

**Алдияров Ә., Нұрмұқан Ә., Жексен Ұ., Оман З., Төребай Ә.**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,  
Қазақстан, Алматы қ., e-mail: Abdurahman.Aldiarov@kaznu.kz

## **АЗОТ КРИОМАТРИЦАСЫНДАҒЫ ЭТАНОЛ НАНОКЛАСТЕРЛЕРІНІҢ ИҚ-СПЕКТРЛЕРІ**

Берілген жұмыста криоматрицалық оқшаулау әдісін қолдана отырып, газды фазадағы азот және этанолды метал төсетекке (подложка) бірге конденсациялау кезінде пайда болатын этанол кластерлерінің құрылу процесстерін және қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Өлшемдер камерадағы бастапқы қысымы  $10^{-8}$  Торр, ал температурасы 16–40 К аралығында жүргізілді. Азот матрицасындағы этанолдың концентрациясы 0,5%-дан 3%-ға дейінгі аралықта болды. Азот матрицасындағы этанол молекулаларының күйлері жайлы ақпарат өзара байланыссыз күйіндегі этанол молекулаларының тербелісіне сәйкес келетін жұту жолақтарының амплитудаларының өзгерісін талдау арқылы алынды. Сондай-ақ қарастырылып отырған үлгідегі анти-конформды күйдегі этанол мономерлерінің немесе димерлерінің бар болу белгілеріне байланысты  $\nu = 1259 \text{ см}^{-1}$  жиіліктегі деформациялық  $\delta$  (ОН)-жұтылу жолағы өлшенді. Азот және этанол қоспаларын конденсациялау процесі кезінде азот матрицасындағы этанол молекулаларының полиагрегаттарының пайда болу барысына олардың шағылу спектрлерін талдай отырып қорытынды жасалынды.

**Түйін сөздер:** реконденсация, полиагрегаттар, мономерлер, димерлер, криоматрица, ИҚ-спектр, этанол, криоконденсация.

Aldiyarov A., Nurmukan A., Zhexen U., Oman Z., Torebai A.

Al-Farabi Kazakh National university,  
Kazakhstan, Almaty, e-mail: Abdurahman.Aldiarov@kaznu.kz

### **IR spectra of ethanol nanoclusters in a nitrogen cryomatrix**

This article presents the results of investigations the processes of formation and properties of ethanol clusters formed by the cryomatrix isolation method in the process of condensation of ethanol and nitrogen from the gas phase onto a cooled metal substrate. The measurements were performed in the temperature range of 12–40 K with an initial vacuum in the chamber of at least  $10^{-8}$  Torr. The concentration of ethanol in nitrogen ranged from 0.5 to 3%. The method of obtaining information about the state of ethanol molecules in the nitrogen matrix is based on the analysis of the absorption amplitudes of the bands corresponding to the vibrations of the ethanol molecule in the unbound state. In particular, the absorption amplitude of the deformation  $\delta$  (OH) oscillation was measured at a frequency  $\nu = 1259 \text{ cm}^{-1}$ , which is a sign of the presence of monomers or dimers of ethanol in the object under consideration in the anti-conformal state. Based on the analysis of the reflection spectra, it is concluded that the nitrogen matrix contains ethanol polyaggregates formed during the condensation of a mixture of nitrogen and ethanol.

**Key words:** recondensation, polyaggregates, monomers, dimmers, cryomatrix, IR-spectr, ethanol, cryocondensates.

Алдияров А., Нурмуқан А., Жексен Ү., Оман З., Төребай А.

Казахский Национальный университет имени аль-Фараби,  
Казахстан, г. Алматы, e-mail: Abdurahman.Aldiarov@kaznu.kz**ИК-спектры нанокластеров этанола в криоматрице азота**

В данной работе приведены результаты изучения процессов формирования и свойств кластеров этанола, образующихся методом криоматричной изоляции в процессе соконденсации из газовой фазы этанола и азота на охлажденную металлическую подложку. Измерения проведены в интервале температур 12–40 К при начальном вакууме в камере не хуже  $10^{-8}$  Торр. Концентрация этанола в азоте составляла от 0,5 до 3%. В основе методики получения информации о состоянии молекул этанола в матрице азота лежит анализ амплитуд поглощения полос, соответствующих колебаниям молекулы этанола в несвязанном состоянии. В частности, измерялась амплитуда поглощения деформационного  $\delta(\text{OH})$ -колебания на частоте  $\nu = 1259 \text{ см}^{-1}$ , которое является признаком присутствия в рассматриваемом объекте мономеров или димеров этанола в анти-конформном состоянии. На основе анализа спектров отражения делается вывод, что в матрице азота содержатся полиагрегаты этанола, образовавшиеся в процессе конденсации смеси азота и этанола.

**Ключевые слова:** реконденсация, полиагрегаты, момеры, димеры, криоматрица, ИК-спектр, этанол, криоконденсация.

**Кіріспе**

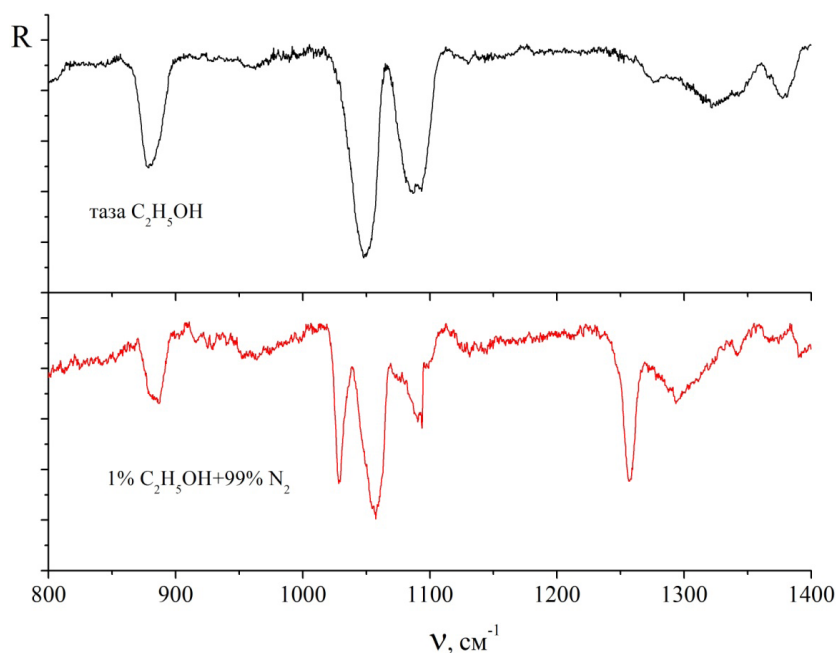
Сутекті байланыспен криоконденсацияланған жүйелердегі өзіндік ұымдасулар және релаксация процесстері маңызды қолданбалы мәнге ие және терең зерттелмеген, немесе көбіне фундаменталдік сипаты жағынан толық түсіндірілмеген құбылыстар мен фактілерден тұрады. Осындай қызықты объектілердің бірі қатты этанол. Этанолдың қатты фазасы ерекше полиморфты және полиаморфты қасиеттерге ие заттардың қатарына жататыны белгілі [1-4]. Негізгі екі кристаллдық күйлерімен (пластикалық және моноклинді кристалл) қатар, этанол бірнеше аморфты түрлерде де бола алады, сонымен қатар аса салқындалатын «сұйық» күйде де болады [5-10]. Осындай күйлерінің арасындағы құрылымдық-фазалық түрленулердің болуы себебінен бұл зат соңғы 30 жылдан бері зерттеушілердің терең назарында.

Соңғы жылдары, зерттейтін үлгілері сұйық күйден тез суыту арқылы алынатын дәстүрлі зерттеулермен қатар, салқындалатын төсетекке газ күйден конденсация жолымен қалыптасқан этанолдың криоконденсатталған үлдірлерінің қасиеттерін зерттеуге арналған жұмыстар қатары пайда болды. Сонымен, біз азот тотығы, су және этанолдың жұқа үлдірлерінің инфрақызыл аймағындағы оптикалық қасиеттерін зерттедік, үлгілердегі термоынталандырылған құрылымдық түрленулерінің тербеліс спектрлеріне әсерін анықтадық [11-13]. Бұл зерттеулердегі жаңа бағыт әр түрлі газдардың, дәлірек айтқанда, азоттың криоматрицаларындағы этанолдың әлсіз ерітінділерін зерттеу болып келеді [14].

Біздің зерттеулеріміздің басқа зерттеулерден айырмашылығы – азот криоматрицасындағы этанол концентрациясының айтарлықтай жоғары болуында [15-18]. Зерттеуіміздің негізгі аспектілерінің бірі матрицалық азоттың булануынан кейінгі төсетектегі этанол молекулаларын реконденсациялау процесстерін зерттеу және пайда болған этанол реконденсаттарының оптикалық қасиеттерін анықтау болып табылады [19]. Молекулааралық байланыстың әсерінен этанол молекулалары, аралық кезеңде, яғни, азот матрицасында окшаулануы және матрица элементі буланғаннан кейін өзіндік ұымдасу процесі орын алады деген болжам болды. Сонымен қатар зерттеу барысында азот матрицасындағы этанол молекулаларының күйлері тұрақты еместігі анықталды, сублимацияға дейінгі қатты азоттың температурасын аз шамаға көтеру этанол-азот екі компонентті үлдірдің тербеліс спектрлерінің өзгеруіне алып келді. Бұл құбылысты зерттеу нәтижелері осы мақалада келтірілген.

**Тәжірибе жүргізу және өлшеу әдістемесі**

Азот матрицасындағы окшауланған этанол молекулаларының күйлері туралы толық ақпаратты матрицадағы байланыспаған этанол молекулаларының тербелістеріне сәйкес жұту жолақтарының амплитудаларына ИК-спектрлік талдау жүргізе отырып алдық. 1-суретте таза этанол (жоғарғы спектр) және азот матрицасындағы концентрациясы  $C = 1\%$  этанолдың әлсіз ерітіндісі (төменгі спектр) үлдірлерінің салыстырмалы жұту жолақтарының спектрлері көрсетілген.



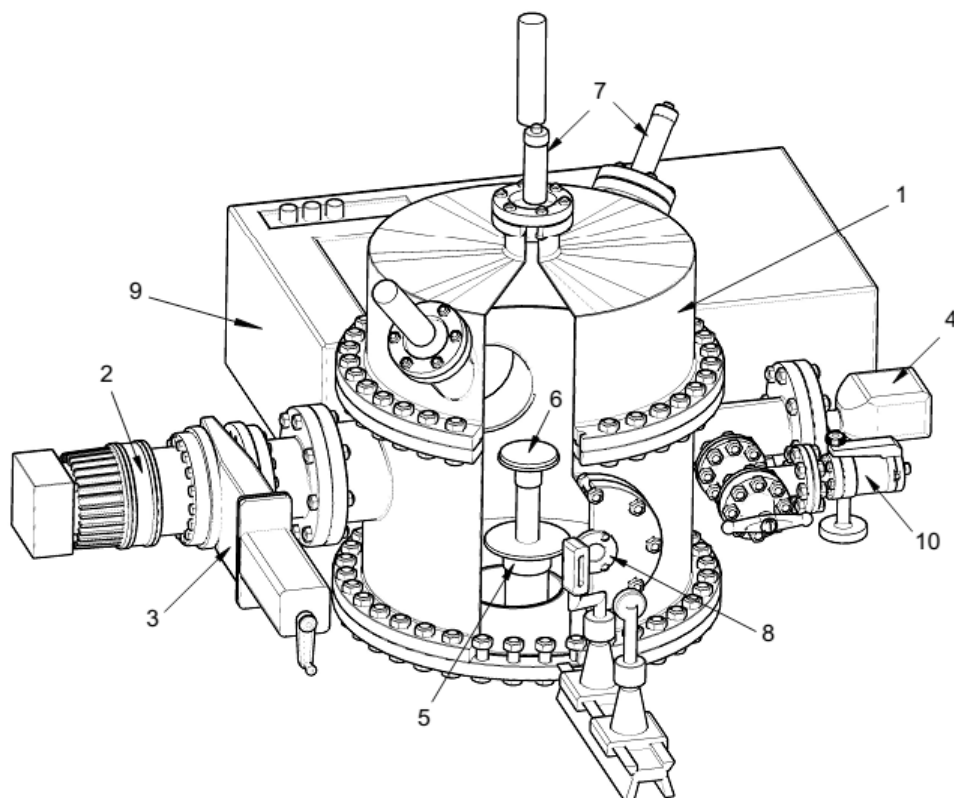
**1-сурет** – Азот матрицасындағы этанолдың әлсіз ерітіндісі (C=1 %) мен таза этанол үлдірлерінің салыстырмалы спектрлері

1-суретте келтірілген спектрлер бір-бірімен салыстырғанда айтарлықтай ерекшеліктері көрініп тұр. Бізге азот матрицасындағы этанолдың квазиеркін молекулаларының тербелістеріне сәйкес келетін жұтылу жолақтарының болуы маңызды.  $\nu=1057\text{ см}^{-1}$  және  $1260\text{ см}^{-1}$  жиіліктердегі сипаттамалы жұтылу жолақтары максимум болатын этанолдың квазиеркін молекулаларына сәйкес келеді. Олардың біріншісі ОН-байланыстың деформациялық  $\delta(\text{OH})$  және метил  $\nu(\text{CH}_3)$  тобының айналмалы тербелістер комбинацияларына сәйкес тербелістерді сипаттайды. Ал  $\nu=1260\text{ см}^{-1}$  жиіліктегі жұтылу жолақтары [20]  $\delta(\text{COH})$ -байланысына сәйкес деформациялық тербелісті сипаттайды. Бұл жолақтар таза этанол үлдірінің спектрінде мүлдем кездеспейді.

Агрегаттардың қалыптасуы барысындағы этанол молекулаларының циклдылыққа бейімділігін ескерсек, бұл жолақтар димерлерден үлкен өлшемді агрегаттар үшін жойылуы тиіс, себебі ОН-байланысының тербелмелі еркіндік дәрежесі оның циклдылық кластер түзу процесіне қосылуына байланысты мүмкін емес болады. Осылайша, бұл жолақтар азот матрицасындағы этанолдың мономерлер мен димерлерінің бар болуымен түсіндіріледі. Жұтылу жолақтардың амплитудаларының өзгерісі этанол молекулаларының сутектік байланыста болатынын көрсетеді. Тәжірибе жүргізу барысында осы процестерді зерттей отырып, үлгідегі болып

жатқан өзгерістер туралы сөз айтуға болады. Бұл жұмыста негізгі жиілік ретінде  $\nu=1260\text{ см}^{-1}$  аламыз, бұл этанол молекуласының С-С-О-өсіне қатысты ОН-байланыстың бұрыштық  $\delta(\text{OH})$  тербелісіне сәйкес келеді.

Тәжірибелік зерттеулер 2-суретте көрсетілген әмбебап құрылғыда жүргізілді. Бұл тәжірибелік қондырығының ең басты функционалды элементі диаметрі және биіктігі 450 мм болатын вакуумдық камера болып табылады (1). Вакуумдық камерадағы қажетті қысым, камерамен шибер CFF-100 (3) арқылы жалғанған турбомолекулалық сорғының көмегімен Turbo-V-301 (2) алынады. Одан бөлек, вакуумдық камерадағы атмосфералық қысым алдын ала құрғақ спиральды насоспен SH-110 сорып алынады. Камерадағы вакуумның шекті мәні  $P=10^{-8}$  Торр құрады. Тәжірибе барысында камерадағы қысым үнемі кең диапазонды қысым өлшегішпен FRG-700 (4) өлшеніп отырылды. Камераның төменгі бөлігінің ортасында Гиффорд-МакМагон микрокриогенді жүйесі орналасқан (5). Заттардың конденсацияланатын айналы төсетек (6), микрокриогенді машинаның жоғары жағына бекітілген. Төсетек мыстан жасалған, жұмыстың беті күміспен қапталған. Төсетектің диаметрі  $d=60\text{ мм}$  және ең аз жұмысшы температурасы  $T=12\text{ К}$ . Төсетек температурасы ДТ670-1.4 кремнийлік өлшегіш қадағының көмегімен үздіксіз қадағаланады.



**2-сурет** – Тәжірибелік қондырғының сұлбасы: вакуумды камера (1); вакуумды сорғыш Turbo-V-301 (2); вакуумдық шибер CFF-100 (3); қысым өлшегіш FRG-700 (4); Гиффорд-Мак-Магон рефрижераторы (5); төсетек (6); лазерлі интерферометр (7); ИҚ-спектрометрдің оптикалық каналы (8); ИҚ-спектрометр (9); камераға газ жіберу жүйесі (10)

Когеренттік сәуле көзі глобар – вакуумдық камераның сыртындағы ИҚ-спектрометрдің (8) оптикалық жолының алдыңғы жағында орналасқан. Үлдірдің қалыңдықтары және өсу жылдамдықтары екі сәулелі лазерлі интерферометрмен (7) көмегімен өлшенді. Инфрақызыл жұтылу спектрлері ИҚ-спектрофотометрдің (10)  $400-4200\text{ см}^{-1}$  жиілік аралығында тіркелді.

Тәжірибе жүргізу тәртібі келесідей болды. Вакуумдық камера  $P=10^{-8}$  Торр-ға дейін сорып алынды және  $T=12\text{ К}$ -ге дейін салқындатылды. Газ жіберу жүйесі (9) көмегімен камераға қоспаның жұмысшы қысымы орнатылды және екі сәулелі лазерлік интерферометрдің көмегімен бақылай отырып, үлдірді криотұндыру процесі басталды. Үлгі қалыңдығы шамамен  $25-30\text{ мкм}$ -ға жеткен кезде газ жіберу тоқтатылды және камерада қайтадан  $P=10^{-8}$  Торр қысым орнатылды. Үлгінің тербеліс спектрін өлшеп, ИҚ спектрометрді  $\nu=1260\text{ см}^{-1}$  бақылау жиілігінде орнатып,  $30-40$  мин бойы  $T=16\text{ К}$  конденсация температурасына тең тұрақты температурада интерферометр сигналы

өлшенді. Осылайша, уақыт бойынша тұрақты температурада үлгінің күйі қадағаланды. Ары қарай өлшеу екі әдіспен жүзеге асырылды, бірінші жағдайда үлгі температурасын  $0,5-1\text{ К}$ -ге арттыра отырып, тұрақты температурада үлгі спектрлері тіркелініп отырды. Екінші жағдайда үлгінің температурасын  $1,35-1,45\text{ К}$ /мин жылдамдықпен асыра отырып жүзеге асырылды.

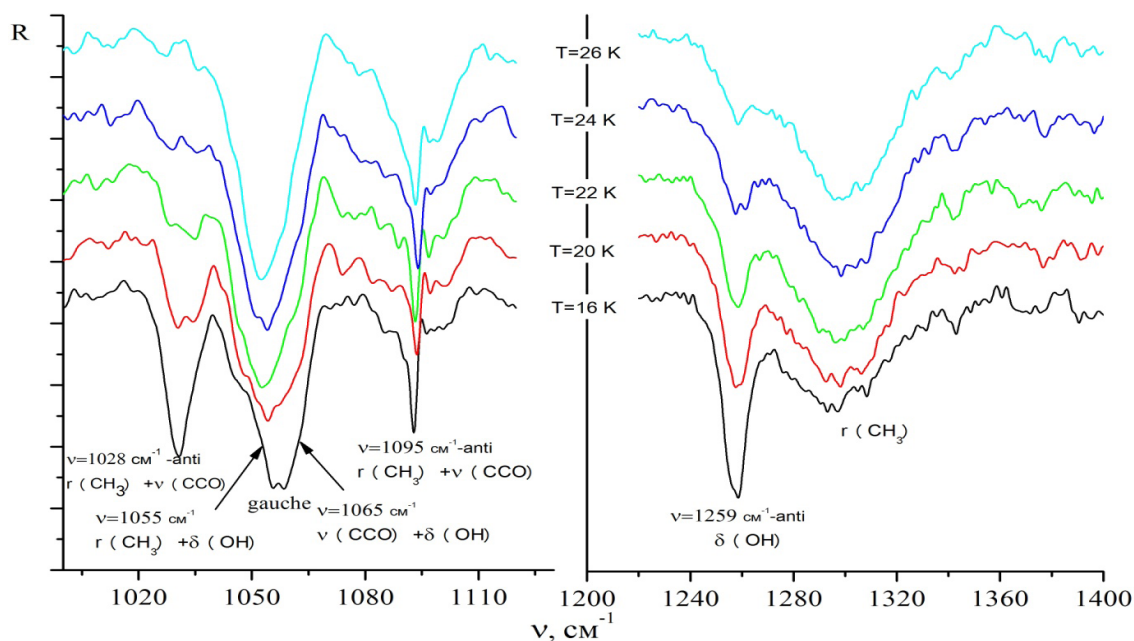
### Нәтижелер

3 және 4-суретте температураны  $T=16\text{ К}$ -нен  $T=30\text{ К}$ -ге дейін сатылап арттырған кездегі азот матрицасындағы этанолдың  $1,0\%$  және  $3,0\%$  ерітінділерінің айналмалы және валенттік тербелістері (сол жақта) мен С-С-О өсіне қатысты ОН-байланыстың деформациялық тербелістері (оң жақта) комбинацияларының сипаттамалы спектрлері көрсетілген.

3-суретте берілген  $\nu=1028\text{ см}^{-1}$  жиіліктегі жұту жолағының максимумы метил тобының  $\nu(\text{CH}_3)$  валентті  $\nu(\text{CCO})$  және айналмалы тербеліс-

теріне сәйкес келеді [20]. Бұл тербелістер этанол молекуласының трансконформды күйіне жатады. Центрлері  $\nu=1055 \text{ см}^{-1}$  және  $1065 \text{ см}^{-1}$  жиіліктердегі жалпақ және айқын бейнелен-

ген жолақтар СОН-байланыстың валенттік  $\nu(\text{CCO})$  және айналмалы тербелістері мен  $\delta(\text{OH})$  байланыстың деформациялық тербелістер комбинациясына сәйкес келеді.



3-сурет – Азот матрицасындағы этанолдың 1,0% ерітіндісінің 1020-1400  $\text{см}^{-1}$  жиіліктер аралығындағы тербеліс спектрлері

Сондай-ақ, бұл тербелістер этанолдың гошконформды күйлеріне жатады [20, 21]. Яғни,  $\nu=1090 \text{ см}^{-1}$  жиіліктегі жұту жолағының центрі метил тобының  $r(\text{CH}_3)$  айналмалы және валентті тербелістерінің  $\nu(\text{CCO})$  комбинациясына сәйкес келеді. Оларға димерлер ( $\nu=1090 \text{ см}^{-1}$ ) мен мономерлерге ( $\nu=1095 \text{ см}^{-1}$ ) жататын екі жіңішке жұту жолақтары тән.

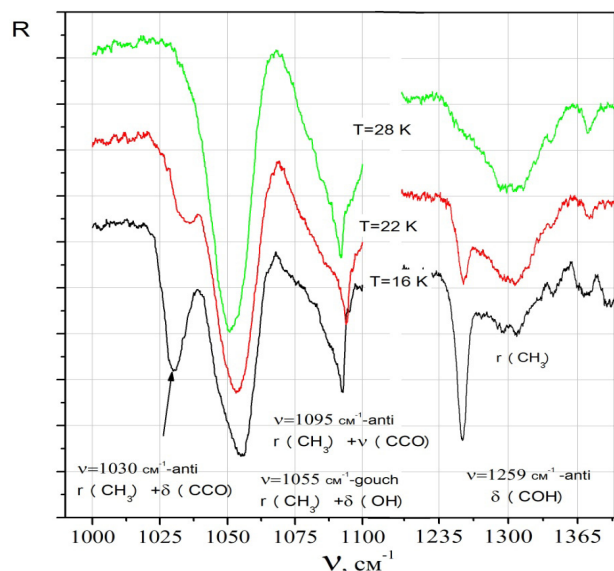
$\nu=1259 \text{ см}^{-1}$  жиіліктегі сипаттамалы жұту жолағы этанол молекуласының С-С-О өсіне қатысты ОН-байланыстың деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді. Бұл жолақ жүйеде этанолдың квазиеркін молекулаларының немесе димерлерінің болуын білдіреді.  $\nu=1300 \text{ см}^{-1}$  жиіліктегі жалпақ жолақ этанол молекуласының метил және метилен топтарындағы тежеулі айналмалы тербелістерін бейнелейді.

Азот матрицасындағы этанол мөлшері 3%-ға тең үлдірдің спектрлері 4-суретте көрсетілген. 3 және 4-суреттерде салыстырмалы түрде келтірілген жиіліктерде жалпы ұқсастықтар болғанымен, температураның артуына байланысты жұтылу жолақтарының амплитудаларында динамикалық өзгерістердің болуы айрықша көзге түседі. Бұл, этанолдың концентрациясының

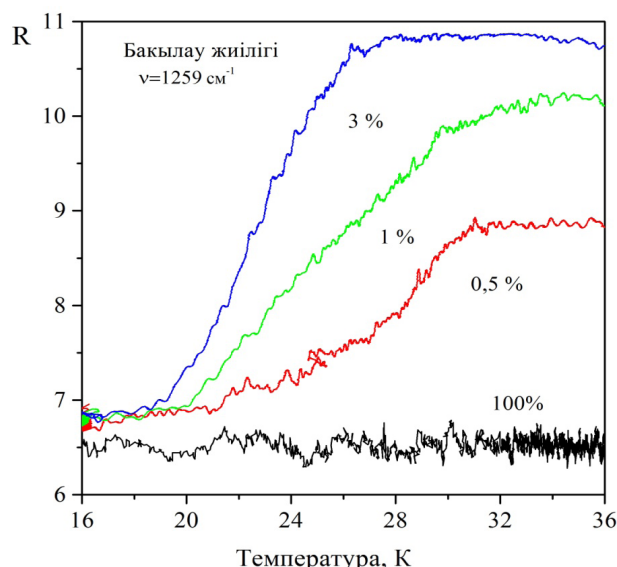
өзгеруімен түсіндіріледі. Азот матрицасындағы этанолдың мөлшерлік тәуелділігін толығырақ зерттеу нәтижелері 5-суретте көрсетілген.

5-суретте азот матрицасындағы этанол молекуласының  $\nu=1259 \text{ см}^{-1}$  жиіліктегі жұту амплитудасының термостимулданған өзгерісі бейнеленген. Бұл жолақ ОН-байланыстың еркін маятникті тербелістерімен байланысты. Бұл тербелістер этанол молекуласы еркін газ күйінде болғанда кездеседі. Одан бөлек, бұл тербелістер қатты этанолдың сутектік байланыссыз күйінде, яғни, этанол молекуласының басқа көршілес молекулаларымен протондық алмасу жасамайтын кезі деп есептейміз.

5-суретте көрініп тұрғандай, белгілі бір температурадан бастап матрица температурасының жоғарылауы маятникті тербелістер жиілігіндегі жұтылу амплитудаларының едәуір кемуіне, тіпті, толықтай жоғалуына әкеледі. Сонымен қатар этанолдың кейбір концентрациялары үшін бұл өзгерістер әр түрлі температураларда «старт алады» – үлгідегі этанолдың концентрациясы артқан сайын, этанол молекулаларының күйлерінің өзгеруінің басталу температурасы төмен болады.



**4-сурет** – Азот матрицасындағы этанолдың 3,0% ерітіндісің берілген жиілік диапазонындағы ОН-байланыстың айналмалы, валентті және деформациялы тербеліс спектрлері



**5-сурет** – Азот матрицасындағы этанол мономерлерінің сипаттамалы тербеліс ( $1259\text{cm}^{-1}$ ) спектрлерінің әр түрлі концентрацияда қыздыру барысындағы өзгерістері

Жүргізілген зерттеу нәтижелері бойынша келесідей қорытындылар жасауға болады:

1. Азоттағы этанолдың әлсіз ерітіндісін  $T=16\text{ K}$  температурада конденсациялау процесі төсетекте квазиеркін молекулаларға тән сипаттамалы жұту жолақтары бар этанол кластерлерінің түзілуімен жүреді. Ол кластерлер этанол молекулаларының квазиеркін күйіне сәйкес келеді.

2. Белгілі температурада (этанол концентрациясына тәуелді) квазиеркін тербеліс амплитудаларының кеміуі байқалады, сәйкесінше, үлдірді қыздыру барысында азот матрицасындағы этанол молекулаларының өзара байланысу дәрежесі өзгереді.

3. Этанол молекулаларының өзгерісін талдау, азоттың кристалдық күйде болатын температура аралығында жүзеге асады.

Жоғарыда жасалған қорытындылар бойынша келесідей сұрақтар туындайды:

1. Квазиеркін молекулаларға тән тербелмелі жұту жолақтары бар этанол кластері не нәрсе?

2. Қатты азоттың кристалдық торларындағы квазиеркін этанол молекулаларының өзара әрекеттесу механизмі қандай?

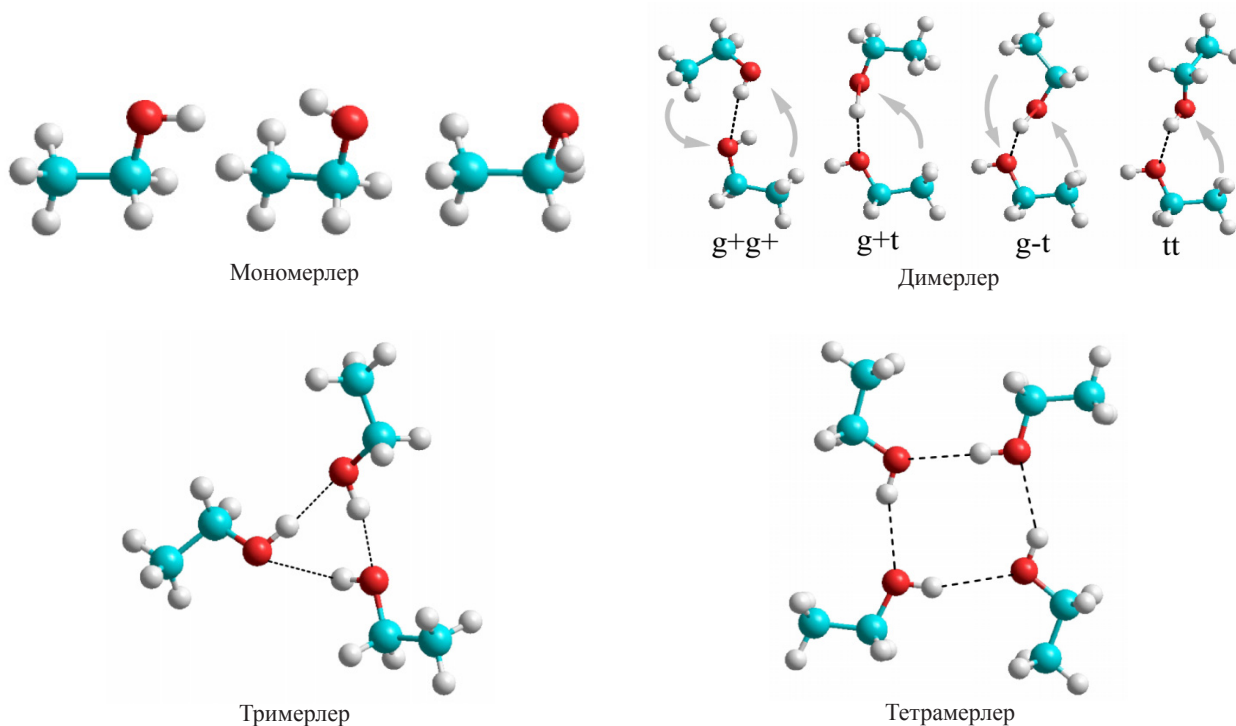
### Талдау

Жасалған зерттеулерді талдай отырып, келесідей тұжырымдар жасаймыз: Ең алдымен, криоматрицадағы объектілердің күйіне тал-

дау жасауға болады. [20-24]. Бұл талдаудың негізі  $1259\text{ cm}^{-1}$  жиіліктегі жұту жолағының амплитудасының өзгерісі. Бұл жолақ ОН-байланыстың еркін маятникті тербелістерімен байланысты. Бұл тербелістер этанол молекуласы еркін газ күйде болғанда пайда болады. Одан бөлек, бұл тербелістер қатты этанолдың сутектік байланыссыз күйінде, яғни, этанол молекуласының басқа көршілес молекулаларымен протондық алмасу жасамайды деп есептейміз. Ол екі жағдайда орындалуы мүмкін. Бірінші жағдай – этанол молекуласы оқшауланған жағдайда, яғни, матрицада қатырылған мономер, екінші жағдай этанолдың димерімен байланысты болуы мүмкін, бірақ димер сызықты болуы қажет, яғни молекулалардың тізбектеле орналасуы. Осылайша  $1259\text{ cm}^{-1}$  жиіліктегі жұту жолағы қарастырылып отырған жүйеде этанолдың димерлері немесе мономерлері бар екенін көрсетеді. Қарастырылып отырған жолақтың амплитудасының өзгерісі, сәйкесінше этанолдағы мономерлер мен димерлерінің үлкенірек агрегаттарға бірігу процесінің жүріп жатқанын білдіреді. 6-суретте осы байланыстардың түрлері көрсетілген, және ол келесідей түсіндіріледі. Берілген шарттар үшін азоттың сублимация температурасы шамамен  $T=38\text{ K}$  тең. Қарастырылып отырған температура аралығында ( $16\text{--}32\text{ K}$ ) қатты азот кристалдық күйде болады. О-Н-байланыстағы деформациялық тербелістердің

амплитудасының өзгерісі азоттың сублимациялану температурасынан едәуір алыс температурада басталады. Сондай-ақ, амплитуданың айқын өзгерістері көрінетін температура мәндері этанолдың матрицадағы концентрациясына тәуелді, концентрация артқан сайын төмен температурада этанол молекулаларын сутектік байланыс бойынша байланыс пайда бола бастайды. [25] әдебиетте келтірілген мәліметтерге сәйкес, қарастырылып отырған температуралар аралығында азот матрицасы қатты күйде болады және құрылымдық өзгерістерге ұшырамайды. Осылайша, азот матрицасындағы этанол молекулаларында мономерлер мен димерлер бар деп болжайтын болсақ, матрица температурасы артқан кезде матрицаның өзі өзгермесе,

матрицадағы этанол мономерлері мен димерлерінің өзара әсерлесу сипаты қалай болады деген сұрақ туындайды. Басқа жағынан алып қарайтын болсақ, этанол молекулаларының тербеліс спектрлерінің өзгерісін мономерлер мен димерлердің үлкенірек агрегаттарға бірігуінен болады деп қабылдасақ, бұл процесс барлық квазиеркін молекулалар тербелістерін қамтуы тиіс. Дегенмен, бұл біз алған үлгілердің спектрлі сипаттамаларына сәйкес келмейді. 3 және 4 суреттен көріп тұрғандай үлдір температурасының артуы  $\nu=1259 \text{ см}^{-1}$  жиіліктегі С-С-О өсіне қатысты О-Н-байланыстың деформациялық тербелістеріне сәйкес жұту жолағының амплитудасының өзгерісіне алып келеді.



6-сурет – Этанол полиагрегаттарының негізгі түрлері

Сондай-ақ, жоғарыда аталған жұтылу жолақтарынан басқа, матрицаны қыздырған кезде өзгеріс айырмашылықтары ерекше болатын жұтылу жолақтар тобы бар. Солардың ішінен центрлары  $\nu=1055 \text{ см}^{-1}$  және  $1065 \text{ см}^{-1}$  жиілікте жататын,  $\delta(\text{OH})$  байланыстың деформациялық, валенттік  $\nu(\text{CCO})$  және айналмалы  $\nu(\text{CH}_3)$  тербелістеріне комбинациясына сәйкес келетін жұту жолақтары ерекше қызығушылық тудырады. Бұл тербелістер этанолдың гош-

конформ күйіне сәйкес келеді [17]. Аталған жұту жолақтарының пайда болуына азот матрицасының температурасы жоғарылаған кезде амплитудасы  $\nu=1259 \text{ см}^{-1}$  жиілікте «таза түрде» бірден төмендейтін,  $\delta(\text{OH})$  байланыстың деформациялық тербелістері қатысады. Ал біз қарастырып отырған тербелістердің амплитудалары температура артқанда керісінше артады, бұл жұту жолақтарының аздап кеңейіп қосылуына әкеледі. Бұл матрицаны қыздыру

барысында берілген тербеліске қатысатын молекула санының көбеюін көрсетуі мүмкін. Матрицаны қыздыру барсында центрі  $\nu=1095$   $\text{см}^{-1}$  жиіліктегі жұтылу жолағы да мүлдем өзгермейді. Бұл жолақ метил тобының  $\nu(\text{CH}_3)$  айналмалы тербелістері мен  $\nu(\text{CCO})$  валентті тербелістерінің комбинациясынан тұратын этанолдың трансформды мономерлеріне сәйкес келеді [20]. Осылайша, 3 және 4-суреттерде көрсетілген жұту жолақтарын матрицаны қыздыру барысындағы байқатқан өзгерістеріне қарай, түбегейлі өзгертін және мүлдем өзгермейтін деп екі топқа бөлуге болады.

Көбінесе метильді топтың  $\nu(\text{CH}_3)$  айналмалы тербелістермен валентті тербелістер  $\nu(\text{CCO})$  комбинациясынан тұратын жұту амплитудасы  $\nu=1095$   $\text{см}^{-1}$  жиілікте өзгермейді және  $\nu=1028$   $\text{см}^{-1}$  жиілікте лезде азаяды. Және матрицаны қыздыру барысында  $\nu=1028$   $\text{см}^{-1}$  жиілігіндегі  $\delta(\text{OH})$ -байланыстың деформациялы тербелістерінің жұтылу амплитудасының азаюына осы  $\delta(\text{OH})$ -байланыстың деформациялы тербелісі бар айналмалы және валентті  $\nu(\text{CCO})$  тербелістердің комбинацияларының әрекеті қарама-қарсы болып келеді. Бұл жерден үлгідегі спектральді өзгерістер матрицадағы оқшауланған этанол молекулаларының мономерлері мен димерлерінің өзара әрекеттеріне байланысты емес деген қорытындыға келуге болады.

Жасалған тәжірибелерді талдай отырып, тербелістер спектрлеріндегі байқалған қарама-қайшылықтарды келесідей түсіндіруге болады.

1. Азот пен этанол қоспаларын конденсациялау нәтижесінде алынған азот пен этанол әлсіз ерітіндісінің сипаттамалы шағылу спектрлері үлгіде этанол молекулаларының ірі полиагрегаттарының жеткілікті мөлшерде болуымен түсіндіріледі.

2. Полиагрегаттар түзетін этанол молекулаларының бөлігі көршілес молекулалармен сутектік байланыста болмауы мүмкін. Осылайша олар жұтылу жолақтарының күйіне сәйкес квазиеркін этанол молекулаларының жиынтығын құрады. Бұл байланыспаған квазиеркін молекулалардың көп бөлігі кластердің беткі аймағында орналасады деп айтуға болады.

3. Этанолдың трансформды тербелістеріне сәйкес келетін  $\nu=1259$   $\text{см}^{-1}$  жиіліктегі жұтылу амплитудасының азаюы қыздыру барысында транс-gauche конверсиясының транс-құраушылар концентрацияларының азаюымен дәл келетіндігін көрсетеді. Бұл этанолдың молекулалық байланыс процесіне кірмейтін, бірақ этанолдың трансформды тербелістеріне жататын  $\nu=1028$   $\text{см}^{-1}$  жиілігіндегі жұтылу амплитудасының азаюын білдіреді. Яғни, бақыланып отырған жұтылу амплитудасының кішірею себебі этанол молекулаларының трансформды күйлерінің сандарының кемуінен болады.

4. Азоттағы этанол концентрацияларының артуы этанол полиагрегаттарының өлшемдерінің үлкеюіне әкеледі, бұл өз кезегінде беттегі молекулалар санының азайып, кластер көлеміндегі молекулалар санының артуына алып келеді. Бұл  $\delta(\text{OH})$ -байланыс тербелістерінің жұтылу амплитудасының салыстырмалы түрде кемуінен байқалады. Сонымен қатар, релаксациялық процесстер (транс-gauche-конверсия) этанол концентрацияларының өсуіне байланысты аса төменгі температураларда «бастау» алады. Бұл этанол молекулаларының метастабилді байланыспаған трансформды күйлерінің тұрақсыз болатындығын білдіреді.

*Зерттеу Қазақстан Республикасының Білім және ғылым министрлігінің AP05130123 гранттық қаржылай қолдауымен жүргізілді.*

#### Әдебиеттер

- 1 Haida O., Suga H. and Seki S. Calorimetric study of the glassy state XII. Plural glass-transitions phenomena of ethanol // J. Chem. Thermodynamics. – 1977. – V. 9. – P. 1133.
- 2 Ediger M.D., Angell C.A., Nagel S.R. Supercooled Liquids and Glasses // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 13200-13212.
- 3 Ramos M., Viera S., Bermejo F., Dawidowski J., Fischer H., Schober H., Gonzales H., Loong C. and Price D. Quantitative Assessment of the Effects of Orientational and Positional Disorder on Glassy Dynamics // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 78. – №1. – P. 82-85.
- 4 Gonzalez M.A., Bermejo F.J., Enciso E. and Cabrillo C. Hydrogen bonding in condensed-phase alcohols: some keys to understanding their structure and dynamics // Philos. Mag. – V. 84. – №13-16. – P. 1599-1607.
- 5 Ramos M.A., Shmyt'ko I.M., Arnautova E.A., Jimenez Rioboro R.J., Rodriguez-Mora V., Vieira S. and Capitani M.J. On the phase diagram of polymorphic ethanol: Thermodynamic and structural studies // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – V. 352. – №42-49. – P. 4769-4775.



- 6 Talon C., Ramos M., Vieira S., Guello G., Bermejo F., Griado A., Senent M., Bennington S., Fischer H. and Schober H. Low-temperature specific heat and glassy dynamics of a polymorphic molecular solid // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – №2. – P. 745-755.
- 7 Talon C., Ramos M. and Vieira S. Low-temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of ethanol // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 012201.
- 8 Criado A., Jimenez-Ruiz M., Cabrillo C., Bermejo F.J., Fernandez-Perea R., Fischer H.E. and Trouw F.R. Rotational dynamics in the plastic-crystal phase of ethanol: Relevance for understanding the dynamics during the structural glass // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – P. 12082.
- 9 Matthiesen Jesper, Smith R. Scott and Kay Bruce D. Crystallization kinetics and excess free energy of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O nanoscale films of amorphous solid water // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – V.2. – №6. – P. 557–561.
- 10 Cabrillo C., Bermejo F. J., Jimenez-Ruiz M., Fernandez-Diaz M. T., Gonzalez M.A. and Martin y Marero D. Partial ordering of supercooled liquid ethanol into a rotator-phase crystal as an entropy-driven transition // *Physical Review B.* – 2001. – V. 64. – №6. – P. 252-255.
- 11 Дробышев А.С., Атапина Н.В., Гарипоглы Д.Н., Максимов С.Л., Самышкин Е.А. ИК спектры и структура криоконденсатов паров воды // *Физика Низких Температур.* – 1993. – Т. 19. – В. 5. – С. 567-569.
- 12 Гарипоглы Д.Н., Дробышев А.С. О некоторых особенностях криоконденсации закиси азота // *Физика Низких Температур.* – 1990. – Т. 16. – В. 7. – С. 936-938.
- 13 Дробышев А., Алдияров А., Жумагалиулы Д., Курносков В., Токмолдин Н. Термостимулированные превращения в криовакуумных льдах воды // *Физика Низких Температур.* – 2007. – Т. 33. – В. 4. – С. 479-487.
- 14 Aldiyarov A., Aryutkina M., Drobyshev A., Kaikanov M. and Kurnosov V. Investigation of dynamic glass transitions and structure transformations in cryovacuum condensates of ethanol // *Fiz. Nizk. Temp.* – 2009. – V. 35. – №4. – P. 333-338.
- 15 Tobias N Wassermann and Martin A Suhm, *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(32), 8223-33, (2010) -22
- 16 Hirabayashi Shinichi, Ohno Kayo, Abe Hisashi and Yamada Koichi M.T. Infrared spectra of the water-nitrogen complexes (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-(N<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n = 1-4) in argon matrices // *J. Chem. Phys.* 2005. – V. 122. – №19. – P. 194506.
- 17 Hirabayashi Shinichi, Ohno Kayo, Abe Hisashi and Yamada Koichi M.T. Infrared spectra of water clusters in krypton and xenon matrices // *J. Chem. Phys.* 2005. – V. 122. – №24. – P. 244501.
- 18 Tursi Anthony J. and Nixon Eugene R. Infrared Spectra of Matrix-Isolated Hydrogen Sulfide in Solid Nitrogen // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V. 52. – №2. – P. 518-521.
- 19 Дробышев А., Алдияров А. ИК-спектроскопия этанола, образованного реконденсацией из криоматрицы азота // *Физика Низких Температур.* – 2011. – Т. 37. – №8. – С. 903-911.
- 20 Coussan S., Bouteiller Y. and Perchard J.P. Rotational Isomerism of Ethanol and Matrix Isolation Infrared Spectroscopy // *J. Phys. Chem.* – 1998. – V. 102. – №29. – P. 5789.
- 21 Larsen R.W., Zielke P. and Suhm M. Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: a combined IR and Raman isotopomer study // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126. – №19. – P. 194307.
- 22 Wasserman T. and Suhm M. Ethanol Monomers and Dimers Revisited: A Raman Study of Conformational Preferences and Argon Nanocoating Effects // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2010. – V. 114. №32. – P. 8223-3.
- 23 Zielke P. and Suhm M. Concerted proton motion in hydrogen-bonded trimers: A spontaneous Raman scattering perspective // *Chemical Physics.* – 2006. – V. 8. – №24. – P. 2826-30.
- 24 Luck W.A.P. and Schrems O. Infrared matrix isolation studies of self-association of methanol and ethanol: proof of cyclic dimers // *J of Molecular Structure.* – 1980. – V. 60. – P. 333-336.
- 25 Manzhelii V.G. and Freiman Y.A. *Physics of Cryocrystals.* – AIP Publishing. – New York, 1997.

## References

- 1 O. Haida, H. Suga, and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.*, 9, 1133 (1977).
- 2 M.D. Ediger, C.A. Angell, Sidney, and R. Nagel, *J. Phys. Chem.*, 100, 13200 (1996).
- 3 M. Ramos, S. Viera, F. Bermejo, J. Davidowski, H. Fischer, H. Schober, H. Gonzales, C. Loong, and D. Price, *Phys. Rev.*, 78, 82 (1997).
- 4 M.A. Gonzalez, F.J. Bermejo, E. Enciso, and C. Cabrillo, *Philos. Mag.* 84, 1599 (2004)
- 5 M.A. Ramos, I.M. Shmyt'ko, E.A. Arnautova, R.J. Jimenez Rioboro, V. Rodriguez-Mora, S. Vieira, and M.J. Capitarn, *J. Non-Cryst. Solids*, 352, 4769 (2006).
- 6 C. Talon, M. Ramos, S. Vieira, G. Guello, F. Bermejo, A. Griado, M. Senent, S. Bennington, H. Fischer, and H. Schober, *Phys. Rev. B*, 58, 745 (1998).
- 7 C. Talon, M. Ramos, and S. Vieira, *Phys. Rev. B*, 66, 012201 (2002).
- 8 A. Criado, M. Jimenez-Ruiz, C. Cabrillo, F.J. Bermejo, R. Fernandez-Perea, H.E. Fischer, and F.R. Trouw, *Phys. Rev. B*, 61, 12082 (2000).
- 9 Jesper Matthiesen, R. Scott Smith, and Bruce D. Kay, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(6), pp 557–561 (2011).
- 10 C. Cabrillo, F. J. Bermejo, M. Jimenez-Ruiz, M. T. Fernandez-Diaz, M. A. Gonzalez, and D. Martin y Marero, *Phys. Rev. B*, 64(6), 252-255 (2001).
- 11 A.S. Drobyshev, N.V. Atapina, D.N. Garipogly, S.L. Maksimov, Ye.A. Samyshkin, *FNT*, 19, 567 (1993). (in Russ)
- 12 D.N. Garipogly, A.S. Drobyshev, *FNT* 16, 936 (1990). (in Russ)
- 13 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Zhumagaliuly, V. Kurnosov, N. Tokmoldin, *FNT*, 33, 479, (2007). (in Russ)

- 14 A. Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev, M. Kaikanov, and V. Kurnosov, *Fiz. Nizk. Temp.*, 35, 333, (2009).
- 15 Tobias N Wassermann and Martin A Suhm, *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(32), 8223-33, (2010)
- 16 Shinichi Hirabayashi, Kayo Ohno, Hisashi Abe, and Koichi M.T. Yamada, *J. Chem. Phys.* 122, 194506, (2005).
- 17 Shinichi Hirabayashi and Koichi M.T. Yamada, *J. Chem. Phys.*, 122, 244501, (2005).
- 18 Anthony J. Tursi and Eugene R. Nixon, *J. Chem. Phys.*, 52, 1521, (1970).
- 19 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, *FNT* 37, 903, (2011). (in Russ)
- 20 S. Coussan, Y. Bouteiller, and J.P. Perchard, *J. Phys. Chem. A*, 102, 5789, (1998).
- 21 R. Larsen, Ph. Zielke, and M. Suhm, *J. Chem. Phys.*, 126, 194307, (2007).
- 22 T. Wasserman and M. Suhm, *J. Chem. Phys. A*, 114, 8223, (2010).
- 23 P. Zielke and M. Suhm, *Chem. Phys.*, 8, 2826, (2006).
- 24 W.A.P. Luck and O. Schrems, *J. Mol. Struct.*, 60, 333, (1980).
- 25 V.G. Manzhelii and Y.A. Freiman, *Physics of Cryocrystals*, AIP, New York, (1997).