

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

© Б.Б. Кричевцов<sup>1</sup>, С.И. Павлов<sup>1</sup>, А.В. Редьков<sup>2</sup>, Е.В. Балашова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> 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  $C_8H_8N_2 \cdot HClO_4$  (МБИ- $HClO_4$ ) выращены на подложках сапфира  $Al_2O_3(0001)$ . Исследованы частоты молекулярных колебаний МБИ- $HClO_4$  при фазовых переходах из состояния ионного кристалла (ИК) в промежуточную фазу и в фазу ионной жидкости (ИЖ). Изучались рамановские спектры в диапазоне  $80-3300\text{ см}^{-1}$ , а также спектры инфракрасного поглощения и отражения (FTIR) в диапазоне  $650-5000\text{ см}^{-1}$ . Показано, что в фазе ИЖ, как и в фазе ИК, молекула МБИ остается протонированной в виде катиона  $МБИ-H^+$ , 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.

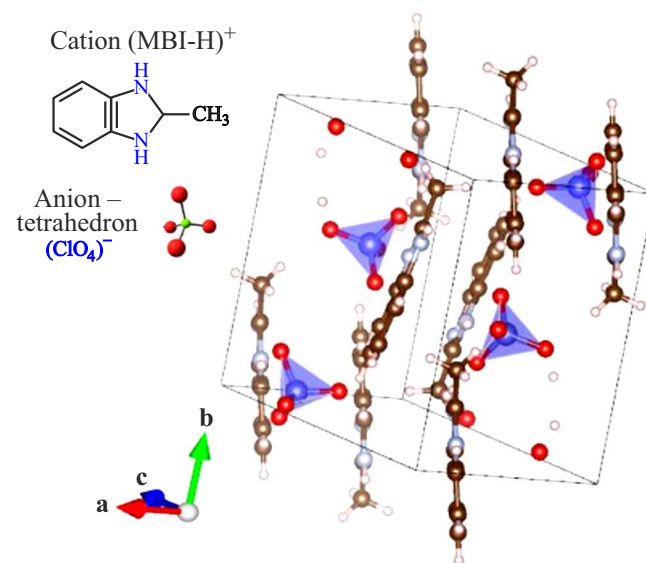
DOI: 10.61011/OS.2025.11.62158.7977-25

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  $C_8H_8N_2$  (МБИ) и перхлорной кислоты  $HClO_4$  был синтезирован новый полуорганический кристалл 2-метилбензимидазолперхлорат (МБИ- $HClO_4$ ) [6]. При комнатной температуре МБИ- $HClO_4$  кристаллизуется в centrosymmet-

ричной 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  $МБИ-H^+$  и анионов  $ClO_4^-$  (рис. 1).

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



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

сокотемпературный — при  $T_{c1}^h = 168.4^\circ\text{C}$  (при охлаждении  $T_{c1}^c = 157.8^\circ\text{C}$ ) [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  $\text{MBI}\cdot\text{HClO}_4$ , 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  $\text{MBI}\cdot\text{HClO}_4$ , выращенных на подложках сапфира, при фазовых переходах из состояния ИК в промежуточную фазу и в фазу ИЖ.

Пленки  $\text{MBI}\cdot\text{HClO}_4$  толщиной  $h \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  выращивались на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  методом испарения из водного раствора очищенных монокристаллов  $\text{MBI}\cdot\text{HClO}_4$ . Выращенные пленки представляли собой текстурированные структуры с направлением кристаллографических плоскостей ( $h0h$ ) параллельно поверхности пленки. 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  $\nu = 80\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  были получены с помощью конфокального микроскопа Alpha 300R (Witec, Германия) в геометрии обратного рассеяния с использованием лазерного диода, работающего на длине волны  $532\text{ nm}$ . Измерения проводились в температурном интервале  $295\text{--}450\text{ K}$ . Лазерное излучение фокусировалось на образце в пятно диаметром  $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ , что позволяло получать спектры от отдельных капель, образующихся при переходе пленки в состояние ИЖ.

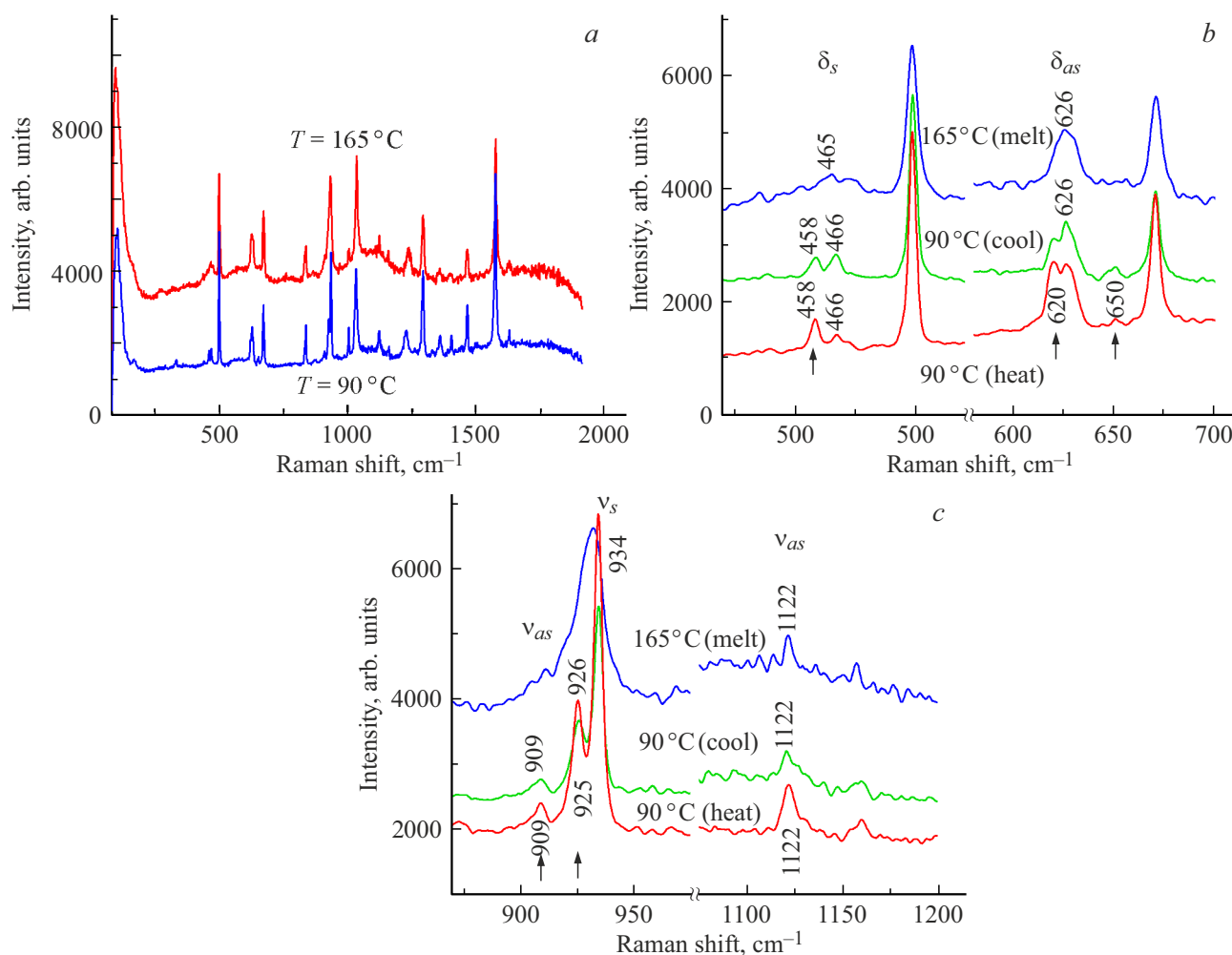
Спектры инфракрасного поглощения и отражения измерялись в температурном интервале  $295\text{--}450\text{ K}$  с помощью инфракрасного фурье-спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония) в диапазоне  $\nu = 650\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$  при температурах, соответствующих образованию фазы ИК, промежуточному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

При комнатной температуре в фазе ИК спектры рамановского рассеяния монокристаллов  $\text{MBI}\cdot\text{HClO}_4$  в исследуемом диапазоне частот состоят из большого числа линий, связанных с молекулярными колебаниями протонированной молекулы  $\text{MBI}\cdot\text{H}^+$  и тетраэдров  $\text{ClO}_4^-$  [6]. Интерпретация этих линий, основанная на сравнении рамановских спектров в кристаллах и жидкостях, содержащих молекулы  $\text{MBI}$  и  $\text{HClO}_4$ , а также теоретических работ, приведена в [6]. Спектры рамановского рассеяния, измеренные в пленках  $\text{MBI}\cdot\text{HClO}_4$  при  $90^\circ\text{C}$  (фаза ИК), также состоят из набора линий (рис. 2, а), частоты которых практически совпадают с наблюдаемыми в монокристаллах  $\text{MBI}\cdot\text{HClO}_4$ .

Рамановские спектры, измеренные при  $165^\circ\text{C}$  после перехода пленки в состояние ИЖ, близки, но несколько отличаются от спектров, полученных в фазе ИК (рис. 2, б, в). Основное различие проявляется в том, что в кристаллической фазе наблюдаются 9 линий, связанных с колебаниями связей в искаженных тетраэдрах  $\text{ClO}_4^-$ , а в фазе ИЖ остаются только 4 линии.

Свободный ион  $\text{ClO}_4^-$  имеет симметрию  $T_d$ , которой соответствуют четыре основных колебания: невырожденная симметричная валентная мода  $\nu_1$  ( $A_1$ ), дважды вырожденная изгибная (деформационная) мода  $\nu_2$  ( $E$ ), трехкратно вырожденная асимметричная валентная мода  $\nu_3$  ( $F_2$ ) и трехкратно вырожденная асимметричная изгибная мода  $\nu_4$  ( $F_2$ ) [8]. В кристалле  $\text{MBI}\cdot\text{HClO}_4$  тетраэдр  $\text{ClO}_4$  сильно искажен из-за низкой позиционной симметрии  $C_1$  (рис. 1). Это приводит к тому, что вырождение мод  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  в кристалле снимается [6]. Невырожденная валентная мода  $\nu_1$  проявляется при  $933\text{ cm}^{-1}$ ; мода  $\nu_2$  — при  $466$  и  $458\text{ cm}^{-1}$ ; мода  $\nu_3$  — при  $1122$ ,  $925$ ,  $909\text{ cm}^{-1}$ ; мода  $\nu_4$  — при  $619$ ,  $626$ ,  $650\text{ cm}^{-1}$ . Линии, соответствующие этим модам, наблюдаются и в рамановских спектрах пленок в фазе ИК при  $90^\circ\text{C}$  (рис. 2, б, в), измеренных как до перехода в состояние ИЖ, так и после охлаждения из жидкой фазы. В рамановском спектре, измеренном при  $165^\circ\text{C}$  в фазе ИЖ, количество линий, связанных с вибрациями тетраэдра  $\text{ClO}_4^-$ , уменьшается. Остаются линии  $\nu = 934\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $466\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $1122\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ),  $626\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) (рис. 2, б, в). Отметим, что в водных растворах перхлорной кислоты и солей перхлорной кислоты, как и в расплаве  $\text{MBI}\cdot\text{HClO}_4$ , наблюдаются линии  $\nu = 934$ ,  $462$ ,  $1122$ ,  $629\text{ cm}^{-1}$ , соответствующие симметрии  $T_d$  тетраэдра [9,10].

Вырождение мод, связанных с колебаниями тетраэдра  $\text{ClO}_4^-$  в фазе ИЖ, свидетельствует о том, что форма тетраэдров близка к идеальной, и тетраэдр  $\text{ClO}_4^-$  очень слабо связан с катионом  $\text{MBI}\cdot\text{H}^+$ . Это также подтверждает вывод о том, что в фазе ИЖ молекула  $\text{MBI}$  остается протонированной, т.е. присутствует в виде катиона  $\text{MBI}\cdot\text{H}^+$ , а перхлорная кислота — в виде аниона  $\text{ClO}_4^-$ . 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.** (а) Спектры рамановского рассеяния в пленке МБИ-НСlO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в фазе ИК ( $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и ИЖ ( $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Спектры рамановского рассеяния в области  $450\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  (b) и  $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  (c) при  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  после нагрева от комнатной температуры (фаза ИК, красные линии), при  $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$  (расплав, фаза ИЖ, синие линии) и при  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  после охлаждения расплава (фаза ИК, зеленые линии).  $\delta_s$  и  $\delta_{as}$  показывают изгибные симметричные ( $\nu_2$ ) и антисимметричные ( $\nu_4$ ) колебания;  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  — валентные симметричные ( $\nu_1$ ) и антисимметричные ( $\nu_3$ ) колебания. Стрелки показывают линии, исчезающие в фазе ИЖ.

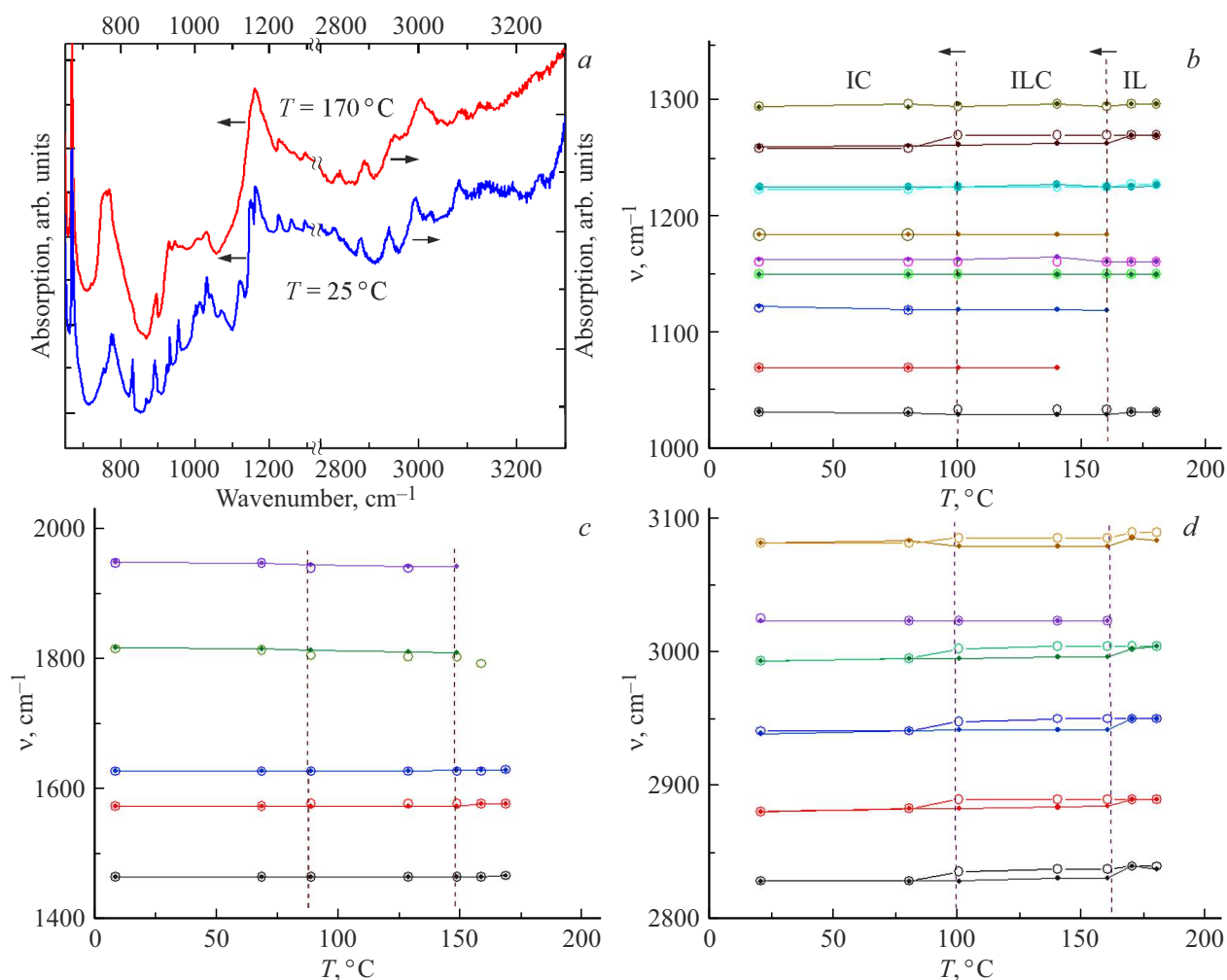
порядка выше, чем интенсивность рамановского рассеяния. При переходе из состояния ИЖ в промежуточное состояние, а затем из промежуточного состояния в фазу ИК люминесценция скачком появляется и исчезает.

В отличие от рамановских спектров спектры инфракрасного поглощения хорошо измеряются во всем исследованном температурном диапазоне (рис. 3, а). Как и в случае рамановских спектров частоты линий FTIR, измеренные при комнатной температуре, близки к наблюдаемым в монокристаллах МБИ-НСlO<sub>4</sub> [6]. В спектрах FTIR имеются линии, проявляющиеся во всех фазах, причем при переходе в фазу ИЖ частоты некоторых линий практически не меняются ( $660, 820, 895, 1030, 1150, 1220, 1290\text{ cm}^{-1}$ ), у других — немного увеличиваются ( $1258, 2828, 2880, 2938, 2992, 3080\text{ cm}^{-1}$ ) или уменьшаются ( $754, 773, 932, 954, 997\text{ cm}^{-1}$ ) (рис. 3, а). Температурные изменения частот этих линий имеют обратимый характер. Некоторые линии ( $868, 891, 1001,$

$1121, 1184, 1946, 3024\text{ cm}^{-1}$ ) 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  $295\text{ K}$  до  $450\text{ K}$  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.** (а) Спектры инфракрасного поглощения при  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ИК),  $179\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ИЖ) в спектральных областях  $700\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  и  $2800\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ , для удобства восприятия спектры сдвинуты по оси ординат. Температурные зависимости резонансных частот линий FTIR, проявляющихся в диапазонах  $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  (b),  $1300\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  (c),  $1800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  (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 ( $\text{cm}^{-1}$ ) и интерпретация линий, показывающих температурный гистерезис, в состояниях ИК, ИЖ и в промежуточной фазе

Интерпретация линий	ИК, 295 К	ИЖ, 450 К	Промежуточная фаза, 433–370 К
$\delta\text{CCN} + \nu\text{CN} + \nu\text{CC}$	$1258 \pm 1$	$1269 \pm 1$	$1269 \pm 1$
—	2828	2837	2837
—	2880	2889	2889
$\nu\text{CH}$	2938	2949	2949
$\nu\text{CH}$	2992	3003	3003
$\nu\text{CH}$	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 С–Н, которые присутствуют в молекуле МВИ-Н<sup>+</sup> 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 МВИ-НСО<sub>4</sub> в различных фазах (ИК, промежуточная фаза, ИЖ) показали, что переход в состояние ИЖ сопровождается приближением формы тетраэдров  $\text{ClO}_4^-$  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 МВІ-Н<sup>+</sup> и анионами ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Изучение спектров инфракрасного поглощения FTIR показало, что как в фазе ИЖ, так и в промежуточной фазе молекулы МВІ 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. Gölle. *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. Krichevstov, 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), 2024, 84–88 (2024) DOI: 10.61011/PJTF.2024.24.59447.6466k [E.V. Balashova, A.A. Levin, B.B. Krichevstov. *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-Jovanović, M. Jeremić, M. Lalić, D.A. Long. *J. Raman spectr.*, **20**, 523–528 (1989). DOI: 10.1002/jrs.1250200808