

06,11

Структурная эволюция молекулярного сегнетоэлектрика хлорида диизопропиламмония (DIPAC)

© Н.И. Ускова^{1,2}, Е.В. Чарная¹, Д.Ю. Подорожкин¹, С.В. Барышников^{3,4}, И.В. Егорова³, А.Ю. Милинский³

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения,
Санкт-Петербург, Россия

³ Благовещенский государственный педагогический университет,
Благовещенск, Россия

⁴ Амурский государственный университет,
Благовещенск, Россия

E-mail: charnaya@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 января 2020 г.

В окончательной редакции 30 января 2020 г.

Принята к публикации 4 февраля 2020 г.

Исследовались изменения структуры нового молекулярного сегнетоэлектрика хлорида диизопропиламмония ($C_6H_{16}ClN$, DIPAC), происходящие при комнатной температуре, методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения (CP-MAS) и рентгеноструктурного анализа. Измерения методом ЯМР проводились на ядрах ^{13}C . В зависимости от времени и термообработки наблюдались моноклинная сегнетоэлектрическая и орторомбическая неполярная фазы, а также их сосуществование. Показано, что полярная модификация DIPAC при комнатной температуре трансформируется со временем в неполярную орторомбическую структуру.

Ключевые слова: хлорид диизопропиламмония, DIPAC, органические сегнетоэлектрики, ^{13}C ЯМР, CP-MAS, фазовый переход, структурная эволюция.

DOI: 10.21883/FTT.2020.07.49472.016

1. Введение

Органические сегнетоэлектрики проявляют все фундаментальные свойства, присущие неорганическим сегнетоэлектрикам [1,2], и обладают такими преимуществами, как экологическая безопасность и легкий вес. Однако известные до недавнего времени органические полярные материалы имели низкие температуры фазовых переходов и слабую спонтанную поляризацию. Эти недостатки были преодолены в последние годы, когда в ходе систематического изучения молекулярных сегнетоэлектриков было обнаружено несколько органических соединений сходного состава с достаточно высокой температурой Кюри и значительной спонтанной поляризацией [3–5]. Первыми полярные свойства были выявлены в хлориде диизопропиламмония ($C_6H_{16}ClN$, DIPAC) с температурой Кюри $T_c = 440$ К и спонтанной поляризацией $P_s = 8.2 \mu C/cm^2$ [3]. Рентгеноструктурные исследования показали, что при комнатной температуре DIPAC может находиться в одной из морфологических фаз с ромбической симметрией $P2_12_12_1$ [6] или с моноклинной симметрией $P2_1$ [3]. В конкретных случаях структура зависит от условий синтеза и температурной предыстории. Сегнетоэлектрической является фаза $P2_1$, из которой DIPAC переходит в параэлектрическую фазу с симметрией $P2_1/m$ при T_c . Диэлектрические исследования подтвердили сегнетоэлектрическую природу структурного фазового перехода, при котором наблюда-

лась классическая диэлектрическая аномалия [3]. Выявленные свойства делают хлорид диизопропиламмония перспективной альтернативой перовскитным сегнетоэлектрикам.

С момента открытия сегнетоэлектричества в DIPAC проводились различные исследования полярной фазы [7–11]. Однако эти исследования не затрагивали проблему стабильности сегнетоэлектрической модификации при комнатной температуре в течение длительного времени. Ввиду наблюдаемого полиморфизма DIPAC вопрос о возможной трансформации его структуры со временем требует детального изучения с точки зрения перспектив практических применений.

В настоящей статье представлены результаты исследований поликристаллического DIPAC методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и порошковой рентгеновской дифракции при комнатной температуре с целью анализа фазового состояния в зависимости от времени и термообработки. ЯМР позволяет исследовать материалы на микроскопическом уровне и дает ценную информацию о структурных изменениях при фазовых переходах [12].

2. Образцы и эксперимент

Кристаллический хлорид диизопропиламмония был получен реакцией диизопропиламина с 30% водным

раствором HCl с последующей перекристаллизацией в метиловом спирте. При комнатной температуре хлорид диизопропиламмония кристаллизовался с образованием моноклинной кристаллической решетки с пространственной группой $P2_1$. Это подтверждают данные порошковой рентгеновской дифракции, полученные непосредственно после синтеза с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Discover с излучением $\text{CuK}\alpha$ (1.5408 Å). Структура согласуется с базой данных ICDD, код 00-009-0589. Моделирование полученного рентгеновского спектра DIPAC дает параметры элементарной ячейки $a = 7.66$ Å, $b = 7.947$ Å, $c = 7.759$ Å и $\beta = 114.87^\circ$, которые также соответствуют рентгеновским результатам, представленным в [3].

Для измерений использовали два образца. Образец 1 представлял собой синтезированный кристаллический порошок DIPAC. Образец 2 был приготовлен в виде таблетки диаметром 12 и толщиной 1.5 mm, спрессованной из кристаллического порошка DIPAC под давлением 6000–7000 kg/cm^2 .

Измерения методом ЯМР проводились в условиях вращения под магическим углом (MAS) на импульсном спектрометре Bruker Avance 400 при комнатной температуре с использованием датчика MAS WVT. Скорость вращения составляла 4 kHz. Для получения спектра ЯМР применялась методика переноса поляризации от протонов к изотопу углерода ^{13}C (CP, кросс-поляризация). В качестве референса брался сигнал ЯМР от изотопа ^{13}C в TMS (тетраметилсилан) [13]. Для получения рентгеновских спектров использовался дифрактометр, описанный выше.

3. Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены спектры ЯМР ^{13}C , полученные при комнатной температуре для образца 1 в разное время в течение четырнадцати месяцев. Первая серия измерений была начата через две недели после синтеза образцов. Спектры снимались в течение месяца. До и между измерениями образец хранился при комнатной температуре в лабораторных условиях. Полученные за это время спектры ЯМР полностью воспроизводились. Пример спектра ЯМР показан на рис. 1, *a*. Аналогичные измерения проводились и для образца 2, который также выдерживался при комнатной температуре. Для этого образца были получены спектры ЯМР, совпадающие со спектром, приведенным на рис. 1, *a*.

Как видно из рис. 1, *a*, спектр ЯМР демонстрирует наличие пяти хорошо различимых линий, из которых четыре находятся в низкочастотной части спектра близко друг к другу, а одна линия сдвинута в высокочастотную область. При этом интенсивности одиночной линии и линий квадруплета соотносятся как 2 : 1 : 1 : 1 : 1. Положение и интенсивность линий в спектре приведены в таблице. Известно, что при комнатной температуре в структуре DIPAC имеются шесть кристаллографически неэквивалентных положений углерода: два углерода в

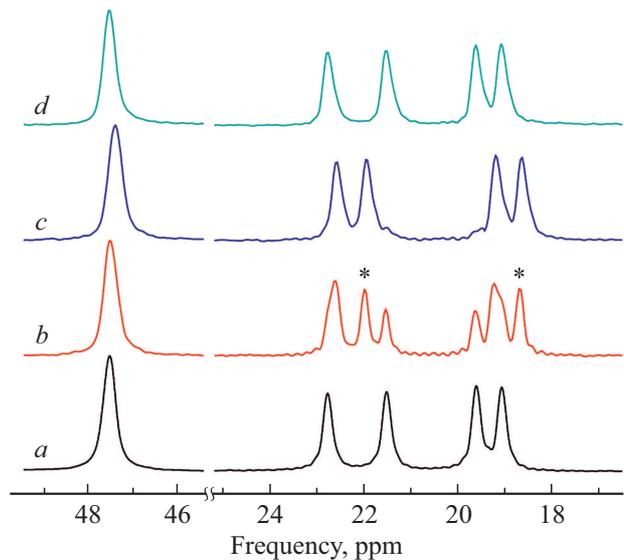


Рис. 1. Спектры ^{13}C CP-MAS NMR DIPAC (образец 1) при комнатной температуре, полученные: *a* — после синтеза, *b* — через шесть месяцев, *c* — через четырнадцать месяцев, *d* — через четырнадцать месяцев (после нагрева).

группах $-\text{CH}-$ и четыре углерода в группах $-\text{CH}_3$ [3]. Это позволяет, следуя работе [11], приписать наблюдаемый квадруплет в низкочастотной области спектра углеродам в группах $-\text{CH}_3$. Линия ЯМР на частоте 47.5 ppm соответствует двум углеродам из группы $-\text{CH}-$, частоты ЯМР которых близки, что приводит к слиянию двух линий в одну. Соотношение интенсивностей линий спектра согласуется с такой интерпретацией спектра. Поскольку согласно данным рентгеновской дифракции образцы имели моноклинную структуру $P2_1$, то показанный на рис. 1, *a* спектр характерен для полярной фазы DIPAC.

Через шесть месяцев снова были проведены измерения методом ЯМР образца 1. Как и в первой серии измерений, спектры ЯМР полностью воспроизводились при повторных экспериментах. Однако вид спектров значительно изменился по сравнению со спектрами, полученными в первой серии. Подчеркнем, что между

Положение δ_{iso} и интенсивность I линий в спектрах ЯМР для образца 1 DIPAC

После синтеза		Через 6 месяцев		Через 14 месяцев	
δ_{iso} , ppm	I , г.у.	δ_{iso} , ppm	I , г.у.	δ_{iso} , ppm	I , г.у.
47.5	2	47.5	3.4	47.4	2.2
22.8	1	22.6	1.6	22.6	1.0
		21.9	1.0	21.9	1.0
21.5	1	21.5	0.6	21.5	0.1
19.6	1	19.6	0.6	19.6	0.1
19.1	1	19.2	1.6	19.2	1.0
		18.6	1.0	18.6	1.0

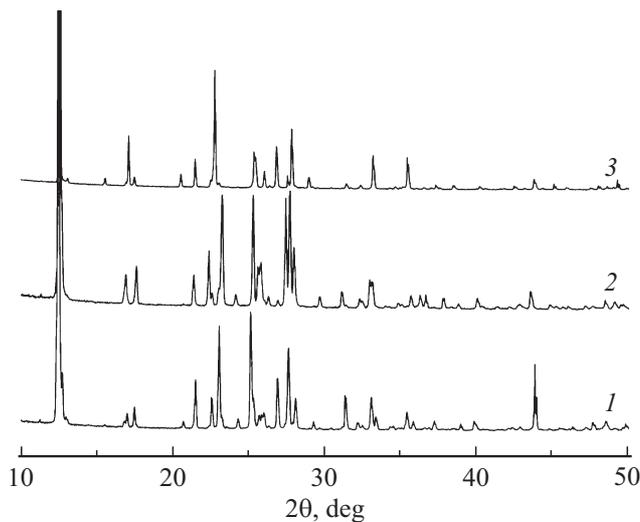


Рис. 2. Рентгеновские спектры для DIPAC, полученные при комнатной температуре: 1 — образец 1 через четырнадцать месяцев после синтеза до нагрева, 2 — образец 1 через четырнадцать месяцев после синтеза после нагрева, 3 — образец 2 через одиннадцать месяцев после синтеза.

измерениями первой и второй серий образцы выдерживались при комнатной температуре. Пример спектра, полученного через шесть месяцев, показан на рис. 1, *b*. На этом рисунке видно, что кроме пяти линий, присутствовавших в спектре на рис. 1, *a*, наблюдаются еще две хорошо различимые линии, отмеченные звездочкой. Кроме того, линии на частотах 47.5, 22.6 и 19.2 ppm заметно уширяются, а их форма искажается. Положение и интенсивность линий в спектре на рис. 1, *b* приведены в таблице. Очевидно, что появление дополнительных линий в спектре и искажение части линий являются следствием формирования второй структурной модификации DIPAC в результате фазового перехода. Из таблицы следует, что интенсивность дополнительных линий в низкочастотной области спектра больше, чем интенсивность линий на частотах 21.5 и 19.6 ppm, которые соответствуют полярной моноклинной фазе DIPAC. При этом, интенсивности линий на частотах 47.5, 22.6 и 19.2 ppm согласуются с предположением, что эти линии принадлежат как спектру для полярной моноклинной фазы, так и спектру для второй структурной модификации. В частности, линия в высокочастотной области спектра представляет собой наложение двух линий, принадлежащих полярной структуре, и двух линий, обусловленных появлением второй модификации DIPAC.

Через четырнадцать месяцев после синтеза образец 1 был снова исследован при комнатной температуре методами ЯМР и рентгеновской дифракции. Рентгеновский спектр показан на рис. 2(1). В спектре присутствует несколько слабых линий от DIPAC в моноклинной фазе, но основные линии спектра соответствуют ромбической фазе $P2_12_12_1$ с постоянными решетками $a = 7.835 \text{ \AA}$, $b = 8.263 \text{ \AA}$, $c = 13.274 \text{ \AA}$, которые хорошо согласуются

с базой данных ICDD и с рентгеновскими данными, полученными в [6]. Таким образом, можно говорить о фазовом переходе из сегнетоэлектрической моноклинной фазы в неполярную ромбическую, который почти полностью закончился в образце 1 за четырнадцать месяцев, прошедших после его синтеза.

Спектр ЯМР, наблюдаемый в то же время, представлен на рис. 1, *c*. Положение и интенсивность линий в спектре на рис. 1, *c* сведены в таблице. Сравнение с данными ЯМР, приведенными на рис. 1, *a*, *b*, показывает, что этот спектр, как и спектр, полученный через шесть месяцев после синтеза, демонстрирует присутствие двух кристаллических фаз. Слабые линии, например, на частотах 21.5 и 19.6 ppm, принадлежат моноклинной фазе $P2_1$. Положения интенсивных линий совпадают с положениями дополнительных линий, появившихся через шесть месяцев хранения образца 1. Из рис. 1, *c* видно, что новая фаза DIPAC, сформировавшаяся в результате временной эволюции за четырнадцать месяцев, является доминирующей. Полученный результат полностью коррелирует с рентгеновскими данными. Это позволяет приписать основные линии в спектре ЯМР на рис. 1, *c* и дополнительные линии в спектре на рис. 1, *b* ромбической неполярной фазе $P2_12_12_1$. Спектр для ромбической фазы состоит из пяти линий, как и спектр для полярной моноклинной модификации, но линии в спектре заметно смещены, что делает возможным идентификацию кристаллической структуры DIPAC по данным ЯМР.

Для проверки возможности восстановления полярной моноклинной фазы при термообработке образец 1 был нагрет до температуры 450 K, а затем снова охлажден до комнатной температуры. Спектр ЯМР, снятый при комнатной температуре после нагрева, полностью совпадал со спектром, который наблюдался после синтеза (см. рис. 1, *d*). Положение и интенсивность линий совпадали со значениями в первом столбце таблицы. Это доказывает, что весь образец находится в моноклинной фазе $P2_1$. Со спектром ЯМР полностью согласуется рентгеновский спектр, показанный на рис. 2(2). Он совпадает с рентгеновским спектром, полученным после синтеза DIPAC, и соответствует моноклинной структуре [3,11].

Образец 2, представляющий собой спрессованную таблетку из кристаллического порошка DIPAC, исследовался методом порошковой рентгеновской дифракции через одиннадцать месяцев после синтеза, в течение которых он хранился при комнатной температуре. Соответствующий спектр показан на рис. 2(3). Линии спектра соответствуют ромбической структуре с симметрией $P2_12_12_1$. Таким образом, проведенные измерения показывают, что в спрессованном порошке DIPAC трансформация структуры при комнатной температуре из моноклинной $P2_1$ -фазы в ромбическую происходит несколько быстрее, чем в неспрессованном кристаллическом порошке. Действительно, образец 2

уже через одиннадцать месяцев после синтеза полностью перешел в ромбическую модификацию, тогда как образец 1 частично оставался в моноклинной фазе через четырнадцать месяцев после синтеза. Разная скорость трансформации структуры в двух образцах, возможно, обусловлена механическими напряжениями, возникающими при прессовке.

4. Заключение

Проведенные исследования показали, что поликристаллический хлорид диизопропиламмония подвержен старению. Со временем при комнатной температуре происходит структурный фазовый переход с медленной кинетикой, при котором исходная полярная моноклинная фаза $P2_1$ переходит в неполярную ромбическую фазу $P2_12_12_1$. Трансформация структуры DIPAC проявляется в изменении спектров ЯМР ^{13}C и рентгеновской дифракции. После термообработки (нагрева выше 440 К) DIPAC возвращается в сегнетоэлектрическую фазу.

Благодарности

Измерения проводились на оборудовании Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19-29-03004.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Owczarek, K.A. Hujsak, D.P. Ferris, A. Prokofjevs, I. Majerz, P. Szklarz, H. Zhang, A.A. Sarjeant, C.L. Stern, R. Jakubas, S. Hong, V.P. Dravid, J.F. Stoddart. *Nature Commun.* **7**, 13108 (2016).
- [2] M. Owczarek, K.A. Hujsak, D.P. Ferris. *Nature Commun.* **7**, 357 (2016).
- [3] D.-W. Fu, W. Zhang, H.-L. Cai, J.-Z. Ge, Y. Zhang, R.-G. Xiong. *Adv. Mater.* **23**, 5658 (2011).
- [4] D.-W. Fu, H.-L. Cai, Y. Liu, Q. Ye, W. Zhang, Y. Zhang, X.-Y. Chen, G. Giovannetti, M. Capone, J. Li, R.-G. Xiong. *Science* **339**, 425 (2013).
- [5] A. Piecha, A. Gagor, R. Jakubas, P. Szklarz. *Cryst. Eng. Commun.* **15**, 940 (2013).
- [6] P. Prince, J.A. Miller, F.R. Fronczek, R.D. Gandour. *Acta Cryst. C* **46**, 336 (1990).
- [7] T. Apih, V. Vagar, J. Seliger. *J. Phys. Chem. C* **120**, 6180 (2016).
- [8] C. Jiang, W.-Y. Tong, H. Lin, C. Luo, H. Peng, C.-G. Duan. *Phys. Status Solidi A* **214**, 1700029 (2017).

- [9] L. Louis, K.C. Pitike, A. Ghosh, S. Poddar, S. Ducharme, S.M. Nakhmanson. *J. Mater. Chem. C* **6**, 1143 (2018).
- [10] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Y. Milinskiy, V.A. Parfenov, I.V. Egorova. *Phase Transit.* **91**, 293 (2018).
- [11] N.I. Uskova, E.V. Charnaya, D.Y. Podorozhkin, S.V. Baryshnikov, A.Y. Milinskiy, I.V. Egorova. *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 505404 (2019).
- [12] M.E. Lines, A.M. Glass. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford Clarendon Press, N. Y., Oxford Univ. Press, 2001.
- [13] R.K. Harris, E.D. Becker, S.M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger. *Pure Appl. Chem.* **73**, 1795 (2001).

Редактор К.В. Емцев