Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 9, с. 602 – 606

Разупорядочение в пиридине при высоком давлении

Е. Л. Громницкая, И. В. Данилов, М. В. Кондрин[1)], *В. В. Бражкин*

Институт физики высоких давлений РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 октября 2019 г.
После переработки 9 октября 2019 г.
Принята к публикации 9 октября 2019 г.

Пиридин в последнее время привлекает к себе пристальное внимание благодаря своему полиморфизму и способности при высоких давлениях образовывать полимеризованные углеводороды, обладающие большим технологическим потенциалом. Нами были проведены исследования жидких и твердых фаз пиридина методами диэлектрической спектроскопии и импульсным ультразвуковым методом в диапазоне давлений и температур $P < 4.2$ ГПа и $78 < T < 350$ К, что позволило уточнить границу между фазами низкого и высокого давления. Показано, что при кристаллизации из расплава в фазу низкого давления помимо образования кристаллической фазы до 20 % образца переходит в стеклообразное состояние. Перед плавлением фазы низкого давления происходит переход в разупорядоченное состояние, обладающее высокими значениями диэлектрической проницаемости и большим коэффициентом поглощения ультразвука. Все эти особенности отсутствуют в фазе высокого давления.

DOI: 10.1134/S0370274X19210069

Пиридин(C_5H_5N) является гетероциклическим соединением, напоминающим бензол, в котором одна из CH групп замещена азотом. Исследованию этого соединения при высоких давлениях посвящены многочисленные статьи [1–5]. При этом в области давлений 7–9 ГПа и $P > 20$ ГПа была обнаружена полимеризация пиридина, приводящая к образованию двух различных ковалентно связанных соединений, обладающих кристаллической структурой графана и нанонитей (*nanothreads*), соответственно [6, 7]. Вместе с тем полиморфизм молекулярных фаз пиридина при высоких давлениях в настоящее время остается недостаточно изученным. В то же время, подобные исследования позволили бы пролить свет на механизм полимеризации как самого пиридина, так и его близкого аналога бензола.

При низких давлениях до 7 ГПа рентгеновские и спектроскопические исследования позволяют сделать вывод о существовании двух фаз I и II пиридина. Фаза нормального давления (фаза I) обладает ромбической структурой с симметрией $Pna2_1$ [8]. Фаза II с симметрией $P2_12_12_1$, обладающая практически одинаковой с фазой I величиной удельного объема, по всей видимости, стабильна при давлениях $P > 1-2$ ГПа и наблюдается при нормальных давлениях в дейтерированном пиридине (таким образом, пиридин обладает редким свойством изотопического полиморфизма [2]). Вместе с тем, граница между фазами I и II остается неизвестной. Различные исследования [2, 3] демонстрируют существование при комнатной температуре и давлениях ≈ 1.2 ГПа как фазы I, так и фазы II, что, по мнению авторов работы [5], указывает на метастабильность наблюдаемых кристаллических структур и их зависимость от термобарической предыстории образца.

С учетом сходства оптических спектров этих фаз и близости их кристаллических структур требуются принципиально иные экспериментальные методики, которые позволили бы прояснить вопрос о полиморфизме пиридина при давлениях до 2 ГПа. С этой целью нами были предприняты измерения методом диэлектрической спектроскопии и ультразвуковые исследования пиридина.

Ультразвуковая часть исследования проводилась с помощью низкотемпературного ультразвукового пьезометра в диапазоне давлений до 1.1 ГПа в температурном интервале 78–295 К. Измерения скорости и поглощения ультразвука на частотах 5–10 МГц проводились с помощью оригинальной установки на базе системы PXI фирмы National Instruments. Для генерации и приема ультразвуковых волн использовались пьезокерамические пластинки из ниобата лития $LiNbO_3$ с резонансными частотами 5 МГц для сдвиговых и 10 МГц для продольных волн. Точность измерения времени прохождения ультразвукового сигнала ≈ 1 нс. Образец помещался в ячейку высокого давления в тефлоновой капсуле с медными крышками. В ходе эксперимента измерялись время прохож-

[1)]e-mail: mkondrin@hppi.troitsk.ru

дения ультразвукового сигнала и изменение длины образца с точностью до 5 мкм. Помимо исследований под давлением при комнатной температуре были проведены изобарические эксперименты в режиме естественного отогрева установки от 77 до 295 K при фиксированных давлениях.

Измерения методом диэлектрической спектроскопии проводились в камере Тороид с помощью анализатора спектра Novocontrol Alpha в диапазоне частот 1 Гц–2 МГц. Ранее эта методика успешно применялась для изучения стеклования в жидкостях при высоком давлении [9, 10]. Измерительная ячейка представляла из себя тефлоновую капсулу с помещенным внутрь нее медным конденсатором с тефлоновым спейсером, в котором были проделаны отверстия. Электрическая емкость пустого конденсатора составляла 5 мкФ. Средой, передающей давления, являлась исследуемая жидкость. В качестве датчиков температуры и давления применялась термопара хромель-алюмель и манганиновая проволока, соответственно. Точность измерений давления и температуры была $\Delta P = \pm 0.1$ ГПа и $\Delta T = \pm 0.5$ K.

Для того, чтобы учесть явления, связанные с метастабильностью жидких и кристаллических фаз пиридина, нами была использована стандартная процедура изменения температуры и давления, сопровождающаяся изотермическим подъемом давления в жидкой фазе и последующим изобарическом охлаждением и нагревом образца. Приведенные в статье данные собраны на этапе подъема температуры, после перехода образца в твердую фазу. Для изобарических данных подобную методику устранения метастабильности осуществить не удается, поэтому в статье приведены изобарические данные, собранные при подъеме давления.

С помощью диэлектрической спектроскопии было установлено, что пиридин при изотермическом задавливании при комнатной температуре кристаллизуется при 1.2 ГПа, что сопровождается падением диэлектрической проницаемости со значений порядка 10, характерных для жидкой фазы, до 2.5. Наблюдаемое давление перехода оказывается выше, чем равновесное значение кристаллизации пиридина при 295 K, равное 0.55 ГПа, но согласуется с известными литературными данными [5] и вызвано метастабильностью пиридина при высоком давлении. Последующее изотермическое сжатие до 4.2 ГПа не выявило никаких изменений диэлектрической проницаемости, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в этом диапазоне давлений и температур. Упомянутое в литературе стеклование пиридина давлением [5] в наших экспериментах не наблюдалось, и изотермическое сжатие во всех случаях приводило к кристаллизации образца.

При этом при изобарическом охлаждении из расплава в диапазоне давлений от 0 до 0.6 ГПа пиридин переходит в смешанное кристаллическое и стеклообразное состояние, о чем свидетельствует наличие характерного низкочастотного релаксационного процесса с амплитудой порядка 2 (см. рис. 1),

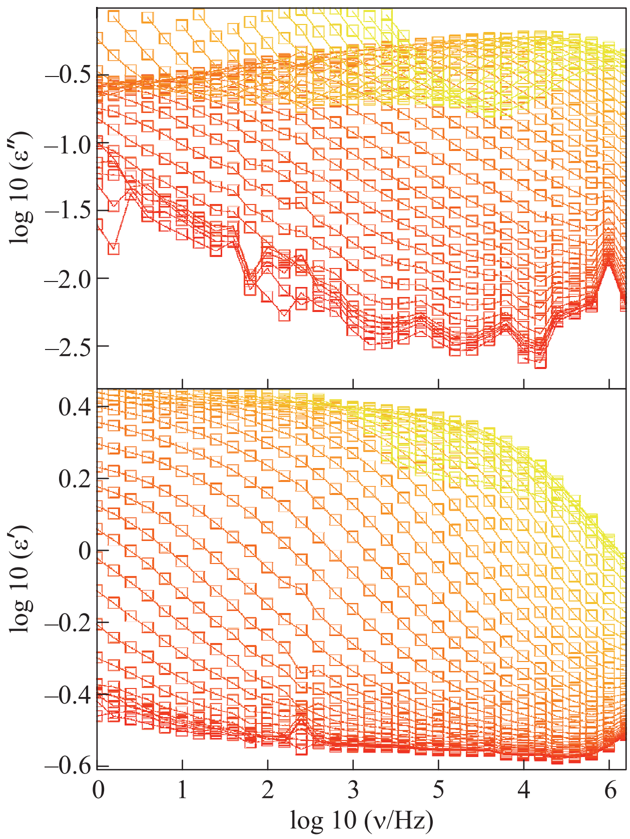

Рис. 1. (Цветной онлайн) Релаксационный процесс в пиридине при 0.6 ГПа в диапазоне температур 172–215 K (ε' и ε'' – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости). Понижение температуры приводит к смещению дисперсии диэлектрической проницаемости в область низких частот. Падение амплитуды релаксационного процесса является результатом холодной кристаллизации

наблюдаемого при последующем отогреве образца. Из сопоставления с величиной диэлектрической проницаемости жидкого пиридина (равной ≈ 10) можно сделать вывод, что в стеклообразном состоянии оказывается примерно 20 % образца. Стеклообразное состояние является неустойчивым и при дальнейшем повышении температуры происходит кристаллизация (*cold crystallization*), сопровождающаяся уменьшением с последующим падением до нуля амплитуды релаксационного процесса. Интересно отметить, что стеклообразное состояние является метастабильным, и совместное наблюдение стеклообразной и кристаллических фаз является необычным явлением, поскольку присутствие кристаллической фазы, находящейся в контакте со стеклообразной или фазой переохлажденноной жидкости, как правило, приводит к кристаллизации всего образца.

Холодная кристаллизация проявляется и в ультразвуковых измерениях как аномалия на температурной зависимости сдвиговых модулей и поглощения ультразвука (см. рис. 2 и 3). Плавление кристал-

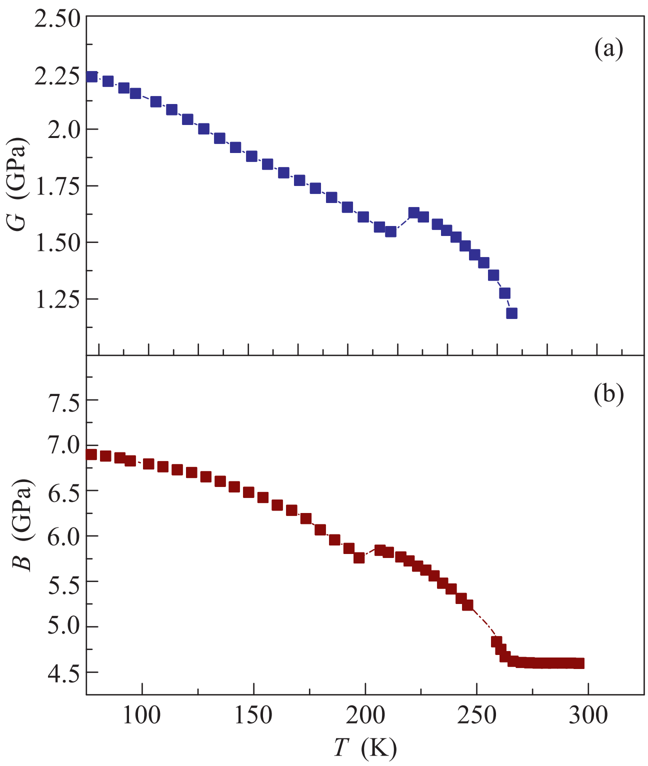

Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости объемного B и сдвигового G упругого модуля при $P = 0.5$ ГПа

лической фазы сопровождается широкими минимумами на поглощении продольных и поперечных ультразвуковых волн. В том же температурном интервале наблюдается падение величины объемного упругого модуля и исчезновение сдвиговой компоненты модуля упругости.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на частоте 2 МГц при давлениях $P \leq 0.6$ ГПа (см. рис. 4) демонстрирует сложное поведение с тремя характерными особенностями. Низкотемпературный широкий максимум обусловлен низкочастотным релаксационным процессом и холодной кристаллизацией. Два других излома

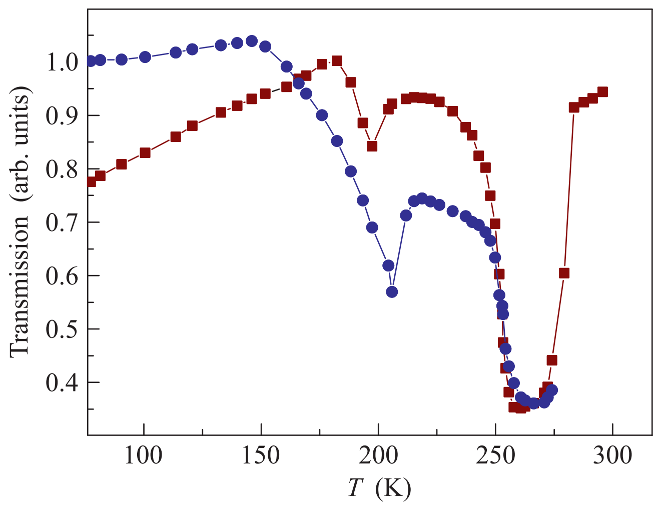

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости коэффициентов прохождения продольных (кружки) и поперечных (квадраты) ультразвуковых волн при $P = 0.5$ ГПа

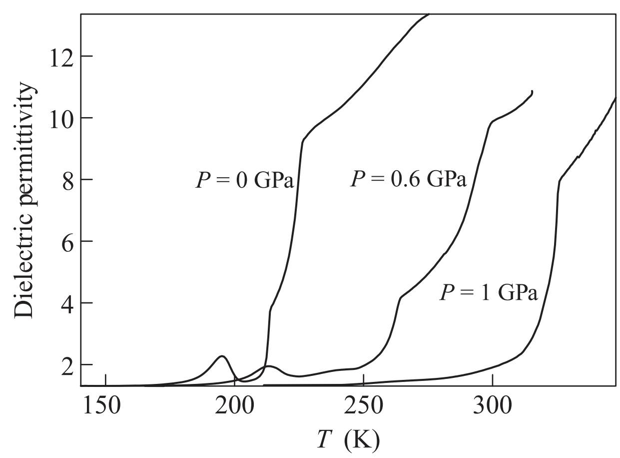

Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на частоте 2 МГц при трех различных давлениях

связаны с плавлением пиридина (высокотемпературный излом) и переходом из ориентационно-упорядоченного состояния, характеризуемого низкими значениями диэлектрической проницаемости, в состояние с ориентационным разупорядочением (с более высокими значениями диэлектрической проницаемости). Это поведение напоминает переход в фазу пластического кристалла в метаноле [11], однако в отличии от метанола пиридин характеризуется более высокой удельной энтропией плавления, так что следует полагать, что ориентационный беспорядок в пиридине оказывается ограниченным и не приводит к свободному вращению молекул кристалла вокруг своих положений равновесия. Температурный интервал, где регистрируются высокие значения диэлектрической проницаемости, предшествует плавлению пиридина, и его границы примерно совпадают с диапазоном, где наблюдается максимум поглощения продольных ультразвуковых волн. Следует заметить, что повышение давления приводит к расширению этого интервала от 15 К при нулевом давлении до 35 К при давлении 0.6 ГПа.

При более высоких давлениях $P > 0.6$ ГПа температурная зависимость диэлектрической проницаемости и скоростей ультразвука меняется. При $= 1$ ГПа изобарическое охлаждение приводит к полной кристаллизации пиридина, что проявляется в исчезновении низкочастотного релаксационного процесса и связанного с ним пика на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (см. рис. 4). Отсутствие стеклообразной фазы, как следствие, приводит к исчезновению аномалии, вызванной холодной кристаллизацией, на температурных зависимостях упругих модулей и поглощения ультразвука. Другим важным отличием температурной зависимости диэлектрической проницаемости при давлении $P = 1$ ГПа от зависимостей, полученных при более низких давлениях, является отсутствие излома, связанного с разупорядочением кристаллической фазы перед плавлением. Таким образом, единственная наблюдаемая на графике особенность обусловлена плавлением пиридина.

Отмеченные аномалии приведены на фазовой диаграмме пиридина, где также были использованы литературные данные (см. рис. 5). Давление $P = 0.9$ ГПа является границей, ниже которой в пиридине наблюдаются эффекты, связанные с разупорядочением: стеклованием и размягчением кристаллической фазы перед плавлением. Их исчезновение при повышении давления мы приписываем переходу из фазы низкого давления (фазы I) в фазу высокого давления (фазу II). Заметим, что давление перехода $P = 0.9$ ГПа оказывается сравнительно более низким, чем предлагавшиеся ранее значения $P = 1$ ГПа [5] и $P = 2$ ГПа [4], полученные на основании оптических измерений.

Таким образом, совместные измерения методами диэлектрической спектроскопии и ультразвука позволили выявить различие в свойствах твердых фаз пиридина и уточнить фазовую границу между ними. Было обнаружено, что при охлаждении из расплава в фазу низкого давления (фазы I) в диапазоне давлений $0 < P < 0.6$ ГПа вместе с кристаллической фазой образуется стекло. Стеклообразное состояние оказывается неустойчивым и при отогреве кристаллизуется. Перед плавлением фаза I переходит в состояние, характеризующееся высокими значениями диэлектрической проницаемости и коэффициентом поглощения ультразвуковых волн. На наш взгляд, такое поведение обусловлено разупорядочением молекул кристалла при температурах, предшествующих плавлению. Указанные аномалии исчезают при повышении давления выше 0.9 ГПа, что мы связываем с переходом в фазу высокого давления пиридина II.

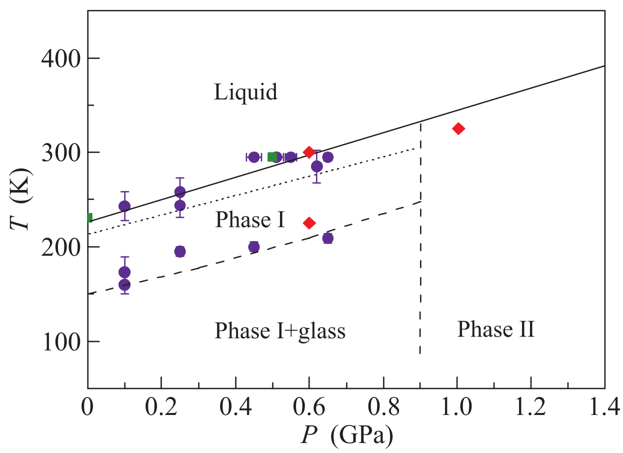

Рис. 5. (Цветной онлайн) Фазовая диаграмма пиридина. Кружками отмечены фазовые превращения в пиридине, полученные в результате ультразвуковых измерений, ромбами – в результате диэлектрической спектроскопии. Квадраты – литературные данные из работы [3]. Сплошной линией показана кривая плавления, штриховыми – границы фаз в твердом пиридине. Тонкая прерывистая линия показывает границу перехода в состояние, характеризующиеся высокими значениями диэлектрической проницаемости и коэффициентом поглощения ультразвука

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант # 19-12-00111).

---

1. A. M. Heyns and M. W. Venter, J. Phys. Chem. **89**, 4546 (1985).
2. S. Crawford, M. T. Kirchner, D. Bläser, R. Boese, W. I. F. David, A. Dawson, A. Gehrke, R. M. Ibberson, W. G. Marshall, S. Parsons, and O. Yamamuro, Angewandte Chemie International Edition **48**, 755 (2009).
3. M. Podsiadlo, K. Jakobek, and A. Katrusiak, Cryst. Eng. Comm. **12**, 2561 (2010).
4. K. K. Zhuravlev, K. Traikov, Z. Dong, S. Xie, Y. Song, and Z. Liu, Phys. Rev. B **82**, 064116 (2010).
5. S. Fanetti, M. Citroni, and R. Bini, J. Chem. Phys. **134**, 204504 (2011).
6. M. V. Kondrin, N. A. Nikolaev, K. N. Boldyrev, Y. M. Shulga, I. P. Zibrov, and V. V. Brazhkin, Cryst. Eng. Comm. **19**, 958 (2017).

7. X. Li, T. Wang, P. Duan, M. Baldini, H.-T. Huang, B. Chen, S. J. Juhl, D. Koeplinger, V. H. Crespi, K. Schmidt-Rohr, R. Hoffmann, N. Alem, M. Guthrie, X. Zhang, and J. V. Badding, J. Am. Chem. Soc. **140**, 4969 (2018).
8. D. Mootz and H.-G. Wussow, J. Chem. Phys. **75**, 1517 (1981).
9. A. A. Pronin, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, A. A. Volkov, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, JETP Lett. **92**, 479 (2010).
10. A. A. Pronin, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, A. A. Volkov, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, Phys. Rev. E **81**, 041503 (2010).
11. M. V. Kondrin, A. A. Pronin, Y. B. Lebed, and V. V. Brazhkin, J. Chem. Phys. **139**, 084510 (2013).