

ИК-СПЕКТРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРИОВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ ЭТАНОЛА

А.У. Алдияров

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г.Алматы

Проведены ИК-спектрометрические исследования структурно-фазовых превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов этанола. Измерения проведены в интервале температур от 12 К до 150 К. Изменения в характере колебательных спектров интерпретируется как результат структурных термостимулированных трансформаций в твердом этаноле.

Введение

Этанол является известным веществом, широко используемым в повседневной жизни, которое, кроме всего прочего, используется в качестве стеклообразной матрицы в экспериментальных исследованиях. Более того, этанол является одним из шести стеклообразующих веществ, упомянутых в знаменитом труде Козмана [1]. Известно, что этанол проявляет полиаморфные свойства, выступая в различных твердых состояниях. Это полностью упорядоченный кристалл с моноклинным типом симметрии, пластический кристалл (PC) с объемно-центрированной кубической решеткой, который в ходе быстрого охлаждения переходит в ориентационно-разупорядоченное кристаллическое состояние (ODC), напоминающее своими свойствами стекло (иногда называемый стеклообразным кристаллом или ориентационным стеклом), а также обычное аморфное стеклообразное состояние. На самом деле, ODC этанола настолько близок в своих низкотемпературных свойствах и низкочастотной динамике к традиционным стеклам, что вполне может быть назван стеклообразным кристаллом или ориентационным стеклом.

Можно сделать вывод, что стеклопереход в этаноле, представленный Козманом в 1948 году на основании имеющихся у него данных более ранних исследований Паркса, Келли и др., не может быть отнесен к истинным, стандартным переходам «жидкость-стекло». Скорее всего, он представляет собой динамический переход из состояния пластического кристалла (PC) этанола (в данном случае кристалла с вращательной разупорядоченностью) в ODC –фазу (кристалл со статической ориентационной разупорядоченностью).

Классическое аморфное стекло этанола впервые было получено только Haida и др. (1977 г) в процессе значительно более быстрого охлаждения жидкого этанола со скоростью охлаждения порядка 30 К/мин [2]. Исключительно интересным является тот факт, что как классический переход жидкость-стекло, так и динамическое замораживание пластического кристалла PC в ориентационно-разупорядоченное ODC кристаллическое состояние происходят при одной и той же температуре ($T_g=97$ К), обнаруживая при этом сравнимые по величине скачки в значениях теплоемкости.

До настоящего времени обсуждается принципиальный вопрос, проходит ли аморфный твердый этанол состояние метастабильной сверхпереохлажденной жидкости прежде, чем преобразуется в моноклинный кристалл. Если это так, то процесс полиаморфных и полиморфных превращений должен зависеть от температуры и времени. Проведенные нами исследования являются первым шагом в выяснении данного вопроса.

Цель и результаты

Целью проведенных исследований являлось непрерывное, в ходе отогрева пленки твердого этанола, измерение выбранных параметров, изменение которых коррелирует с полиаморфными и полиморфными превращениями в образце. Широко известна взаимосвязь между видом и положением пика поглощения O-H связи и степенью

водородосвязанности молекул этанола, которая определяется структурным состоянием твердого этанола. ИК-спектметрия является одним из наиболее широко используемых инструментов для анализа процессов, происходящих в различных физических системах. В данной работе этот метод был дополнен измерениями при фиксированной частоте ИК-спектрометра. Сочетание этих методов дает представление об изменениях характера и положения полосы валентных колебаний и непрерывную картину данных изменений.

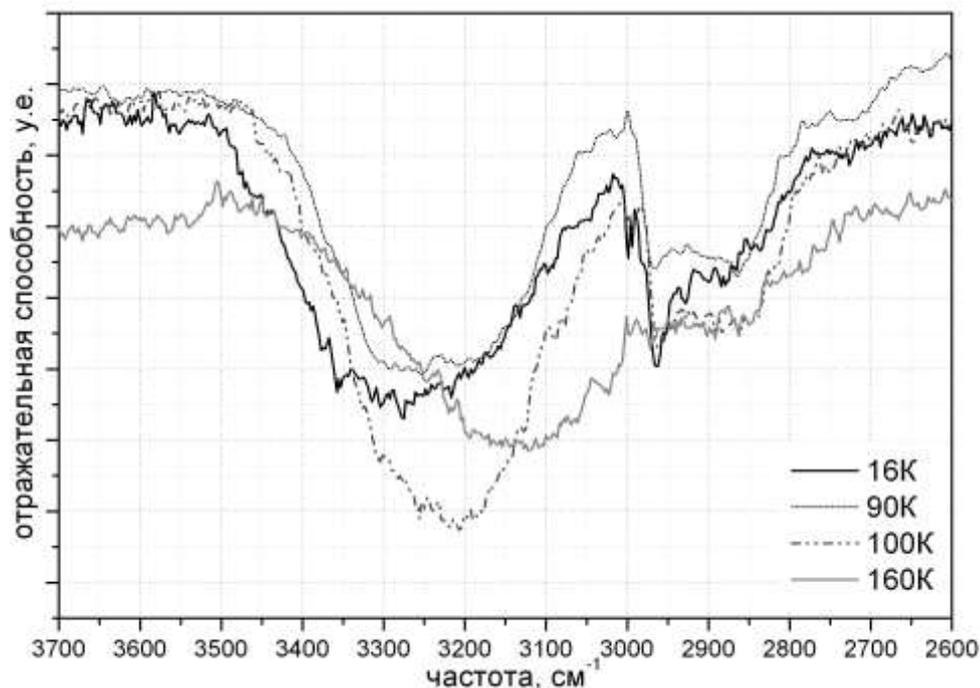


Рис. 1. ИК-спектры в диапазоне характерных колебаний О-Н и С-Н связей пленки твердого этанола в различных структурных состояниях при различных температурах. Толщина пленки $d=0,75$ мкм, температура конденсации $T=16$ К. Скорость отогрева $V_{\text{анн.}} \approx 0.03$ К/с в интервале от 16 К до 60 К и $V_{\text{анн.}} \approx 0.01$ К/с при $T > 60$ К

Как видно из рисунка 1. нагрев пленки приводит к существенным изменениям характера и положения полос поглощения а так же превращениям в ней. Существенное смещение валентной полосы поглощения О-Н с повышением температуры в область более низких частот означает усиление межмолекулярного взаимодействия по сети водородных связей. При этом очевидно, что столь заметные различия в спектрах твердого этанола при разных температура, соответствуют разной организации молекул этанола.

Непосредственно во время отогрева снимался спектр в диапазоне $2600-3600$ см^{-1} . Поэтому спектры соответствуют определенному диапазону температур. Снимать спектр во время отогрева, без задержки на определенной температуре, было просто необходимо, во избежание нарушения процесса трансформаций своим вмешательством. Ведь для некоторых структурных переходов есть несколько зависимостей. Дело в том, что если поддерживать постоянную температуру, например в близи стеклоперехода, то данный процесс (T_g) все равно произойдет через какое-то время не зависимо от того будет повышаться температура системы или нет. Просто, от того как близко мы находимся к T_g , будет зависеть время релаксации стекла в другое состояние.

С другой стороны, постоянное повышение температуры, тоже увеличивает скорость перехода. Поэтому, образно можно сказать о том что происходит два процесса одновременно: релаксационный, зависящий от температуры, и термостимулированный,

также зависящий от температуры. Но зависимости эти разные. В связи с этим было решено не нарушать процесс отогрева пленки, и снимать спектры во время отогрева, не смотря на вносимые погрешности при этом в данные. Но эти погрешности не имеют столь принципиального значения, как данные полученные в ходе такого эксперимента.

Данные представленные ниже, сгруппированы по характерным температурным областям, для различных состояний.

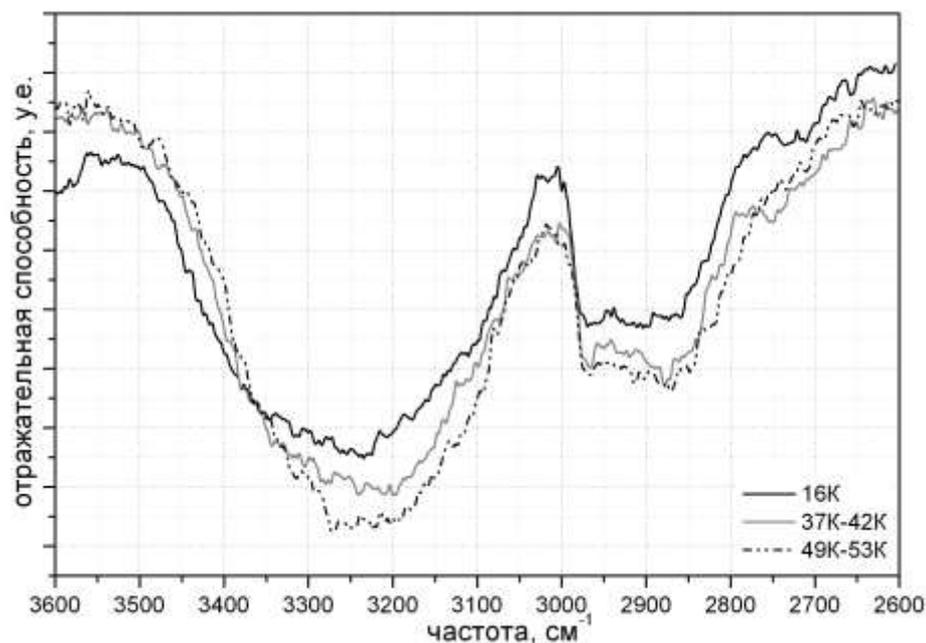


Рис. 2. ИК-спектры в диапазоне характерных колебаний О-Н и С-Н связей, пленки твердого этанола в различных структурных состояниях при температурах 16-53К. Толщина пленки $d=0,75$ мкм, температура конденсации $T=16$ К. Скорость отогрева $V_{\text{анн.}} \approx 0.03$ К/с

Как видно из приведенных данных на рис 2. в диапазоне 16-53К, наблюдается увеличение амплитуды полос поглощения О-Н и С-Н, что соответствует постепенному увеличению энергии системы, поскольку не происходит заметного изменения формы пика и его смещений. Характерным такое поведение является для аморфного состояния. Поэтому нами и было сделано предположение о существовании в области 16-77К аморфного твердого этанола (ASE).

Удивительным фактом является то, что последующий отогрев приводит к его переходу в структурное стекло (SG). Мы предполагаем, что ASE является полностью разупорядоченным, в отличие от SG, полученного другими исследователями путем охлаждения SCL, и в итоге SG все таки сохраняет свойство жидкости (а именно ближний порядок). Напротив, в ASE даже говорить о ближнем порядке сложно, так как условия конденсации не позволяют возникнуть каким либо релаксационным или точнее, ассоциативным процессам, ведь время релаксации в этой области является достаточно продолжительным.

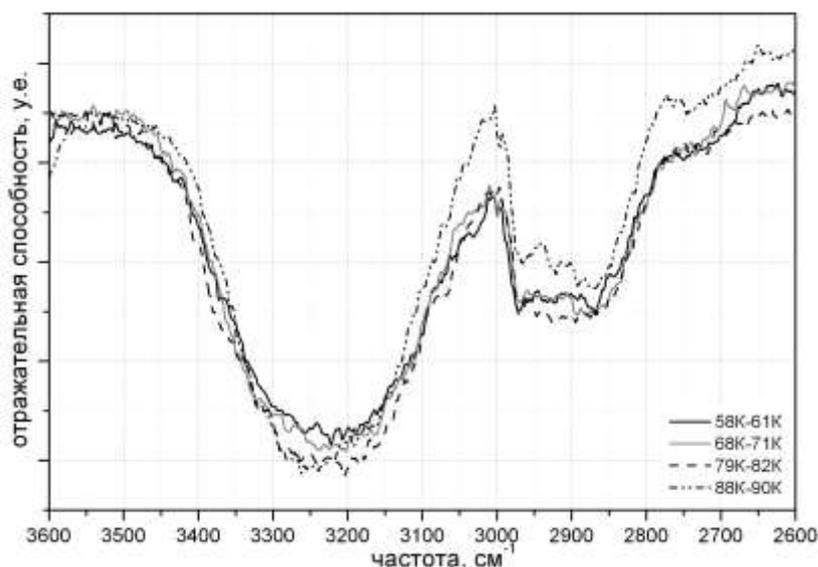


Рис. 3. ИК-спектры в диапазоне характерных колебаний О-Н и С-Н связей, пленки твердого этанола в различных структурных состояниях при температурах 58-90К. Толщина пленки $d=0,75$ мкм, температура конденсации $T=16$ К. Скорость отогрева $V_{\text{анн.}} \approx 0.01$ К/с

На данном рисунке 3. мы видим, что спектры при температурах 68-71К и 79-82К имеют отличия в амплитуде колебания О-Н связей. Эта температурная область, как выяснилось в дальнейшем, соответствует заключительному динамическому процессу перехода из ASE в SG.

Приближаясь к температуре 90К мы наблюдаем изменения форм и амплитуд колебаний О-Н и С-Н связей, что свидетельствует о вступлении в силу другого динамического перехода, так называемого стеклоперехода. Или он еще в литературе называется как истинный стеклопереход [3-6]. Поскольку есть еще псевдо стеклопереход, это переход из пластического кристалла в ориентационно разупорядоченный кристалл, что удивительно, протекающих при той же температуре $T_g \approx 97$ К.

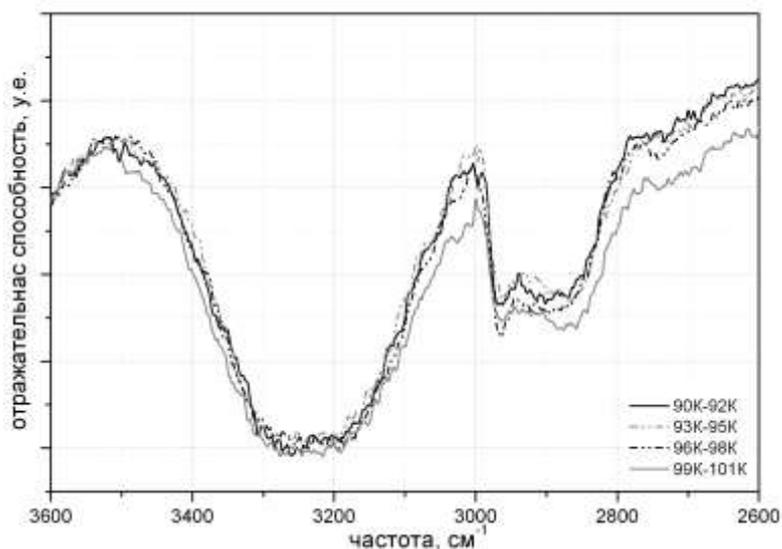


Рис. 4. ИК-спектры в диапазоне характерных колебаний О-Н и С-Н связей, пленки твердого этанола в различных структурных состояниях при температурах 90-101К

На рисунке 4. показано сравнение двух спектров при температурах 96-98К и 99-101К (толщина пленки $d=0,75$ мкм, температура конденсации $T=16$ К, скорость отогрева $V_{\text{ann.}} \approx 0.01$ К/с), исходя из которых мы можем говорить о происходящем процессе изменения состояния вещества. Хорошо видно, как меняется тонкая структура пика С-Н связей, что говорит о происходящих трансформациях. Также наблюдается изменение формы пика О-Н связей и постепенное увеличение амплитуды их колебаний.

Дело в том, что очень часто спектры стекла мало отличается от спектров жидкостей. Это связано с самой природой стеклования и особенностями стекла как состояния.

Следует еще раз обратить внимание на тот факт, что в принципе, нельзя говорить о конкретной температуре стеклоперехода, который по своей сути есть динамический процесс, который мы и наблюдаем в виде вариации температуры, при которой наступают характерные изменения в спектрах.

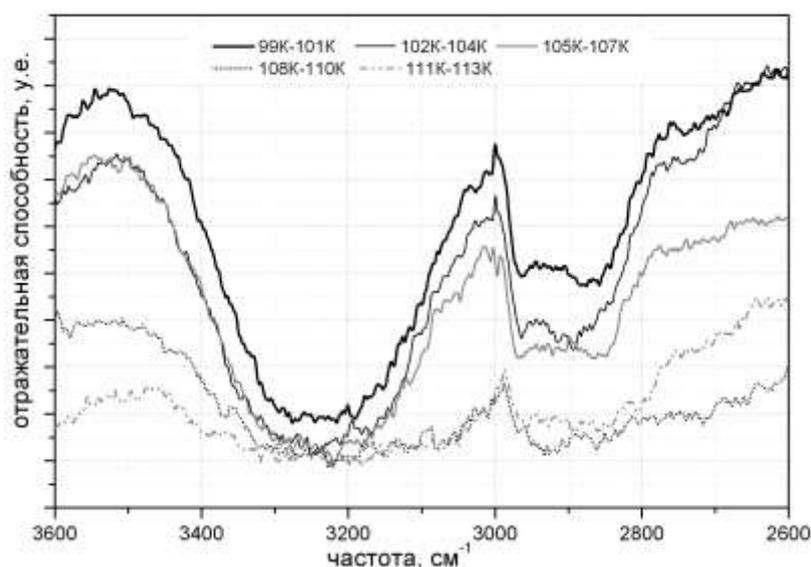


Рис. 5. ИК-спектры в диапазоне характерных колебаний О-Н и С-Н связей, пленки твердого этанола в различных структурных состояниях при температурах 99-113К. Толщина пленки $d=0,75$ мкм, температура конденсации $T=16$ К. Скорость отогрева $V_{\text{ann.}} \approx 0.01$ К/с

Диапазон 98К-107К является областью существования сверхпереохлажденной жидкости (SCL), которая образовалась в ходе отогрева стекла выше его температуры стеклоперехода T_g , согласно [2-6]. На приведенном рис 5. видно, что форма пика О-Н связей С-Н связей постепенно меняется с незначительным изменением температуры, это объясняется тем, что подвижность молекул возрастает, соответственно времени релаксации, причем эта зависимость не подчиняется привычной Аррениусовской зависимости [7].

В диапазоне 108-113К мы видим размытие и уширение исследуемых нами валентных колебаний, что соответствует, по параметрам, описанным выше в разделе фазовых состояний этанола, фазе пластического кристалла, что находится в согласии с данными, полученными другими исследователями [2-6].

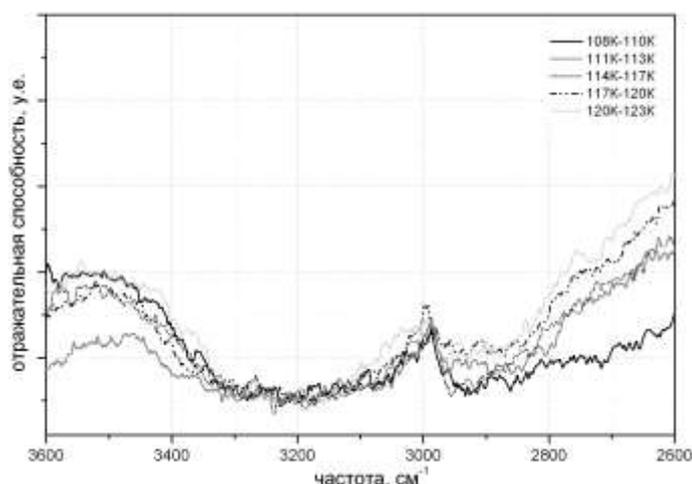


Рис. 6. ИК-спектры в диапазоне характерных колебаний О-Н и С-Н связей, пленки твердого этанола в различных структурных состояниях при температурах 108-123К. Толщина пленки $d=0,75$ мкм, температура конденсации $T=16$ К. Скорость отогрева $V_{\text{анн.}} \approx 0.01$ К/с

На рис. 6. мы видим, что фаза пластический кристалл, продолжает существовать и в этом температурном диапазоне 108-123К. В дальнейшем, с помощью исследования отогрева вещества на фиксированной частоте, будут более явно и точно определены температуры переходов и температурные интервалы существования различных фаз твердого этанола и сверхпереохлажденной жидкости этанола.

Анализ данных приведенных на рисунках 1. –6. приводит к естественному желанию определить более точно температуры наблюдаемых изменений и соответствующих им структурных превращений. Результаты таких измерений приведены на рисунке 3. Однако прежде необходимо отметить следующее. Данные, приведенные на рисунках 1.- 6. и рисунке 7. – это не один и тот же эксперимент. Мы не могли одновременно измерять и ИК-спектры, и отогрев на фиксированной частоте. Кроме того, проведенные нами специальные исследования на стабильность процессов отогрева выявили следующее. Образцы твердого этанола одной и той же толщины, образованные при одинаковых (с учетом экспериментальных возможностей) условиях, могут иметь различный характер отогрева. Часто мы наблюдали процесс спонтанного перехода вещества в моноклинный кристалл, по не зависящим от нас условиям эксперимента. Мы полагаем, что это является следствием стохастического характера формирования образцов при низких температурах.

Большой пик в районе 137К соответствует, по всей видимости структурному переходу между α и β модификациями моноклинного кристалла. Причина этого пика возможно кроется в том что, при столь близких температурах к сублимации, при переходе часть молекул в результате флуктуаций приобретают энергию достаточную для перехода в свободное состояние. Причем возможность такого процесса во время структурного перехода оказывается гораздо выше, чем при простом существовании одной фазы.

Выводы

1. Проведены ИК-спектрометрические исследования структурно-фазовых превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов этанола. Измерения проведены в интервале температур от 12 К до 150 К. Изменения в характере колебательных спектров интерпретируется как результат структурных термостимулированных трансформаций в твердом этаноле.

2. Нагрев пленки твердого этанола приводит к существенным изменениям характера и положения полос поглощения, а так же превращениям в ней. Существенное смещение

валентной полосы поглощения О-Н с повышением температуры в область более низких частот означает усиление межмолекулярного взаимодействия по сети водородных связей.

3. Диапазон 98К-107К является областью существования сверхпереохлажденной жидкости (SCL), которая образовалась в ходе отогрева стекла выше его температуры стеклоперехода T_g. Показано, что форма пика О-Н связей и С-Н связей постепенно меняется с незначительным изменением температуры, это объясняется тем, что подвижность молекул возрастает, соответственно времени релаксации, причем эта зависимость не подчиняется Аррениусовской зависимости.

4. Пик в районе 137К соответствует, по всей видимости, структурному переходу между α и β модификациями моноклинного кристалла. Причина этого пика, возможно, кроется в том что, при столь близких температурах к сублимации, при переходе часть молекул в результате флуктуаций приобретают энергию достаточную для перехода в свободное состояние. Причем возможность такого процесса во время структурного перехода оказывается гораздо выше, чем при простом существовании одной фазы

Литература

1. W. Kauzmann, *Chem. Rev.* 43 (1948) 219.
2. O. Haida, H. Suga, and S. Sekij. *Chem. Thermodynamics*, 9, (1977) 1133-1148.
3. M.A. Ramos, I.M. Shmyt'ko, E.A. Arnautova, R.J. Jimernez-Rioboro, V. Rodriguez-Mora, S. Vieira, M.J. Capitarn. *J. of Non-Crystalline Solids* 352, 4769 (2006).
4. M.A. Ramos, C. Talorn, R.J. Jimernez-Rioboro, S. Vieira, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) S1007.
5. C. Talorn, M.A. Ramos, S. Vieira, G.J. Cuello, F.J. Bermejo, A.Criado, M.L. Senent, S.M. Bennington, H.E. Fischer, H. Schober, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 745.
6. M.A. Ramos, S. Vieira, F.J. Bermejo, J. Dawidowski, H.E. Fisher, H.Schober, M.A. Gonzarlez, C.K. Loong, D.L. Price, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 82.
7. Ediger M D, Angell C A and Nagel S R 1996 *J. Phys. Chem.* 100 13200.
8. P.G. Jonsson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 232.
9. L. Gonzalez, O. Mo, and M. Yanez. *J. Chem. Phys.*, 111, 3855 (1999).
10. I. Gutzow, J. Schmelzer, «The Vitreous State», Springer, Berlin, 1995.

ЭТАНОЛДЫҢ КРОВАКУУМДЫҚ КОНДЕНСАТТАРЫНЫҢ ЖҰҚА ПЛАНДАРЫНЫҢ ИҚ СПЕКТРАСЫ

А.У. Алдияров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы

Криовакуум этанол конденсаттарының жұқа қабықшаларындағы құрылымдық-фазалық өзгерістерге ИҚ-спектрометриялық зерттеулер жүргізілді. Өлшемдер 12 К-ден 150 К-ге дейінгі температура диапазонында жүргізілді. Діріл спектрлерінің табиғатындағы өзгерістер қатты этанолдағы құрылымдық термиялық ынталандырылған түрлендірулер нәтижесінде түсіндіріледі.

IR SPECTRA OF THIN FILMS OF CRYOVACUUM CONDENSATES OF ETHANOL

A.U. Aldiyarov

Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

IR-spectrometric studies of structural-phase transformations in thin films of cryovacuum ethanol condensates have been carried out. The measurements were carried out in the temperature range from 12 K to 150 K. Changes in the nature of the vibrational spectra are interpreted as a result of structural thermally stimulated transformations in solid ethanol.