





А.У. Алдияров\* , Д.Ю. Соколов ,  
А. Тыченгулова , Д. Ережеп 

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

\*e-mail: Abdurahman.Aldiarov@kaznu.kz

## КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК КОНДЕНСАТОВ СМЕСИ ЭТАНОЛА С ИНЕРТНЫМ ГАЗОМ

Известно, что, изменяя концентрацию в инертной среде, можно образовывать кластеры различных размеров любого вещества путем их конденсации на холодную подложку из газовой фазы. Традиционно к таким системам относятся молекулярные криокристаллы. В данной работе представлены результаты ИК-спектрометрических исследований криовакуумных конденсатов смеси этанола в азоте. Основной задачей данного исследования является объяснение сложного, чаще всего, неоднозначного поведения тонких пленок криовакуумных конденсатов этанола в процессе его соконденсации с азотом. С этой целью были проведены ИК-спектрометрические исследования криоосажденных тонких пленок смесей «этанола в азоте» в различных концентрационных соотношениях. Объектами исследований являются тонкие пленки криоконденсатов смеси этанола с инертным газом (азотом). Температура конденсации  $T_d = 16$  К. Давление газовой фазы смеси при криоконденсации  $P = 10^{-5}$  Торр. Диапазон концентраций этанола в смесях составлял от 3 % до 90 %. Спектральный ИК-диапазон измерения составлял 400–4200 1/см. Предполагается, что изменение концентрации этанола в смеси приводит к образованию различных кластерных составов молекул этанола, растворенных в инертной среде.

**Ключевые слова:** спектроскопия, тонкие пленки, криоконденсаты, этанол, смеси.

A.U. Aldiyarov\*, D.Y. Sokolov, A. Z. Tychengulova, D. Yerezhep

Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

\*e-mail: Abdurakhman.Aldiyarov@kaznu.kz

### Vibrational spectroscopy of thin film condensates of ethanol mixture with inert gas

It is known that by changing the concentration in an inert medium, it is possible to form clusters of various sizes of any substance by condensing them on a cold substrate from the gas phase. Traditionally, such systems are presented by molecular cryocrystals. This paper demonstrates the results of IR spectrometric studies of cryovacuum condensates of ethanol mixture with nitrogen. The main task of this study is to explain the complex, most often, ambiguous behavior of thin films of ethanol cryovacuum condensates in the process of its co-condensation with nitrogen. For this purpose, vibrational spectroscopy of cryodeposited thin films of “ethanol in nitrogen” mixtures in various concentration ratios was performed. The objects of research are thin films of cryocondensates of ethanol mixture with inert gas (N<sub>2</sub>). The samples were condensed at the temperature  $T = 16$  K. The pressure of the gas phase of the mixture during cryocondensation was kept at  $P = 10^{-5}$  Torr. The range of ethanol concentrations in the mixtures varied from 3% to 90%. The spectral range of measurements was considered in 400–4200 1/cm. It is assumed that the change in the concentration of ethanol in the mixture leads to the formation of various cluster compositions of ethanol molecules dissolved in an inert medium.

**Key words:** vibrational spectroscopy, thin film, cryocondensates, alcohol, cluster, relaxation, kinetic stability.

А.У. Алдияров\*, Д.Ю. Соколов, А. Тыченгулова, Д. Ережеп

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

\*e-mail: Abdurakhman.Aldiyarov@kaznu.kz

### Инертті газбен этанол қоспасының конденсаттарының жұқа үлдірлерінің тербелмелі спектроскопиясы

Кез келген заттың инертті ортада концентрациясын өзгерте отырып, газ фазадан суық төсеменге конденсациялау арқылы олардың әр түрлі өлшемдегі кластерлерін түзуге болатындығы белгілі болып табылады. Дәстүрлі түрде мұндай жүйелерге молекулалық криокристалдар

жататыны белгілі. Бұл зерттеу жұмыста азоттағы этанолдың криовакуумды конденсатын ИҚ-спектрометриялық зерттеу нәтижелері алынды және мақалада келтірілді. Зерттеудің негізгі міндеті – бұл этанолдың криовакуумды конденсаттарының азотпен бірге конденсациялану процесінде олардың жұқа үлдірлерінің күрделі және көбінесе бірмәнді емес әрекеттерін түсіндіру. Осы мақсатта әр түрлі концентрациялық қатынастағы «азоттағы этанол» қоспасының криотұндырылған жұқа үлдірлерін ИҚ-спектрометриялық зерттеу жүргізілген. Зерттеу нысандары инертті газ бен ( $N_2$ ) этанол қоспасының криоконденсаттарының жұқа үлдірлері болып табылады. Конденсация температурасы  $T = 16$  К. Криоконденсация кезінде қоспаның газ фазасының қысымы  $P = 10^{-5}$  Торр. Қоспалардағы этанол концентрациясының диапазоны 3 % бастап 90 % дейін жетеді. Спектрлік ИҚ өлшеу диапазоны 400 – 4200  $1/cm$  құрады. Қоспадағы этанол концентрациясының өзгерісі инертті ортада еріген этанол молекуласының әр түрлі кластерлік құрамының түзілуіне алып келеді деп болжанады.

**Түйін сөздер:** спектроскопия, жұқа үлдірлер, криоконденсаттар, спирт, кластерлер, релаксация, кинетикалық тұрақтылық.

## Введение

Одной из быстро развивающихся областей современной физики является физика конденсированных сред с неупорядоченной структурой. К ним относятся почти все твердые тела, у которых отсутствует дальний порядок в расположении частиц. Безусловно, в этом плане нельзя не отметить жидкости и жидкие металлы, представляющие научно-практический интерес, как наиболее распространенные конденсированные среды с неупорядоченной структурой. Как известно, отсутствие дальнего порядка в этих средах обусловлено беспорядочным тепловым движением атомов и молекул. Целый пласт системы с неупорядоченной структурой также составляют сильнолегированные полупроводниковые материалы [1–5], в которых неупорядоченность вызвана хаотическим распределением примесных атомов в основной матрице вещества, непериодические металлические сплавы и кристаллы, в элементарной ячейке которых имеются больше пустых мест, чем атомов.

В настоящее время наблюдается все возрастающий интерес в области изучения электрических и магнитных свойств неупорядоченных твердых систем с переносом заряда и водородной связью. Особенность водородной связи состоит в том, что участвующие в ней одновалентный атом водорода, связанный с электроотрицательным атомом молекулы ковалентной связью, одновременно связывается и с другим атомом той же молекулы или другой молекулы. В результате образования водородной связи вещество приобретает структуру, определяемую наличием в нем большого числа ассоциатов, величина и строение которых могут быть весьма различными [6]. Водородные связи имеют огромное влияние на различные химические [7],

биологические [8,9], и физические [10] процессы. Молекулы многих веществ вступают межмолекулярную водородную связь, у которых в составе молекулы имеется гидроксильная группа. Традиционно к этим веществам относятся вода, и из числа углеводов относятся все виды спиртов.

Наибольшее число исследователей изучают молекулу метанола, как наиболее простого представителя одноатомного спирта, которая имеет межмолекулярную водородную связь и общую для всех спиртов возможность внутреннего вращения гидроксильной группы относительно С-О связи [11]. Эти и другие особенности обусловили большой интерес исследователей к изучению свойств спиртов, который лишь усилился после того как было установлено, что молекулы этанола присутствуют в межзвездных облаках газа [12]. Известно, что в межзвездных облаках газа самой распространенной молекулой является  $H_2$ , который присоединяется к более тяжелым атомам, таким как О, С, и др., и приводит к образованию воды и других насыщенных частиц, вплоть до  $CH_3CH_2OH$  [13].

Одной из сложностей молекулы  $CH_3CH_2OH$  (этанол) является большое количество возможных стабильных структур мономера этанола. Существует три изоэнергетических изомера мономера этанола: гош-, анти и гош+ (относительно значения двугранных углов  $CCOH -60^\circ, 180^\circ$  и  $+60^\circ$  соответственно) [14]. В целом, изучение молекул спиртов позволяет более детально проследить переход от одиночных молекул в газовой среде к жидким и стеклообразным средам, а также изменение спектральных характеристик на этом пути.

Основной задачей данного исследования является объяснение сложного, чаще всего, неоднозначного поведения тонких пленок крио-

вакуумных конденсатов этанола в ходе термостимулированных превращений с точки зрения влияния на эти процессы ассоциации молекул  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . С этой целью были проведены ИК спектрометрические исследования криосоаженных тонких пленок смесей «этанола в азоте» в различных концентрационных соотношениях. Таким образом, объектами исследований являются тонкие пленки криоконденсатов смеси этанола с инертным газом (азотом). Предполагается, что изменение концентрации этанола в смеси приводит к образованию различных кластерных составов молекул этанола, растворенных в инертной среде.

### Эксперимент, методика и материалы

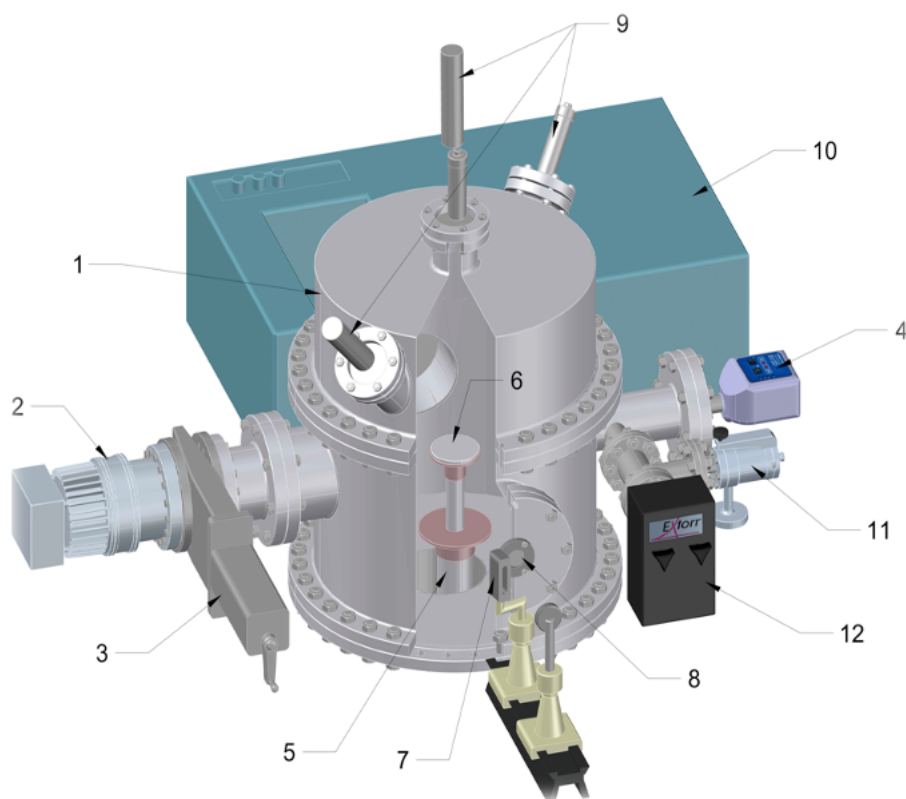
Исследования были проведены на экспериментальной установке, представляющей собой универсальный низкотемпературный спектрофотометр. Эскиз установки схематично представлен на рисунке 1. Основным узлом установки является вакуумная камера (1). Для получения чистого и высокого вакуума в камере используется турбомолекулярный насос (2) типа Turbo-V-301 фирмы «Agilent Technologies, USA», который соединен с пространством камеры шиберным затвором (3) CFF-100 фирмы «VVT, Switzerland». Для предварительной откачки вакуумной камеры используется сухой спиральный насос типа SH-110 фирмы «Agilent Technologies, USA» (на рисунке не показан). При этом предельное значение вакуума в камере достигало  $P=10^{-8}$  Торр. Для контроля и измерения давления в рабочей камере использовался широкодиапазонный датчик давления (4) CC-10 фирмы «Televac, USA» с контроллером.

В центральной нижней части камеры расположена микрокриогенная система Гиффорда-Мак-Магона (5). Зеркальная подложка (6), которая служит поверхностью для конденсации исследуемых веществ, закреплена на верхнем фланце микрокриогенной машины. Материалом подложки является медь с рабочей поверхностью, которая покрыта слоем алюминия. Диаметр подложки равен  $d=35$  мм. Минимальная достижимая температуры на подложке  $T = 12$  К. Для непрерывного контроля температуры используется кремниевый датчик ДТ 670-1.4 с термоконтроллером model 325 фирмы «LakeShore, USA». Измерение толщины и скорости конденсации осуществляется двухлучевым лазерным интерферометром (9) на базе фотоэлектронных умножителей P25a-SS-0-100.

Для приготовления смеси использовались пары жидкого этанола с чистотой не менее 99,9% фирмы «SeccoSolv» и газообразный азот с чистотой 99,993% фирмы «IHSA TECHNOGAZ». Методика эксперимента осуществлялась в следующем порядке. Вакуумную камеру откачивали до давления  $P = 10^{-8}$  Торр. Включается микрокриогенная машина для охлаждения подложки до необходимой температуры  $T = 12$  К. После достижения необходимой температуры с помощью системы напуска (11) устанавливается в камере рабочее давление конденсации смеси  $P = 10^{-5}$  Торр, при котором начинается процесс криосоаждения пленки, контролируемой двухлучевым лазерным интерферометром (9). По достижении необходимой толщины образца (около 25–30 мкм) напуск газа прекращается, и в камере вновь устанавливается давление порядка  $P = 10^{-8}$  Торр. Далее измеряется инфракрасный спектр образца при помощи спектрометра ИКС 29 (10) фирмы «LOMO, Russia».

### Результаты

На рисунке 2 продемонстрированы колебательные ИК спектры криовакуумных конденсатов смеси азот-этанол с различными концентрациями этанола. Спектральный диапазон составляет от 400 до 4200  $1/\text{см}$ . Температура подложки при конденсации составляла  $T = 12$  К. Концентрация этанола в азоте соответствовала с установленной толщиной образца:  $C = 0,5\%$  (12,5 мкм),  $C = 3\%$  (10 мкм),  $C = 5\%$  (7,5 мкм),  $C = 10\%$  (5 мкм),  $C = 24\%$  (4,5 мкм),  $C = 50\%$  (4 мкм),  $C = 70\%$  (3,5 мкм),  $C = 90\%$  (3 мкм). Толщина образцов устанавливалась в зависимости от концентрации этанола в смеси, так чтобы эффективное взаимодействие ИК излучения с молекулами  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  оставалось постоянным. Спектры различных образцов для удобства анализа и сравнения были разнесены по вертикали. На рисунке приведены следующие обозначения характеристических полос поглощения:  $\nu(\text{CO})$  – валентные колебания C–O-связи;  $\nu+d+r(\text{CH})$  – комбинации деформационных, валентных и вверных колебаний;  $d(\text{COH})$  – деформационные колебания по линии C–O–H;  $\nu(\text{CH})$  – валентные колебания C–H-связи;  $\nu(\text{OH})$  – валентные колебания O–H-связи. Для анализа и обсуждения полученных результатов необходимо рассмотреть по отдельности диапазоны рассматриваемых частот, соответствующих характеристическим колебаниям молекулы этанола.



**Рисунок 1** – Эскиз экспериментальной установки. 1 – вакуумная камера; 2 – вакуумный насос Turbo-V-301; 3 – шиберный вакуумный затвор CFF-100; 4 – датчик давления СС-10; 5 – рефрижератор Гиффорда-Мак-Магона; 6 – подложка; 7 – источник когерентного излучения; 8 – оптический канал ИК-спектрометра; 9 – лазерный интерферометр; 10 – ИК-спектрометр; 11 – система нагекания; 12 – масс-спектрометр серии Extorr XT 100

Интервал частот 880-900  $1/\text{см}$  относится к валентным  $\text{CO}$  колебаниям и их комбинациям с вращательными колебаниями метиловой и метиленовой группы. Комбинации валентных, вращательно-колебательных частот расположены в интервале 1000-1200  $1/\text{см}$ . Частоты деформационных и веерных колебаний  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  групп вмещается в интервал 1300-1500  $1/\text{см}$ . Симметричные и асимметричные валентные колебания  $\text{C-H}$  связи метиловой  $\text{CH}_3$  и метиленовой  $\text{CH}_2$  группы расположены в диапазоне частот от 2800 до 3000  $1/\text{см}$ . Интервал 3000-3700  $1/\text{см}$  соответствует валентным колебаниям  $\text{O-H}$  связи в свободном и связанном состояниях молекул.

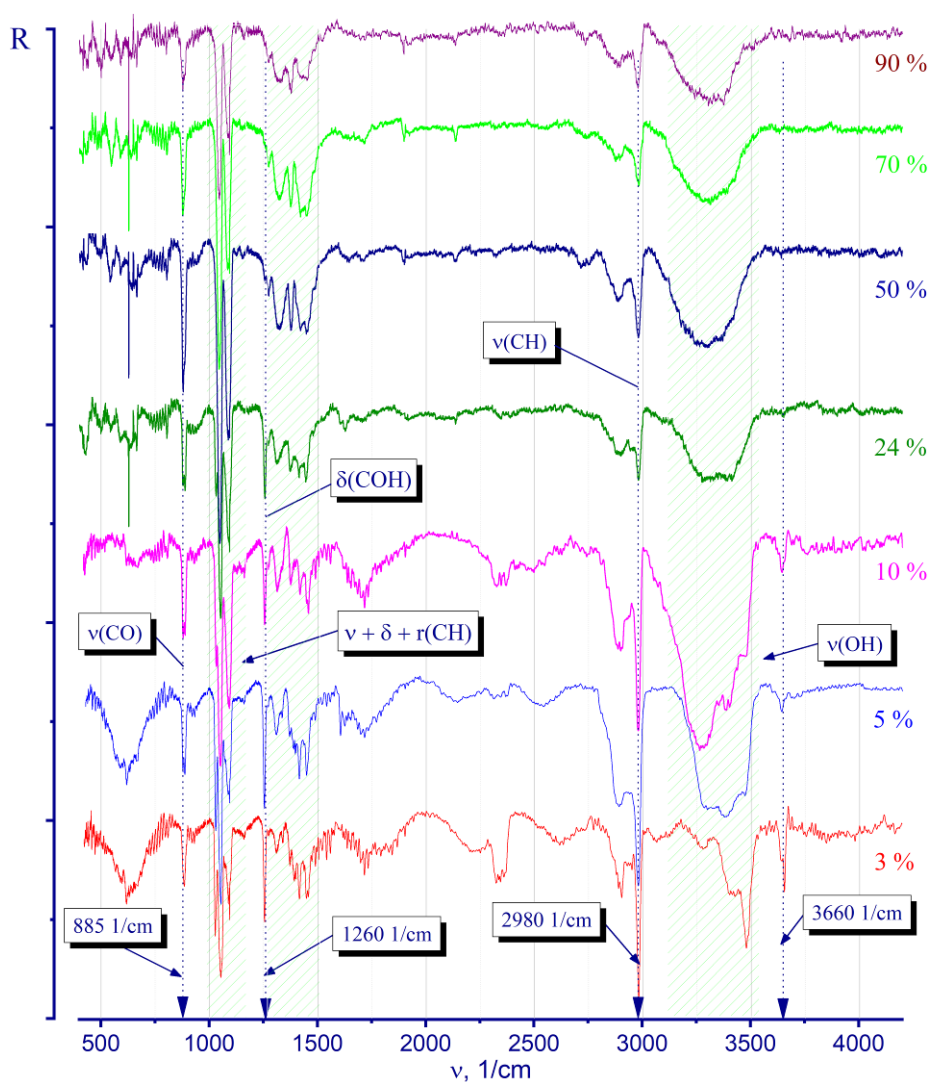
Обычно при исследовании спектральных характеристик образования  $\text{H}$ -связанных ассоциатов в спиртах основное внимание уделяется области валентных колебаний  $\text{OH}$ -группы (3000–3800  $1/\text{см}$ ), потому что именно эта группа принимает активное участие в формировании водородной связи. Их очевидное различие в

спектрах обусловлено разной степенью водородосвязанности в агрегатах этанола, находящихся в смеси.

В соответствии с данными, приведенными на рисунке 2, полоса поглощения на  $\nu = 3660$   $1/\text{см}$  (показано стрелкой) в спектрах с малыми концентрациями ( $C = 3\%, 5\%, 10\%$ ) может быть комментирована как колебания  $\text{OH}$ -связи мономеров и димеров молекул  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Как видно, это полоса наблюдается в основном на спектрах образцов с малыми концентрациями, которая исчезает с повышением концентрации этанола в смеси. Ее сдвиг в низкочастотную область по сравнению с характерными частотами мономеров и димеров, находящихся в газовой фазе [15,16], является, судя по всему, результатом влияния кристаллической решетки азота. Таким образом, эта полоса с частотой  $\nu = 3660$   $1/\text{см}$ , которая идентифицируется при малых концентрациях, соответствует колебаниям  $\text{OH}$ -группы, не принимающей участие в формиро-

вании водородной связи, то есть принадлежит мономерам и димерам. А широкая полоса ( $\nu = 3000-3500$   $1/\text{см}$ ), находящаяся в низкочастотной области обычно относится к колебаниям водоро-

досвязанных ОН-групп. Таким образом, мы относим полосу поглощения в частотном диапазоне  $\nu = 3000-3500$   $1/\text{см}$  к колебаниям  $n(\text{OH})$  более высоким кластерам молекул  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .



**Рисунок 2** – Колебательные спектры тонких пленок криоконденсатов смеси азот-этанол с различными концентрациями этанола. Температура конденсации 16 К.  
Толщина образцов в соответствии с концентрациями этанола:  
10 мкм ( $C = 3\%$ ), 7,5 мкм ( $C = 5\%$ ), 5 мкм ( $C = 10\%$ ), 4,5 мкм ( $C = 24\%$ ),  
4 мкм ( $C = 50\%$ ), 3,5 мкм ( $C = 70\%$ ), 3 мкм ( $C = 90\%$ )

Интервал частот 2800-3000  $1/\text{см}$  включает валентные колебания СН-связи метиловой и метиленовой группы этанола. На рисунке 2 данный интервал обозначен стрелкой. Ярko выраженный узкий пик поглощения на частоте  $\nu=2980$   $1/\text{см}$  относится к валентным асимметричным колебаниям СН-связи метиловой группы  $\nu(\text{CH}_3)$  [17]. Форма данной полосы существенно не из-

меняется в зависимости от концентрации этанола в смеси. Можно сделать вывод, что изменение концентрации этанола не влияет на этот тип колебания молекулы  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

Интервал частот 1200-1500  $1/\text{см}$  относится к частотам различного рода деформационных колебаниям. На рисунке 2 данный интервал выделен штриховкой. Как видно из рисунка, струк-

тура спектров смесей этанола с азотом для концентраций  $C = 3\%$ ,  $5\%$ ,  $10\%$ ,  $24\%$ , более сложна нежели спектры больших концентраций ( $50\%$ ,  $70\%$ ,  $90\%$ ). Из множества характерных пиков спектра малых концентрации рассматриваемом интервале частот остается четыре характерных полос поглощения. Исчезает полоса со средней частотой  $\nu=1260$   $1/\text{см}$ , которая соответствует деформационному колебанию  $\delta(\text{ОН})\text{-anti}$ . Сущность данного изменения заключается, видимо, в том, что по линии связи  $\delta(\text{ОН})\text{-anti}$  осуществляется образование циклических полиагрегатов этанола с последующим затормаживанием данного типа колебания. Другие характерные пики относятся к деформационному колебанию  $\delta(\text{ОН})\text{-gauch}$  изомерам. Они особо не подвергаются изменениям. Таким образом, можно сделать предположение, что связь  $\delta(\text{ОН})\text{-gauch}$  не участвует в кластерообразовании молекул этанола.

Диапазон частот  $1000\text{-}1200$   $1/\text{см}$  относится к полосам поглощения, относящимся к комбинациям валентных колебаний с вращательными колебаниями метиловой и метиленовой группы ( $\nu+\nu+\nu(\text{CH})$ ), и деформационными колебаниями ОН-связи. Вид спектра полосы поглощения смеси с малыми концентрациями этанола более сложный, чем с большими концентрациями. Спектр смеси с концентрациями  $C = 3\%$ ,  $5\%$ ,  $10\%$ ,  $24\%$  имеет в рассматриваемом диапазоне три широких ярко выраженных пика поглощения. Видно, что в этой области спектра также происходят существенные изменения с повышением концентрации этанола в смеси. При малых концентрациях в этом частотном интервале регистрируются три интенсивные полосы с частотами  $\nu=1028$   $1/\text{см}$ ,  $\nu=1054$   $1/\text{см}$ ,  $\nu=1089$   $1/\text{см}$ . Интенсивность полосы с частотой  $\nu=1028$   $1/\text{см}$  уменьшается с ростом концентрации, и выше концентрации  $C = 24\%$  полностью исчезает. Суть трансформаций этих колебаний можно объяснить, основываясь на анализе приведенных в следующих работах [16,18]. Так, полоса с максимумом поглощения  $\nu=1028$   $1/\text{см}$  соответствует комбинации валентных колебаний  $\nu(\text{ССО})$  с вращательными колебаниями метиловой группы  $\nu(\text{CH}_3)$ . Полоса поглощения с центром на  $\nu=1054$   $1/\text{см}$  связан с комбинацией валентных  $\nu(\text{ССО})$  колебаний с деформационными колебаниями  $\delta(\text{ОН})$  связи. Данные колебания относятся к *gauche*-конформам этанола. Если принимать во внимание склонность молекул  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  к образованию циклических кластеров, то становится

ясным слияние этого колебания с другой полосой ( $\nu=1028$   $1/\text{см}$ ) при росте концентрации этанола в азоте и полное исчезновение этой полосы у образцов с высокими концентрациями. Таким образом, колебания ОН-связи активно участвуют в формировании циклических кластеров и осуществляют «затормаживание» колебаний с ростом размера кластеров в криопленке.

Интервал частот  $800\text{-}1000$   $1/\text{см}$  соответствует валентным колебаниям  $\nu(\text{ССО})$ , а также модам комбинаций этих колебаний с вращательными колебаниями метиловой группы. В измеренном интервале концентраций пик поглощения с центром на частоте  $\nu=885$   $1/\text{см}$  представляет собой почти симметричную монополосу. Частота данной полосы существенно не меняется с ростом концентрации этанола в азоте, но по амплитуде имеется небольшое изменение. Этот факт наводит на мысль, что полоса не участвует в формировании циклических кластеров молекул этанола в азоте, но может дать информацию об их количестве.

Далее нами были изучены основные характеристические полосы поглощения молекул этанола в азоте, которые наиболее хорошо реагируют на изменения концентрации этанола в растворе, на предмет их стабильности при нагреве. К этим частотам относятся частоты комбинации вращательных и валентных колебаний и деформационных колебаний ОН-связи относительно оси С–С–О. Цель этого изучения связано с тем, что одним из аспектов исследований является изучение процесса реорганизаций молекул этанола в матрице азота после нагрева, а также оптических свойств образованных в пленке структур. Ожидалось, что благодаря наличию межмолекулярной водородной связи будут осуществляться процессы самоорганизации молекул этанола на промежуточной стадии, т.е. между температурой конденсации и температурами ступенчатого нагрева.

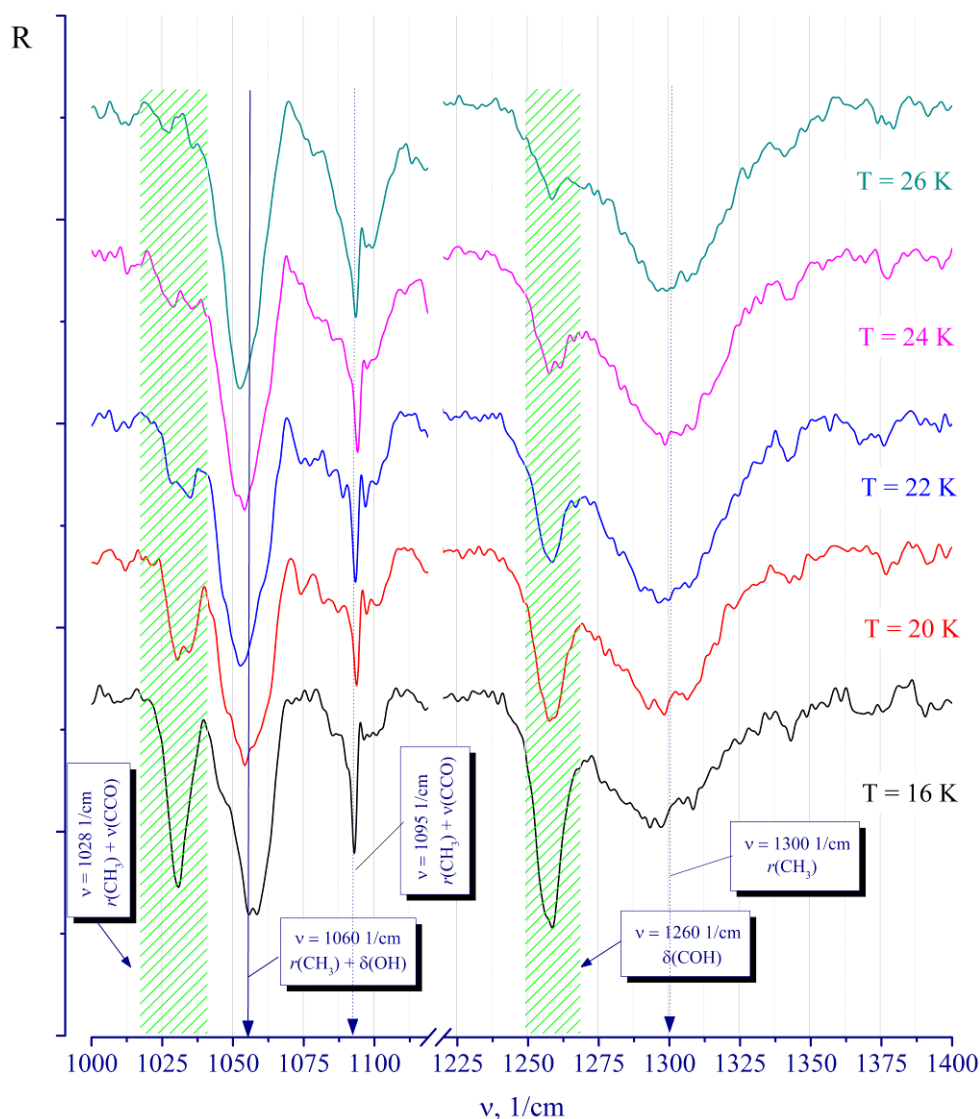
Результаты полученных данных при фиксированных температурах ступенчатого нагрева образца приведены на рисунке 3. Для анализа были выбраны данные  $3\%$  образца тонкой пленки криоконденсатов смеси этанола в азоте. Этот выбор обусловлен наглядностью данных с графической точки зрения и его экспериментальной легковоспроизводимостью. На рисунке диапазон частот комбинации вращательных и валентных колебаний показан слева, а диапазон деформационных колебаний ОН-связи относительно оси С–С–О показан справа. Наиболее характер-



ными полосами поглощения в этих диапазонах являются полосы поглощения с минимумами на частотах  $\nu=1028$  1/см и  $\nu=1260$  1/см.

Наличие полос поглощения на частотах  $\nu=1028$  1/см и  $\nu=1260$  1/см означает, что в рассматриваемой системе присутствуют мономеры и димеры этанола [15,16,18–20]. Изменение ам-

плитуды поглощения на этих частотах с повышением температуры указывает на наличие процесса объединения мономеров и димеров молекул этанола в более крупные агрегаты. При этом в этом процессе активное участие принимает взаимодействие по Н-связи, варианты которой продемонстрированы на рисунке 4.



**Рисунок 3** – Колебательные спектры 3% раствора этанола в матрице азота в окрестностях частот комбинаций вращательных и валентных колебаний (слева) и деформационных колебаний ОН-связи относительно оси С–С–О (справа) при указанных температурах матрицы

Как мы ранее отмечали, полоса с максимумом поглощения на частоте  $\nu=1028$  1/см соответствует комбинации валентных колебаний  $\nu(\text{CCO})$  с вращательными колебаниями метиловой группы  $r(\text{CH}_3)$  [18]. Необходимо отметить, что данное

колебание относится к трансформному состоянию молекулы этанола. Полоса поглощения в окрестностях частоты 1060 1/см связана с комбинацией валентных  $\nu(\text{CCO})$  и вращательных  $r(\text{CH}_3)$  колебаний с деформационными ко-

лебаниями  $\delta(\text{OH})$   $\text{COH}$ -связи. При этом данное колебание относится к *gauche*-конформам этанола. Полоса поглощения на частоте  $\nu = 1095$   $1/\text{см}$  относится к комбинации валентных колебаний  $\nu(\text{CCO})$  с вращательными колебаниями метиловой группы  $r(\text{CH}_3)$ . Полоса поглощения

на частоте  $\nu=1060$   $1/\text{см}$  соответствует деформационным колебаниям  $\text{O-H}$  относительно оси  $\text{C-C-O}$  молекулы. Широкая полоса в районе частоты  $\nu=1300$   $1/\text{см}$  представляет либрационные колебания метиловой и метиленовой групп молекулы этанола.

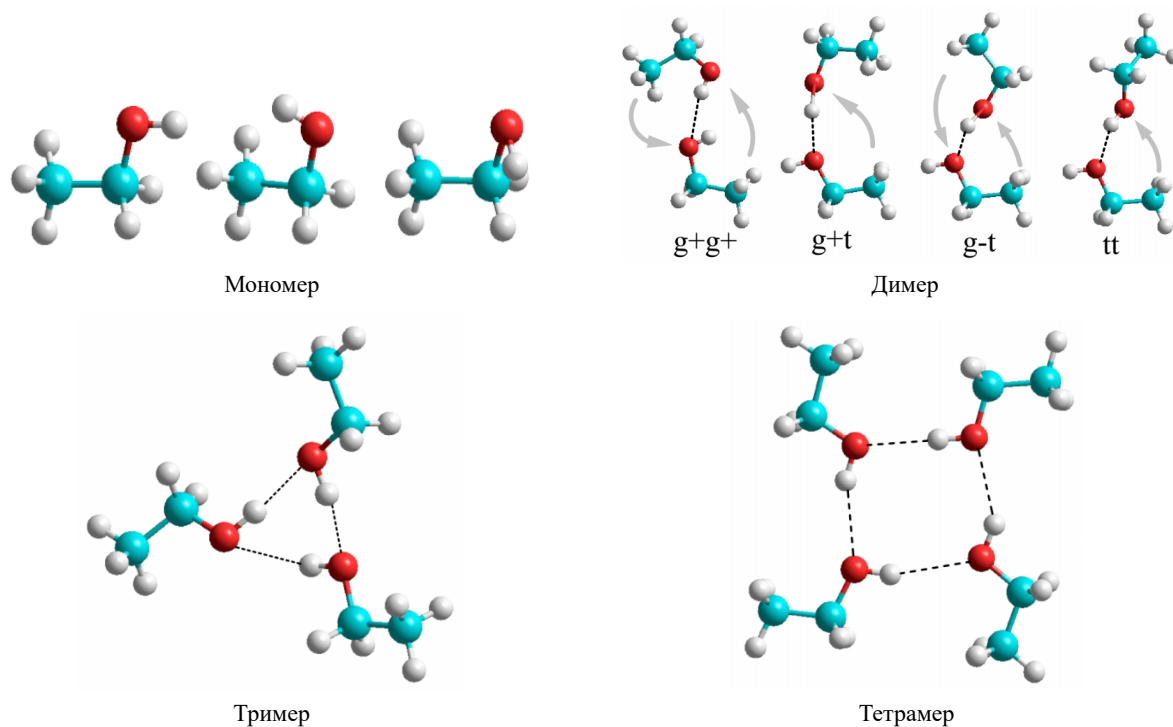


Рисунок 4 – Схематичное представление мономеров  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  и ее кластеров

Полосы поглощения на частотах  $\nu=1028$   $1/\text{см}$  и  $\nu=1260$   $1/\text{см}$  молекулы этанола в азоте соответствуют квази-свободной молекуле этанола в азоте. Эти полосы поглощения на рисунке 3 выделены штриховкой. Всевозможные изменения формы пика на этой частоте соответствуют изменению проявления колебаний этанола в направлении большей степени связанности. Понятно, что амплитуда угловых колебаний  $\text{O-H}$  относительно оси  $\text{C-C-O}$  молекулы  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  должна быстро уменьшаться при взаимодействии по водородной связи с кислородом соседней молекулы этанола. Как видно из рисунка 3, повышение температуры криопленки, начиная с температуры конденсации ( $T=16\text{K}$ ), приводит к уменьшению амплитуды поглощения.

## Заключение

На основании анализа полученных результатов исследования можно сделать следующие общие выводы:

- при соконденсации этанола с азотом на холодную подложку с температурой  $T=16$  К образуется криоконденсат с содержанием кластеров различных размеров молекул  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .
- полосы поглощения в интервале частот  $3000\text{--}3700$   $1/\text{см}$  ИК-спектре тонких пленок смеси этанола с азотом указывают на наличие в криопленке следующих агрегатов молекул этанола: мономер, димер, циклический димер, циклический тример, циклический тетрамер, гексомер и т.д. в зависимости от концентраций этанола в



азоте. Широкая полоса в интервале 3250–3330 1/см означает наличие в матрице крупных полиагрегатов, в которых молекулы этанола находятся в водородосвязанном состоянии (multimer).

• локальный минимум с частотой 1260 1/см, которая соответствует деформационным колебаниям  $\delta(\text{COH})$ , полностью исчезает по мере увеличения концентрации этанола в смеси, в то время как полоса поглощения на частоте 1300 1/см сохраняется. Объяснением этого является то, что в тонкой пленке криоконденсата увеличивается количество циклически крупных полиагрегатов связанных межмолекулярной водородной связью молекул этанола. Можно утвердить, что

колебательный процесс  $\delta(\text{COH})$  активно участвует в образовании малых кластеров этанола в смеси.

• расщепление полосы валентных ССО-колебаний (1028 1/см и 1060 1/см) при уменьшении концентрации этанола в смеси связано с образованием мономеров и димеров этанола свободных от межмолекулярной водородной связи.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан, грант № AP08855738.

### Литература

- 1 B er K.W. and Pohl U.W. *Semiconductor Physics*. – Springer International Publishing: Cham, 2018. – P. 1299.
- 2 Appani S.K., Rayapati S. V., Sutar D.S. and Major S.S. Study of transparent conducting Ga-doped ZnO films grown by reactive co-sputtering of Zn and GaAs // *AIP Conf. Proc.* – 2018. – Vol. 1942. – P.120009.
- 3 Tripathi D.C., Asor L., Zaharoni G., Banin U. and Tessler N. Surface Versus Impurity-Doping Contributions in InAs Nanocrystal Field Effect Transistor Performance // *J. Phys. Chem. C*. – 2019. – Vol. 123. – P. 18717-18725.
- 4 Baron E., Goldhahn R., Deppe M., As D.J. and Feneberg, M. Photoluminescence Line-Shape Analysis of Highly n-Type Doped Zincblende GaN // *Phys. status solidi*. – 2020. Vol. 257. – P.1900522.
- 5 Abram R.A., Rees G.J. and Wilson B.L.H. Heavily doped semiconductors and devices // *Adv. Phys.* – 1978. – Vol. 27. – P.799-892.
- 6 Gilli G. and Gilli P. *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*. – Oxford University Press, 2009.
- 7 Chen B., Li F., Zou L. and Chen D. Intermolecular hydrogen bonding-mediated synthesis of high-quality photoluminescent carbon dots for label-free fluorometric detection of Fe<sup>3+</sup> ions // *J. Colloid Interface Sci.* – 2019. – Vol. 534. – P.381-388.
- 8 Gai F., Fan M., Yang X., Hao C., Ao Y., Duan C., Liu Y. and Huo Q. Hydrogen bond-induced bright enhancement of fluorescent silica cross-linked micellar nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2018. – Vol. 519. – P. 224-231.
- 9 Jiang R., Lu G., Yan Z., Wu D., Liu J. and Zhang X. Enhanced photocatalytic activity of a hydrogen bond-assisted 2D/2D Z-scheme SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> system: Highly efficient separation of photoinduced carriers // *J. Colloid Interface Sci.* – 2019. – Vol. 552. – P. 678-688.
- 10 Panicker L., Thomas S.P., Wadawale A., Girija K.G. and Row T.N.G. Reversible order-disorder phase transition and interaction topology in 4-carboxyanilinium nitrate // *J. Mol. Struct.* – 2020. – Vol. 1227. – P.129542.
- 11 Boda M. and Patwari G.N. Internal electric fields in methanol [MeOH] 2–6 clusters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22. – P.10917-10923.
- 12 Chuang K.-J., Fedoseev G., Qasim, D., Ioppolo S., J ger C., Henning T., Palumbo M.E., van Dishoeck E.F. and Linnartz H. Formation of complex molecules in translucent clouds: acetaldehyde, vinyl alcohol, ketene, and ethanol via “nonenergetic” processing of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ice // *Astron. Astrophys.* – 2020. – Vol. 635. – P. 199.
- 13 Oba Y., Osaka K., Chigai T., Kouchi A. and Watanabe N. Hydrogen–deuterium substitution in solid ethanol by surface reactions at low temperatures // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* – 2016. – Vol. 462. – P. 689-695.
- 14 Malloum A., Fifen J.J. and Conradie J. Exploration of the potential energy surface of the ethanol hexamer // *J. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 50. – P. 124308.
- 15 Wassermann T.N. and Suhm M.A. Ethanol Monomers and Dimers Revisited: A Raman Study of Conformational Preferences and Argon Nanocoating Effects // *J. Phys. Chem. A*. – 2010. – Vol. 114. – P. 8223-8233.
- 16 Zielke P. and Suhm, M.A. Concerted proton motion in hydrogen-bonded trimers: A spontaneous Raman scattering perspective // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. – P. 2826.
- 17 Gonz lez L., M o O. and Y nez M. Density functional theory study on ethanol dimers and cyclic ethanol trimers // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 111. – P. 3855-3861.
- 18 Coussan S., Bouteiller Y., Perchard J.P. and Zheng W.Q. Rotational Isomerism of Ethanol and Matrix Isolation Infrared Spectroscopy // *J. Phys. Chem. A*. – 1998. – Vol. 102. – P.5789-5793.
- 19 Larsen R.W., Zielke P. and Suhm M.A. Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: A combined IR and Raman isotopomer study // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 126. – P. 194307.
- 20 Luck W.A.P. and Schrems O. Infrared matrix isolation studies of self-association of methanol and ethanol: proof of cyclic dimers // *J. Mol. Struct.* – 1980. – Vol. 60. – P. 333-336.

### References

- 1 K.W. Böer and U.W. Pohl, *Semiconductor Physics*, (Springer International Publishing, 2018).
- 2 S.K. Appani, S.V. Rayapati, D.S. Sutar, and S.S. Major, *AIP Conf. Proc.* 1942, 120009 (2018).
- 3 D.C. Tripathi, L. Asor, G. Zaharoni, U. Banin, and N. Tessler, *J. Phys. Chem. C* 123, 18717-18725 (2019).
- 4 E. Baron, R. Goldhahn, M. Deppe, D.J. As and M. Feneberg, *Phys. status solidi* 257, 1900522 (2020).
- 5 A. Abram, G.J. Rees, and B.L.H. Wilson, *Adv. Phys.* 27, 799-892 (1978).
- 6 G. Gilli and P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond*, (Oxford University Press, 2009).
- 7 B. Chen, F. Li, L. Zou, and D. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* 534, 381-388 (2019).
- 8 F. Gai et al., *J. Colloid Interface Sci.* 519, 224-231 (2018).
- 9 R. Jiang, G. Lu, Z. Yan, D. Wu, J. Liu, and X. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* 552, 678-688 (2019).
- 10 L. Panicker, S.P. Thomas, A. Wadawale, K.G. Girija, and T.N. G. Row, *J. Mol. Struct.* 1227, 129542 (2020).
- 11 M. Boda and G.N. Patwari, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 10917-10923 (2020).
- 12 K.-J. Chuang et al., *Astron. Astrophys.* 635, 199 (2020).
- 13 Y. Oba, K. Osaka, T. Chigai, A. Kouchi, and N. Watanabe, *Mon. Not. R Astron. Soc.* 462, 689-695 (2016).
- 14 A. Malloum, J.J. Fifen and J. Conradie, *J. Chem. Phys.* 150, 124308 (2019).
- 15 T.N. Wassermann and M.A. Suhm, *J. Phys. Chem. A* 114, 8223-8233 (2010).
- 16 P. Zielke and M.A. Suhm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 2826 (2006).
- 17 L. González, O. Mó, and M. Yáñez, *J. Chem. Phys.* 111, 3855-3861 (1999).
- 18 S. Coussan, Y. Bouteiller, J.P. Perchard, and W.Q. Zheng, *J. Phys. Chem. A* 102, 5789-5793 (1998).
- 19 R.W. Larsen, P. Zielke and M.A. Suhm, *J. Chem. Phys.* 126, 194307 (2007).
- 20 W.A.P. Luck and O. Schrems, *J. Mol. Struct.* 60, 333-336 (1980).