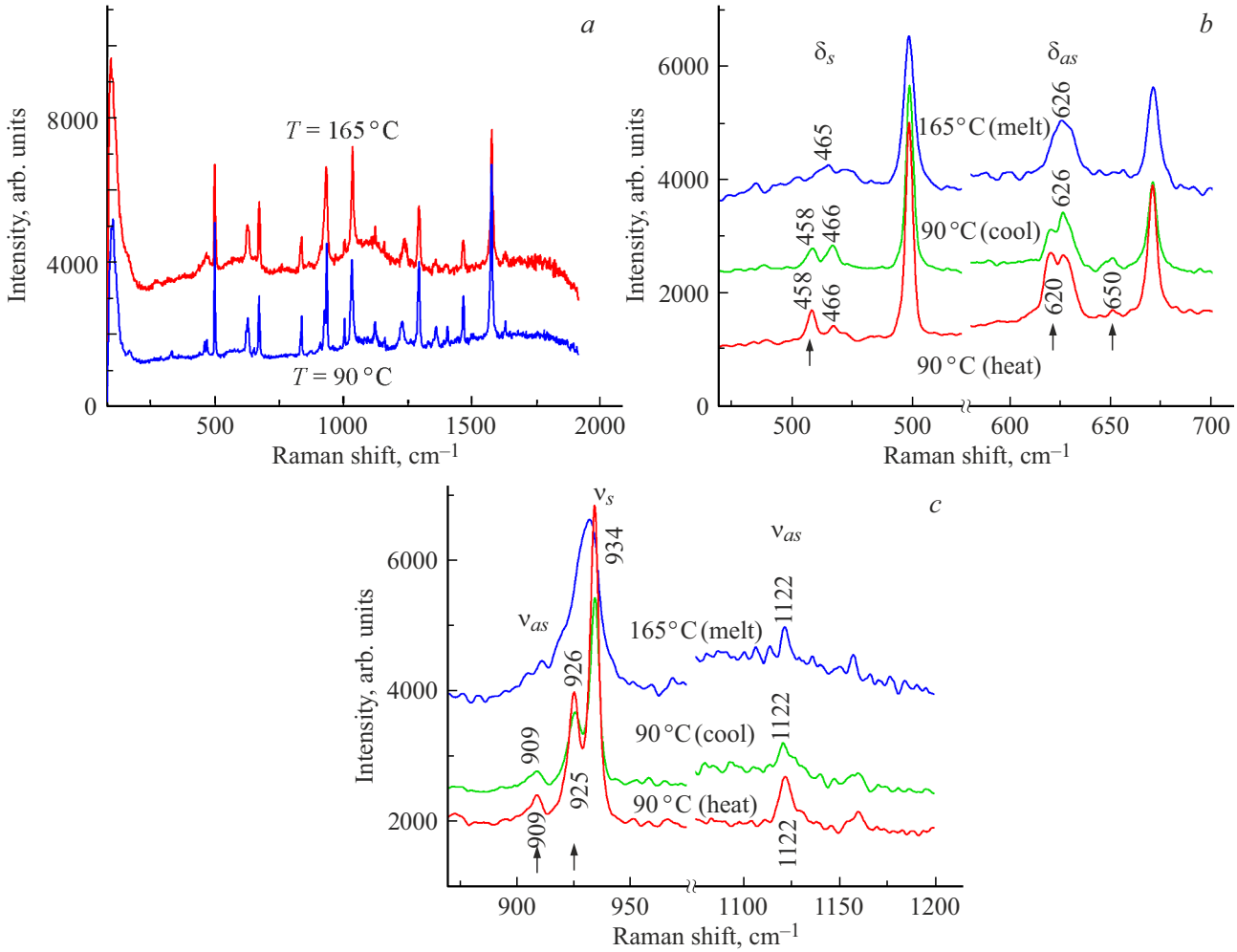


Рис. 2. (a) Спектры рамановского рассеяния в пленке MBI·HClO$_4$/Al$_2$O$_3$ в фазе ИК (T = 90 °C) и ИЖ (T = 165 °C). Спектры рамановского рассеяния в области 450–700 cm^{-1} (b) и 900–1200 cm^{-1} (c) при T = 90 °C после нагрева от комнатной температуры (фаза ИК, красные линии), при T = 165 °C (расплав, фаза ИЖ, синие линии) и при T = 90 °C после охлаждения расплава (фаза ИК, зеленые линии). δ_s и δ_{as} показывают изгибные симметричные (ν_2) и антисимметричные (ν_4) колебания; ν_s и ν_{as} — валентные симметричные (ν_1) и антисимметричные (ν_3) колебания. Стрелки показывают линии, исчезающие в фазе ИЖ.

порядка выше, чем интенсивность рамановского рассеяния. При переходе из состояния ИЖ в промежуточное состояние, а затем из промежуточного состояния в фазу ИК люминесценция скачком появляется и исчезает.

В отличие от рамановских спектров спектры инфракрасного поглощения хорошо измеряются во всем исследованном температурном диапазоне (рис. 3, a). Как и в случае рамановских спектров частоты линий FTIR, измеренные при комнатной температуре, близки к наблюдаемым в монокристаллах MBI·HClO$_4$ [6]. В спектрах FTIR имеются линии, проявляющиеся во всех фазах, причем при переходе в фазу ИЖ частоты некоторых линий практически не меняются (660, 820, 895, 1030, 1150, 1220, 1290 cm^{-1}), у других — немного увеличиваются (1258, 2828, 2880, 2938, 2992, 3080 cm^{-1}) или уменьшаются (754 773, 932, 954, 997 cm^{-1}) (рис. 3, a). Температурные изменения частот этих линий имеют обратимый характер. Некоторые линии (868, 891, 1001, 1121, 1184, 1946, 3024 cm^{-1}) не проявляются в фазе ИЖ. Имеется также ряд линий, энергия которых демонстрирует температурный гистерезис (рис. 3, b, d).

Изменения частот молекулярных колебаний при переходе в жидкое состояние связано, очевидно, с разрывом связей между ионами, образующими кристаллическую решетку при низкой температуре. В состоянии ИЖ эти ионы находятся в свободном состоянии в своей наиболее симметричной форме. Разрыв межионных связей может сопровождаться как увеличением, так и уменьшением энергий колебаний внутримолекулярных связей.

Особый интерес вызывают линии, для которых изменение температуры от 295 к 450 K и обратно сопровождается гистерезисом. В состоянии ИК частоты этих мод практически не меняются с увеличением температуры. При переходе в состояние ИЖ частоты этих мод увеличиваются, а при понижении температуры — вплоть до перехода в состояние ИК — остаются теми

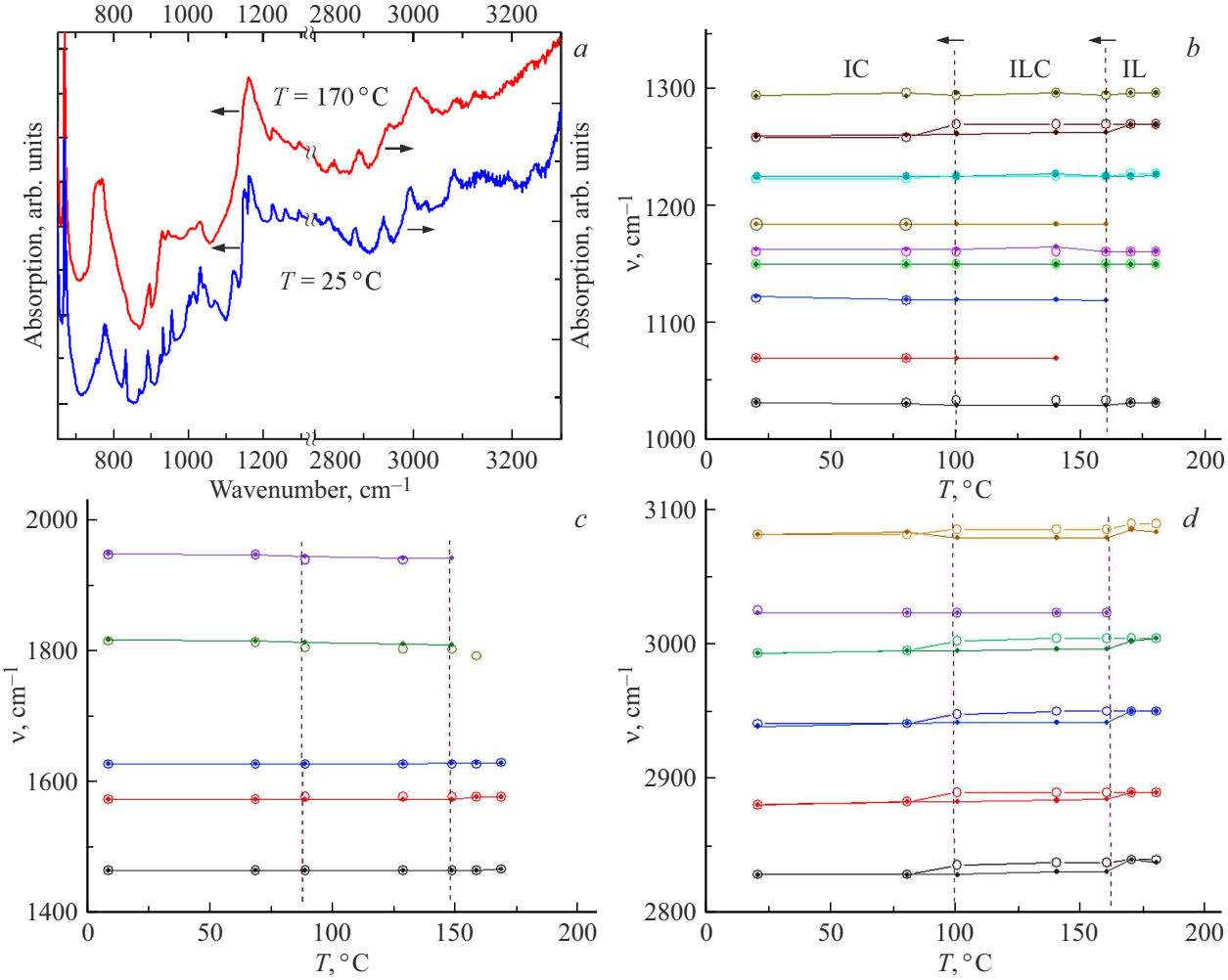


Рис. 3. (*a*) Спектры инфракрасного поглощения при $T = 25\,^{\circ}\mathrm{C}$ (ИК), 179 °C (ИЖ) в спектральных областях 700–1300 cm^{-1} и 2800–3300 cm^{-1}, для удобства восприятия спектры сдвинуты по оси ординат. Температурные зависимости резонансных частот линий FTIR, проявляющихся в диапазонах 1000–1300 cm^{-1} (*b*), 1300–2000 cm^{-1} (*c*), 1800–3100 cm^{-1} (*d*). Сплошные кружки соответствуют нагреву, пустые — охлаждению. Штриховыми вертикальными линиями схематически обозначены области ИЖ (IL), промежуточной фазы (ILC) и ионного кристалла (IC) при охлаждении из фазы ИЖ.

Частоты (cm-1) и интерпретация линий, показывающих температурный гистерезис, в состояниях ИК, ИЖ и в промежуточной фазе

Интерпретация линий	ИК, 295 K	ИЖ, 450 K	Промежуточная фаза, 433–370 K
δCCH + νCN + νCC	1258 ± 1	1269 ± 1	1269 ± 1
–	2828	2837	2837
–	2880	2889	2889
MνCH	2938	2949	2949
MνCH	2992	3003	3003
νCH	3080	3084	3084

же, что и в ИЖ. Частоты этих линий в состоянии ИК, промежуточном состоянии и в состоянии ИЖ, а также интерпретация этих мод приведены в таблице.

Линии, демонстрирующие температурный гистерезис, связаны с колебаниями связей C–H, которые присутствуют в молекуле MBI-H^+ как в бензольном, так и в имидазольном кольцах. Тот факт, что частоты этих линий практически не изменяются при переходе из фазы ИЖ в промежуточную фазу, свидетельствует о том, что катионы в промежуточной фазе остаются свободными, что указывает на реализацию в этой фазе жидкокристаллического состояния.

Таким образом, температурные исследования частот рамановских линий в пленках MBI·$HClO_4$ в различных фазах (ИК, промежуточная фаза, ИЖ) показали, что переход в состояние ИЖ сопровождается приближением формы тетраэдров ClO_4^- к идеальному тетраэдру. Об этом свидетельствует уменьшение числа линий, связанных с колебаниями тетраэдров в фазе ИЖ по сравнению с ИК. Наблюдение линий, связанных с тетраэдрами в ИЖ, подтверждает вывод о том, что как ИК, так и

ИЖ образованы катионами MBI-H^+ и анионами ClO_4^-. Изучение спектров инфракрасного поглощения FTIR показало, что как в фазе ИЖ, так и в промежуточной фазе молекулы MBI остаются свободными, что указывает на образование в этой фазе жидкокристаллического состояния. Это подтверждает результаты, полученные ранее с помощью оптической поляризационной спектроскопии.

Дополнительная информация о промежуточном состоянии пленок может быть получена с помощью измерений методом XRD при различных температурах. Также планируется провести исследования люминесценции, наблюдающейся в промежуточной фазе. Большой интерес вызывают эксперименты с использованием рамановской и инфракрасной спектроскопии при приложении электрического поля в фазе ИЖ, когда на границе металлический электрод — ИЖ возникают двойные электрические слои.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Göllei. *Dielectric Characteristics of Ionic Liquids and Usage in Advanced Energy Storage Cells.* In: S. Handy, Ed. „*Progress and Developments in Ionic Liquids*“ (InTech, 2017). DOI: 10.5772/62621

[2] K. Binnemans. Chem. Rev., **105**, 4148–4204 (2005). DOI: 10.1021/cr0400919

[3] Sh. Zhang, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Deng. Chem. Rev., **117** (10), 6755–6833 (2016). DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00509

[4] G. Saielli. Crystals, **9**, 274 (2019). DOI: 10.3390/cryst9050274

[5] A.T. Mohammad, O.S. Khalefa, H.T. Srinivasa, W.A. Ameen. Liquid Crystals, **48** (8), 1140–1150 (2020). DOI: 10.1080/02678292.2020.1849834

[6] E. Balashova, A. Zolotarev, A.A. Levin, V. Davydov, S. Pavlov, A. Smirnov, A. Starukhin, B. Krichevtsov, H. Zhang, F. Li, H. Luo, H. Ke. Materials, **16** (5), 1994 (2023). DOI: 10.3390/ma16051994

[7] Е.В. Балашова, А.А. Левин, Б.Б. Кричевцов. Письма ЖТФ, **50** (24), 84–88 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.24.59447.6466k [E.V. Balashova, A.A. Levin, B.B. Krichevtsov. Tech. Phys. Lett., **50** (12), 157–161 (2024). DOI: 10.61011/TPL.2024.12.60381.6466k].

[8] Б.А. Колесов. *Прикладная КР-спектроскопия* (Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2018).

[9] A.I. Karelin, L.S. Leonova, N.S. Tkacheva, S.E. Nadkhina, Yu.A. Dobrovolsky. Heliyon, **8** (11), e11450 (2022). DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e11450

[10] A. Antic-Jovanovič, M. Jeremič, M. Lalič, D.A. Long. J. Raman spectr., **20**, 523–528 (1989). DOI: 10.1002/jrs.1250200808