

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СТЕКЛОПЕРЕХОДОВ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В КРИОВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТАХ ЭТАНОЛА

М.А. Захаров, Е.С. Коршиков

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

Выполнено ИК-спектрометрическое исследование динамического стеклоперехода от беспорядочно-вращательного кристалла к ориентационно-беспорядочному кристаллу этанола. Рассмотрена тонкая пленка толщиной 2 мм, сформированная из газовой фазы при температуре основания $T=16\text{K}$. Типичный уровень отжига составлял приблизительно 10 К/минуту. Полученные результаты соответствуют фазовой диаграмме твердого этанола, предложенной М.А. Рамосом и др. Получено хорошее соглашение между температурными интервалами существования аморфных и кристаллических состояний. Низкотемпературная аморфная фаза (12–70 К) описана как аморфный твердый этанол по аналогии с аморфной твердой водой.

Постановка задачи и методика эксперимента

Твердая фаза спирта дает нам уникальную точку отсчета для того чтобы различить переход, имеющий важную роль, между ориентированным и разупорядоченным вращением в твердых веществах [1, 2]. В частности, этанол проявляет очень интересный полиаморфизм и полиморфизм, показывая различные типы твердого состояния при низких температурах [3–5]. Структурное стекло (SG) сформировано резким охлаждением переохлажденной жидкости (SCL) ниже температуры стеклоперехода T_g (рис. 1). Это аморфное состояние может быть достигнуто при скорости охлаждения выше ≈ 6 К/минуту. Нагревание SG выше T_g (для этанола $T_g=97$ К) приводит к формированию переохлажденной жидкости и затем пластичного кристалла (PC) или вращательной фазы (PR) объемноцентрированной кубической решетки с постоянной $a=5.37 \text{ \AA}$. Точная температура для преобразования SG в PC зависит от скорости нагревания и начальной скорости охлаждения в стеклосостоянии. Как только температура становится ниже $T_g \approx 97$ К, образец приходит к состоянию ориентационного стекла (OG) или ориентационно-разупорядоченному кристаллу (ODC), который сохраняет кристаллическую симметрию PC, но с замершим молекулярным вращением. Особенно интересен тот факт, что и обычный стеклопереход и динамическое вымораживание PC в OG происходят при одних и тех же температурах. Полностью упорядоченный моноклинный кристалл (MC) может быть получен при нагреве пластического кристалла выше $T \approx 116\text{--}120$ К; также его возможно получить непосредственно медленным охлаждением переохлажденной жидкости. Кроме того, М. Рамос и др. [3] идентифицировали до четырех различных вариантов моноклинных кристаллических фаз, зависящих от тепловой истории — α -, β -, γ - и δ -модификации. Несмотря на то, что в течение последних двадцати лет спиртам уделялось особое внимание, все еще есть много особенностей, оставшихся неисследованными. К примеру, недостаточно исследован твердый этанол, полученный при конденсации из газовой фазы при низкой температуре на охлажденную подложку. Метод криоконденсации приводит к формированию различных структурных модификаций сконденсированного состояния, и аморфного, и кристаллического.

Нас заинтересовали вопросы о том, какова степень подобия между свойствами образцов твердого этанола, полученного из жидкой фазы и полученного как результат криоконденсации из газовой фазы. Что и привело к изложенным ниже исследованиям.

Исследование криоконденсатов этанола было задумано проводить на установке, представляющей собой универсальный криогенный вакуумный спектрофотометр (рис.2). Основным узлом установки является вакуумная камера, представляющая собой цилиндр диаметром $d=430$ мм. и высотой $h=450$ мм, изготовленный из нержавеющей стали марки 1X18H10T. На его дне находится МКМ, диаметр верхнего фланца которой равен 60 мм, а рабочей поверхности – 40 мм. В камере за счет откачки цеолитовым, магниторазрядным и

конденсационным насосами можно в пределе достичь $5 \cdot 10^{-8}$ Торр. Подложка охлаждается с помощью рефрижератора Мак-Магона и может охладиться до температуры 12 К, затем на подложку осаждается криоконденсат в пределах толщин 0.2 мкм – 20 мкм (рабочий интервал двухлучевого лазерного интерферометра) Температура на подложке измеряется при помощи термопары (Au + 0.07 % Fe) - Cu с точностью измерения не ниже 0,5 градусов в диапазоне измеряемых низких температур. Диапазон частот ИК-спектрометра – 400 см⁻¹ – 4200 см⁻¹ (ИКС-29).

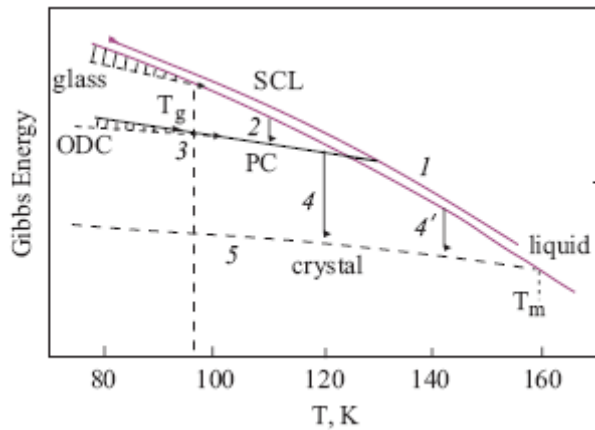


Рис. 1. Схематическая фазовая диаграмма и тепловые маршруты, полученные в экспериментах. Данные и обозначения состояний твердого этанола согласно [1,2]: SCL — суперохлажденная жидкость; glass — структурированное стекло; PC — пластический кристалл (или RP— вращательная фаза); ODC — ориентационно-разупорядоченный кристалл (или OG — ориентационное стекло); кристалл — моноклинный кристалл (MC); Tg — температура стеклоперехода

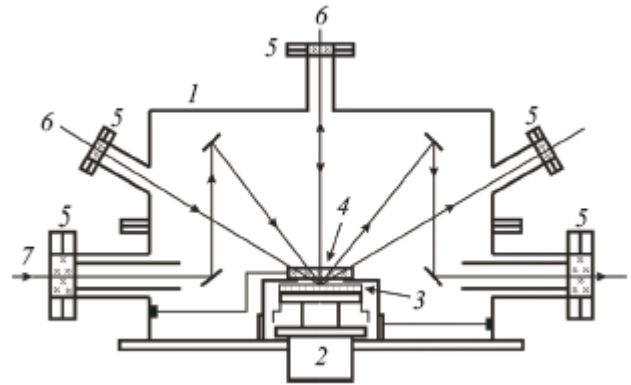


Рис. 2. Экспериментальная установка. Объяснения представлены в тексте: 1 — оболочка вакуумной камеры, 2 — микроохлаждающий рефрижератор Мак-Магона, 3 — защитный кожух, 4 — защитная пластинка из KBr, 5 — оптическое окно, 6,7 — ход оптических лучей.

Измерения были выполнены в экспериментальном аппарате, который подробно описан в работе [7]. После того, как вакуумная камера была откачана до 10^{-7} торр, включили микрокриогенную систему, и охладили подложку (медное зеркало, покрытое серебром). В то же самое время, специальной задвижкой из KBr отделили подложку от основного объема камеры. Это предотвращало любые возможные процессы неконтролируемой конденсации. Когда температура основания достигла 16 К, в камере установили рабочее давление этанола в газовой фазе (10^{-6} - 10^{-5} торр) при помощи вспомогательных систем напуска. Затем откачка вакуумной камеры была остановлена, задвижка смещена в сторону при помощи магнитного затвора и был использован двухлучевой лазерный интерферометр для измерения показателя преломления, темпа роста и толщины пленки, сконденсированной из газовой фазы.

Когда нужная толщина была достигнута, напуск газа в камеру был остановлен, клапан открыт, а вакуумная камера откачана еще раз до максимально возможного вакуума. Типичный интерференционный образец растущей пленки показан на рис. 3.

Отлично известно, что ИК-спектрометрические исследования структурных и фазовых переходов в сконденсированном состоянии основаны на существенном сдвиге характерных линий поглощения, свидетельствующих о переходе вещества из одного состояния в другое. Чтобы продемонстрировать это, приведем ИК-спектры этанола в газовом, жидком и твердом состоянии, как показано на рисунке 4 [6]. Основное различие между спектрами - отсутствие в газовой фазе линии (3000-3500 cm^{-1}), соответствующей водородной ОН-связи, отсутствие (в жидкой фазе) линии в районе 3680 cm^{-1} , соответствующей несвязанной валентным О-Н колебаниям, и присутствие (в жидкой фазе) линии поглощения 1680 cm^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям ОН-связи.

Основные линии поглощения соответствуют следующим внутримолекулярным и межмолекулярным взаимодействиям: 3000-3500 cm^{-1} — ОН-связь; 2700-3000 cm^{-1} — валентная СН-связь; 1400-1000 cm^{-1} — остовое колебание группы С-О-Н, и СН-связь; 700-1000 cm^{-1} — деформационные колебания СН-связи. Как можно заметить по Рис. 4, характеристические линии сильно зависят от состояния фазы образца.

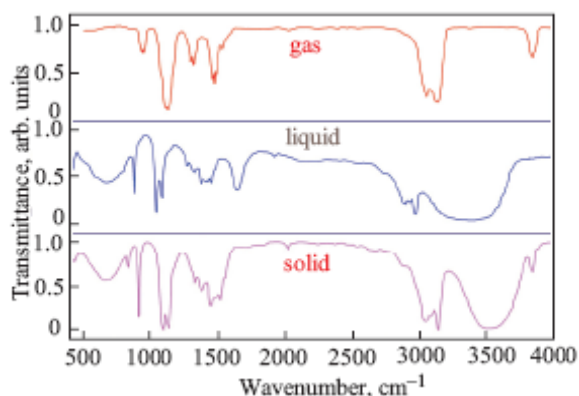


Рис. 4. ИК-спектры этанола в газовом, жидком и твердом состоянии [6]

при использовании криовакуумного ИК-спектрофотометра. Используемый и развитый авторами метод, позволяет наблюдать преобразование криоосадка на фиксированной частоте ИК-спектрометра в комбинации с тепловой десорбцией.

Результаты

В большинстве предыдущих исследований структурных преобразований в твердом этаноле образцы были получены из жидкой фазы, охлаждаясь с очень высокой интенсивностью. Именно таким образцам соответствует диаграмма на рис. 1. Кроме того, авторы обращают особое внимание на зависимость конечного состояния твердой фазы от скорости охлаждения. Очевидно, что такие методы неэффективны когда образцы изучения массивные, так как точная температура на некоторых участках образца, а так же фактическая скорость охлаждения остаются неопределенными. По нашему мнению, это противоречие и ограничение можно обойти, если мы рассмотрим тонкие пленки с очень

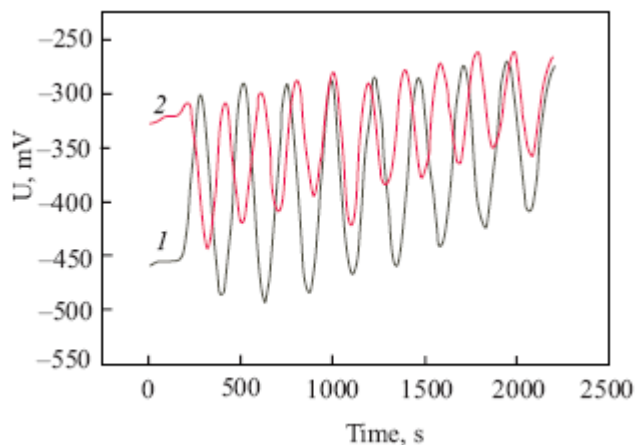


Рис. 3. Типичный интерференционный образец растущей конденсированной пленки. $T_c = 16 \text{ K}$, $d = 2 \text{ }\mu\text{m}$, α — угол падения лучей лазерного интерферометра: 45° (1), 0° (2)

Мы представляем здесь результаты экспериментального исследования термостимулируемых преобразований в криовакуумных сконденсированных пленках льдов этанола, сформированных из газовой фазы (мы использовали чистый сухой этанол с концентрацией 0.02 % H_2O) на металлическую подложку при температуре $T = 16 \text{ K}$. Это состояние твердого этанола позволяет нам назвать его аморфным твердым этанолом (ASE). Исследуемый температурный интервал составлял 16–160 К, что покрывает диапазон обеих стеклоподобных фаз, а так же кристаллическую фазу. Исследования были выполнены в интервале частоты 4200-400 cm^{-1}

медленной скоростью конденсации. Это позволяет нам достигнуть самых низких температур и управлять температурой осаждения, а так же дальнейшими тепловыми изменениями. Помимо предложенной задачи эксперимента это позволит решить вопрос о термодинамическом соответствии с образцами, полученными в похожих экспериментах, но другими путями. В частности, если стекло - мгновенный термодинамический снимок переохлажденной жидкости, то чему соответствует стеклопереход образцов, полученных из газовой фазы? Именно на этот вопрос мы попытались ответить в данной работе. Результаты, которые мы получили, и представлены далее.

На рисунке 5 показаны ИК-спектры криовакуумных конденсатов этанола с толщиной пленки $d=0.75 \mu\text{m}$, полученные при температуре $T=16 \text{ K}$ (1), сопровождаемые нагревом до $T=112 \text{ K}$ (3) и $T=140 \text{ K}$ (2). Давление газовой фазы во время конденсации было $P=5 \cdot 10^{-6}$ Торр и скорость конденсации не выше чем 1 nm/s . Основная часть линий поглощения соответствует следующим внутримолекулярным и межмолекулярным взаимодействиям: $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ — ОН-связь; $2700\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ — валентная СН-связь; $1400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ — остовные колебания группы С–О–Н и СН-связи; $700\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ — деформационные колебания СН-связи.

Как можно заметить по рисунку, характеристические линии сильно зависят от фазового состояния образца. Эта зависимость наиболее выражена для образцов в состоянии пластичного кристалла (3), что можно связать с его оптической непрозрачностью.

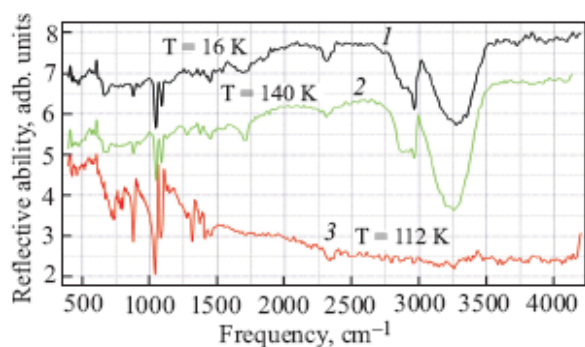


Рис. 5. ИК-спектры толстых пленок $d=0.75 \mu\text{m}$, сформированных при 16 K (ASE), нагретых до $T=112 \text{ K}$ (PC) и 140 K (MC)

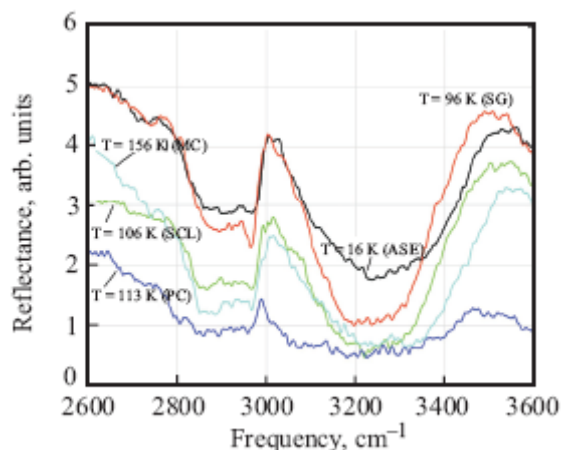


Рис. 6. Вибрационные спектры пленок этанола, сформированных в $T=16 \text{ K}$ и в процессе отжига до температур, соответствующих структурным и фазовым состояниям, показанным в рис. 1

Более детальная информация о преобразованиях линии поглощения О–Н и валентной линии поглощения С–Н в широком интервале обеспечена результатами, показанными на рис. 6. Эти результаты были получены при использовании следующего метода. Образец твердого этанола с толщиной $d=0.75 \mu\text{m}$ был сконденсирован при температуре $T=16 \text{ K}$ при скорости конденсации не выше чем 1 nm/s . Этот этап сопровождался измерением ИК-спектров в интервале характеристических частот валентной связи СН и водородной связи, то есть в интервале от 2600 до 3600 cm^{-1} . После этого подложка медленно нагревалась со скоростью не выше 1 K/минута , параллельно измерялись ИК-спектры при различных температурах, что и отражено на рис. 5. Процесс отжига был выполнен для того, чтобы не ввести дополнительные возмущения в естественном течении термостимулированных превращений в пленке. Принимая во внимание тот факт, что время, затраченное на измерения спектров, не превышало 2 минуты, изменение температуры также не превышало 2 минуты. В выборе температур сыграли важную роль имеющиеся знания о структурных и фазовых преобразованиях в твердом этаноле [1–4].

Таким образом, при температуре конденсации $T = 16$ К образец находится в аморфном твердом состоянии (ASE), которое отличается от стеклообразного состояния [5,8]. Во время процесса отжига аморфная фаза переходит в состояние SG. Рисунок 6 показывает спектры этого состояния, измеренного при $T = 96$ К, как раз перед стеклованием.

Переход от SCL начинается при $T = 98$ К, это состояние наблюдается до $T \approx 108$ К. Мы думаем, что измеренный ИК-спектр при $T = 106$ К соответствует типичному образцу в состоянии SCL. Дальнейший отжиг приводит к переходу от состояния SCL к состоянию PC, что соответствует спектрам, измеренным при $T = 113$ К. При температуре $T = 156$ К образец находится в состоянии MCA.

Много экспериментов было выполнено для того, чтобы достигнуть непрерывного управления состоянием образца во время отжига (рис. 7). Процесс отжига сопровождался измерениями интенсивности ИК-поглощения на фиксированной длине волны ($\nu = 3150 \text{ см}^{-1}$). Изменения сигнала спектрометра соответствовали сдвигу линии спектра поглощения ОН-связи из-за структурного преобразования в образце в процессе изменения температуры. На Рис. 7 видно, что такой метод анализа термостимулированных преобразований в криоконденсатах газов позволяет определить температуры переходов с высокой точностью. В соответствии с данными на рис. 7, а также учитывая существующие литературные данные, мы пришли к некоторым заключениям о структурных и фазовых преобразованиях в пленках этанола.

Особенно интересно то, что в пределах интервала температуры от 16 до 40 К присутствует специфический характер кривой отжига, проявляющийся во всех экспериментах. Мы полагаем, что этот температурный интервал соответствует переходу аморфного этилового спирта от очень плотного состояния к менее плотному состоянию при $T \approx 30-40$ К. Это предположение основано на аналогии с поведением низкотемпературных форм воды аморфного твердого тела, что представлено в [7, 9, 10].

Увеличение температуры от 40 К до 70 К сопровождается процессами, имеющими место в аморфной фазе, которую можно также интерпретировать, используя аналогию, с аморфной твердой водой. Переход, с которым мы встретились при $T = 77$ К, интерпретируется нами как переход из аморфного этанола в структурированное стекло. Это предположение основано на том факте, что дальнейший отжиг пленки приводит к переходам, которые хорошо перекликаются с [1–5]. Эти авторы использовали образцы, полученные из жидкой фазы быстрым охлаждением. Наши данные, начинающиеся при температуре стеклоперехода, фактически совпадают с данными по образцам, полученным из жидкости, что позволяет нам утверждать об особенностях, соответствующих переходу от аморфного этанола к структурированному стеклу при температуре $T = 77$ К.

В соответствии с Рис. 7, структурированное стекло SG переходит в состояние SCL при $T_g = 98$ К, а затем переходит к PC при $T > 106$ К. Это состояние является промежуточным между SCL и состоянием моноклинного кристалла.

Интервал температур между $T = 112$ К и 124 К соответствует фазовому переходу от состояния пластичного кристалла к моноклинному кристаллу. Кроме того, мы

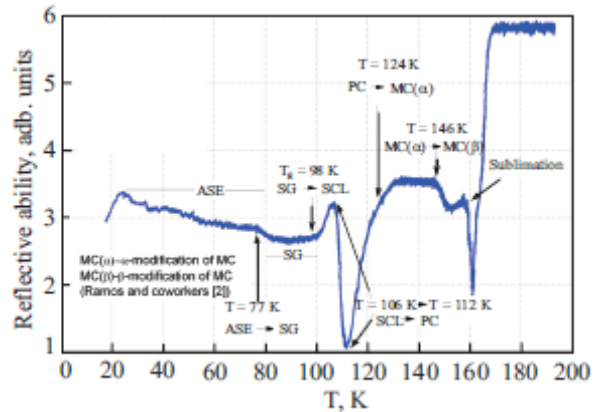


Рис. 7. Изменения сигнала, приходящего от спектрометра на $\nu = 3150 \text{ см}^{-1}$ (сдвиг линии поглощения, соответствующей О связи), соответствующей структурным преобразованиям в образцах пленок этанола при изменении температуры. Температура конденсации образца $T = 16$ К, толщина пленки $d = 2 \text{ мкм}$, скорость изменения температуры $V = 2 \text{ К/минуту}$. MC(α) — α-модификация MCA; MC(β) — β-модификация MCA [3]

предполагаем, в соответствии с данными [3], что β -модификация МС – только начальная форма, и $T=146$ К соответствует переходу в β -модификацию моноклинного кристалла. Испарение образца начинается при температуре $T=159$ К.

Многие эксперименты были выполнены при условии, что процесс отжига сопровождался измерениями интенсивности ИК-поглощения на фиксированной длине волны ($\nu=3150$ см⁻¹) с измерением давления в вакуумной камере, изменения которого были связаны с термодесорбцией остаточных газов из образцов (азот). Эти данные показаны на рис. 8. Верхняя кривая характеризует изменение позиции линий поглощения ОН-связи, соответствующих процессу структурного преобразования в образцах, а нижняя кривая соответствует отражению в тех же самых процессах при увеличении давления в камере в результате десорбции азота.

Пики 1 и 3 десорбционной кривой, соответственно, связаны с испарением полислоев и монослоев азота с поверхности криостата. Пик 8 соответствует непосредственно десорбции образца. Другие пики, вероятно, связаны с преобразованиями в пленке твердого этанола. В частности, появление второго пика может быть признаком существования очень плотной аморфной фазы ASE (по аналогии с водой). Четвертый пик связан с началом перехода ASE–SG при $T=78$ К. Пятый пик отражает стеклопереход при $T=98$ К. Острый пик 6 связан с формированием пластичного кристалла и с дальнейшим переходом к моноклинному кристаллу (пик 7).

Чтобы получить дополнительную информацию, мы выполнили одновременные измерения изменений в сигнале от спектрометра на частоте 3150 см⁻¹ и сигнале от лазерного интерферометра в процессе отжига пленок криоконденсатов этанола. Скорость нагрева составляла 2 К/минуту, толщина пленки $d=2$ мкм.

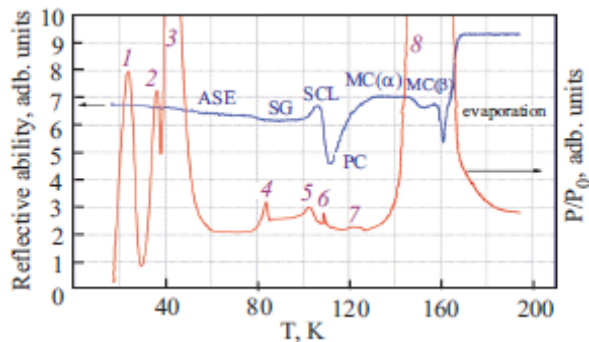


Рис. 8. Изменение сигнала ИК-спектрометра (верхняя кривая) и десорбционной кривой (нижняя кривая) во время нагревания пленки этанола. Уровень нагревания составлял 1 К/минуту

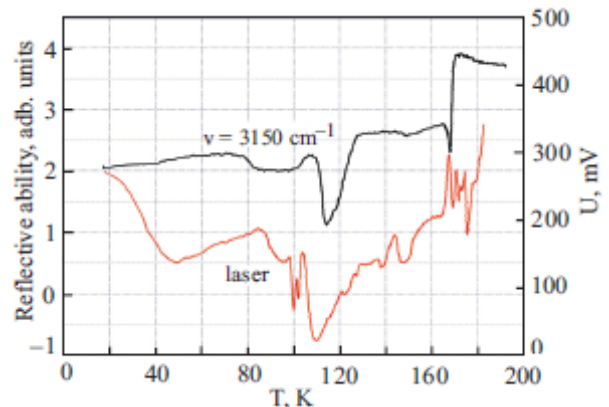


Рис. 9. Изменения сигналов, полученных из спектрометра на частоте 3150 см⁻¹ и лазерного интерферометра в процессе нагрева пленки криоконденсата этанола. Скорость нагрева 2 К/минуту, толщина пленки $d=2$ мкм

На рис. 9 можно заметить, что процессы, происходящие на поверхности после отжига образца (лазером) и в объеме (ИК-спектрометром), сильно связаны между собой. Кроме того, изменение отражения лазерного излучения в температурном интервале, соответствующем стеклопереходу от $T=98$ К до 102 К показывает, что на поверхности, при этом переходе, имеют место более сложные процессы.

Для более подробного исследования процессов, имеющих место в температурном интервале стеклоперехода и перехода из SCL в пластичный кристалл, мы выполнили предварительные исследования процессов релаксации в твердом этаноле. Для этого пленка медленно нагревалась до соответствующей температуры, после чего температура была стабилизирована, и временная зависимость сигнала, получаемого от интерферометра, была измерена около температур, соответствующих преобразованиям. Эти данные показаны на Рис. 10. Во время этих измерений, при $T=97$ К, наблюдался процесс релаксации,

соответствующий переходу от структурного стекла до SCL. Полное время релаксации 1840 с. Кроме того, мы наблюдали новую особенность при $\tau=1480$ с, выраженную в появлении локального максимума. Эта особенность отлично согласуется с характером изменений сигнала, получаемого от интерферометра при $T=100$ К.

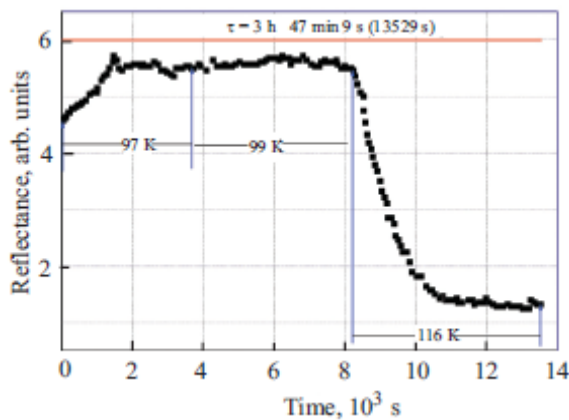


Рис. 10. Релаксационные процессы в пленке этанола при неподвижных температурах

Заключение

1. Принимая во внимание недавно наблюдаемые эффекты и особенности, мы приходим к выводу, что наши результаты хорошо согласуются с данными, о которых сообщают в источниках [1–5]. Рис. 11 иллюстрирует и сравнивает фазовую диаграмму твердого этанола, полученного из жидкой фазы и наших данных отжига образцов, полученных напрямую из газовой фазы.

2. Низкотемпературная конденсация этанола приводит к формированию аморфных уровней. В частности, в пределах интервала температур 16–45 К, мы предполагаем, что пленка этанола находится в высокоплотном аморфном состоянии (НАД-этанол).

3. При температуре $T \approx 78$ К аморфный этанол переходит в состояние структурного стекла. При нагреве выше этой температуры, наши образцы ведут себя так же, как и образцы, полученные из жидкой фазы резким охлаждением.

4. Объединенное использование альтернативных методов анализа — ИК-спектроскопии, термодесорбции и лазерной интерферометрии приводят нас к заключению, что процесс перехода от структурного стекла к переохлажденной жидкости имеет две стадии.

Литература

1. M. Ramos, S. Viera, F. Bermejo, J. Davidowski, H. Fischer, H. Schober, H. Gonzales, C. Loong, and D. Price, Phys. Rev. 78, 82 (1997).
2. C. Talon, M. Ramos, S. Vieira, G. Guello, F. Bermejo, A. Griado, M. Senent, S. Bennington, H. Fischer, and H. Schober, Phys. Rev. B58, 745 (1998).

Следующая точка стабилизации температуры наблюдалась при $T=99$ К, то есть, в зоне существования переохлажденной жидкости. Цель состояла в том, чтобы определить степень стабильности SCL. Как можно заметить на иллюстрации, в течение следующих 4500 с состояние образца не изменялось.

После этого образец был охлажден до $T=116$ К. Как можно заметить по рис. 10, наблюдается интенсивный процесс кристаллизации SCL в пластичный кристалл, который начинается после достижения температурой точки $T=116$ К и заканчивается через ~ 2500 с.

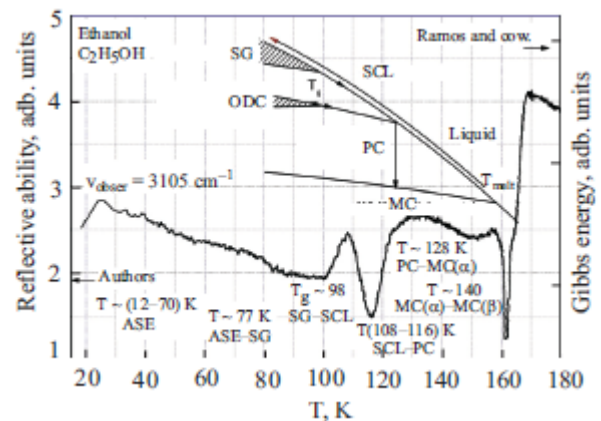


Рис. 11. Характерные преобразования в тонких пленках криовакуумных конденсаторов этанола (кривая внизу) по сравнению с результатами, полученными Рамосом и др. [3]

3. M. Ramos, I. Shmytko, E. Arnautova, R. Jimenez–Rioboo, V. Rodriguez-Mora, S. Vieira, and M. Capitan, *J. Non-Cryst. Solids* 352, 4769 (2006).
4. O. Haida, H. Suga, and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.* 9, 1133 (1977).
5. C. Talon, M. Ramos, and S. Vieira, *Phys. Rev.* B66, 012201 (2002).
6. NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
7. А. Дробышев, А. Альдияров, Д. Жумагалиулы, и В. Курносов, *Физ. низк. темп.* 33, 627 (2007) [*Физ. Низк. Темп.* 33, 472 (2007)].
8. R. Orbach, *Science* 231, 814 (1986).
9. P. Jenniskens and D. Blake, *Science* 265, 753 (1994).
10. P. Jenniskens and D. Blake, *Astrophys. J.* 473, 1104 (1996).

ЭТАНОЛДЫҢ КРИОВАКУУМДЫ КОНДЕНСАТОРЛАРЫНДАҒЫ ДИНАМИКАЛЫҚ ӘЙНЕКТІ АУЫСУЛАРЫН ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ТҮРЛЕНУЛЕРІН ЗЕРТТЕУ

М.А. Захаров, Е.С. Коршиков

Этанолдың ретсіз-айналмалы кристалынан ориентацияланған-ретсіз кристалға динамикалық әйнекті ауысуының ИҚ-спектроскопиясы жасалды. Негізінің температурасы $T=16\text{K}$ жағдайында газ фазасынан қалыптасқан қалыңдығы 2 мм жұқа пленканы қарастырылды. Күйдіру деңгейі шамамен 10 К/минутына. Алынған зерттеу нәтижелері қатты денелі этанолдың М.А. Рамоспен және басқалармен ұсынған фазалық диаграммасына сәйкес келеді. Аморфты және кристалдық күйлердің арасындағы температуралық аралықтарының өзара жақсы келісетіні байқалды. Төменгі температуралы аморфты фаза (12-17 К) қаты денелі аморфты су аналогиясы бойынша қатты денелі аморфты этанол ретінде сипатталды.

INVESTIGATION OF DYNAMIC GLASS TRANSITIONS AND STRUCTURE TRANSFORMATIONS IN CRYOVACUUM CONDENSATES OF ETHANOL

M. A. Zakharov, E. S. Korshikov

IR spectrometric investigation of dynamic glass transition from the rotationally disordered crystal into orientationally disordered crystal of ethanol was carried out. The examples considered are thin films formed from the gas phase at a substrate temperature of $T=16\text{ K}$. The thickness of the sample was $d=2\ \mu\text{m}$, the typical rate of annealing was approximately 10 K/min. The obtained results are compared with the phase diagram of solid ethanol proposed by M.A. Ramos *et al.* We observe a good agreement between the temperature intervals of existence of amorphous and crystalline states. The low-temperature amorphous phase (12–70 K) is described by the present authors as amorphous solid ethanol by analogy with the amorphous solid water.