

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ КРИОВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТАХ ЭТАНОЛА

А.У. Алдияров

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

В статье приводятся результаты экспериментального исследования термостимулированных полиаморфных и полиморфных превращений в криовакуумно конденсированных пленках этанола, образованных при температуре подложки $T=16$ К. Исследования проводились на модифицированном криовакуумном спектрофотометре в диапазоне частот ИК-спектрометра от 4200 до 400 см^{-1} . Получены новые данные о температурных интервалах существования ASE (аморфный твердый этанол), структурное стекло (SG- structural glass), при сверхбыстром охлаждении жидкости (SCL- supercooled liquid), пластический кристалл (PC- plastic crystal), ориентационно разупорядоченный кристалл (ODC- orientationally disordered crystal), полностью упорядоченный моноклинный кристалл (MC- monoclinic crystal). Полученные данные согласуются с современными представлениями о превращениях в криовакуумных конденсатах этанола.

1 ВВЕДЕНИЕ

Как известно, этанол является одним из тех веществ, твердая фаза которых обладает уникальными полиморфными и полиаморфными свойствами. Наряду с двумя кристаллическими состояниями, твердый этанол существует так же в аморфных состояниях и в состоянии аморфного стекла, что было впервые отмечено еще Козманом в своем известном докладе [1].

Исследуемые образцы твердого этанола можно получить двумя путями – охлаждением жидкой фазы и методом газофазной конденсации на поверхности охлаждаемой подложки. Имеющиеся в литературе данные получены, в основном, в ходе изучения твердого этанола, образованного в процессе сверхбыстрого охлаждения жидкого этанола (super quenching). Совокупность этих данных [2-4], представляющих, по сути, фазовую диаграмму, приведена на рис.1

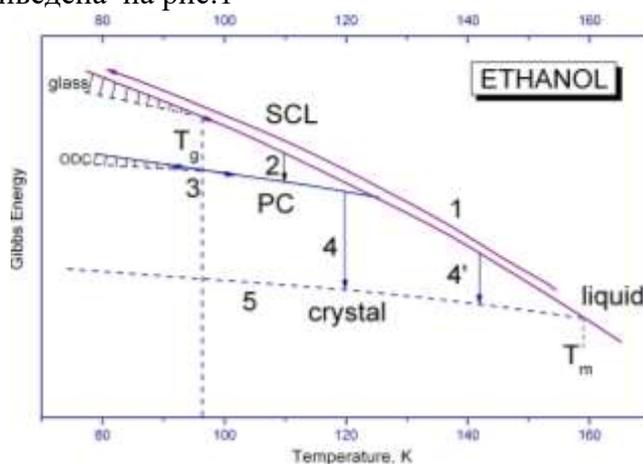


Рисунок 1. - Диаграмма фазовых состояний твердого этанола. Зависимость энергии Гиббса фазы от температуры [1].

На рисунке приведены основные состояния твердого этанола и пути их получения. Структурное стекло (SG- structural glass) образуется при сверхбыстром охлаждении жидкости (SCL- supercooled liquid) ниже температуры стеклоперехода T_g . Это аморфное состояние может быть достигнуто при скорости охлаждения более чем $\approx 6\text{K}/\text{min}$. Нагревание SG выше T_g (для этилового спирта $T_g = 97\text{K}$) ведет к формированию, так

называемого, пластического кристалла (PC- plastic crystal, имеющий кубическую объемно-центрированную решетку). Это состояние в ходе охлаждения ниже T_g приводит к формированию ориентационно разупорядоченного кристалла (ODC- orientationally disordered crystal), который сохраняет кристаллическую симметрию пластичного кристалла PC, но вращательные степени свободы молекул этанола отсутствуют (выморожены).

Данные рентгеновской дифракции, говорят о том, что у пластического кристалла имеется жесткий дальний порядок. Пластический кристалл (PC) имеет объемно-центрированную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся молекулы этанола, но вращательные моменты молекул не имеют порядка в своих направлениях, отсюда еще одно название, роторная фаза (rotor phase).

PC занимает промежуточное положение между подлинной твердой фазой и жидкой фазой, и является, условно говоря, «мягким веществом». В большинстве случаев название пластический кристалл соответствует его пластическим механическим свойствам, PC напоминает поведение воска, и легко деформируется.

Ориентационно-разупорядоченный кристалл (ODC) или еще называется стеклообразный кристалл (glassy crystal) может быть получен путем быстрого охлаждения пластического кристалла (PC) ниже температуры стеклоперехода, о которой говорилось выше. Ориентационно-разупорядоченный кристалл демонстрирует универсальное поведение и свойства, характерные для стекол при низких температурах, отсюда и название стеклообразный кристалл. Сам из себя ODC представляет пластический кристалл с «вымороженными» вращательными степенями свободы. В ранних исследованиях [1] динамический переход PC-ODC по ошибке был назван стеклопереходом, хотя истинным стеклопереходом, является переход между сверхпереохлажденной жидкостью и стеклом, первый же переход является псевдо стеклопереходом, который происходит при тех же самых температурах, что и вызвало эту путаницу.

Важно отметить, что переход от PC к ODC-кристаллу реализуется при условии, что пластический кристалл не отогревается выше 115-120 К. Когда пластический кристалл будет далее нагрет до температур порядка 120К, произойдет фазовый переход первого рода, в стабильный моноклинный кристалл (α -модификация), согласно правилу Освальда [5] о фазах. В этом случае образуется полностью упорядоченный моноклинный кристалл (MC- monoclinic crystal). Моноклинное состояние также можно получить при медленном охлаждении переохлажденной жидкости [2].

Интересной особенностью моноклинного кристалла является тот факт, что по данным Рамоса и сотрудников [6] состояния MC включают в себя по меньшей мере четыре различных кристаллических вариаций или фаз этилового спирта. В ходе недавних рентгеноструктурных и калориметрических исследований было обнаружено [8], что существует, по крайней мере, четыре различных кристаллических моноклинных состояний этанола, в дополнение к выше упомянутому кубическому стеклоподобному кристаллу и к истинной аморфной стеклообразной фазе.

Хотя моноклинная кристаллическая фаза получается обычно в ходе нагрева выше 120 К PC-фазы (названа Рамосом α -кристалл), существует путь получения ее в ходе медленного охлаждения переохлажденной жидкости (SCL). Если охлаждать жидкость со скоростью около 0,2 К/мин., то начиная с температуры $T=143$ К будет наблюдаться четкий экзотермический процесс, характеризующий кристаллизацию. В результате эффекта саморазогрева возник (контур видимый на кривой), в процессе охлаждения кристаллической среды. Образующийся таким образом кристалл Рамосом был определен как γ -кристалл, и проведенные структурные исследования относят его к моноклинной сингонии.

Обнаружено, что эта γ -кристаллическая фаза обладает слабым отличием в своем структурном и термическом поведении. Обычно получаемая α -фаза является метастабильной и претерпевает экзотермический переход в районе 145 К в другую, β -фазу. С другой стороны, γ -фаза, получаемая в ходе медленного охлаждения жидкости ниже температуры плавления $T=159$ К является стабильной в области низких температур. Она испытывает слабый эндотермический переход в районе 150 К в другую - δ - фазу. Высокотемпературные кристаллические β и δ -фазы идентифицированы как различные состояния в ходе дифракционных экспериментов. Тем не менее, удельные теплоемкости обеих низкотемпературных моноклинных α и γ -фаз в пределах ошибки экспериментов одинаково полностью упорядоченный моноклинный кристалл (МС- monoclinic crystal)вы в исследуемом температурном интервале и находятся в хорошем согласии с ранее полученными литературными данными.

2 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Наши эксперименты носят принципиальные отличия, мы получаем аморфный твердый этанол из газовой фазы. Как нам известно, такого рода эксперименты ранее не проводились. Преимуществами получения твердого этанола из газовой фазы, является большая скорость охлаждения т.к. молекула попадая на подложку мгновенно замерзает. Конденсируя этанол (из газовой фазы) на металлическую подложку ($T=16$ К), образуется (ASE- amorphous solid ethanol) аморфный твердый этанол, мы назвали его так по аналогии с ASW (аморфной твердой водой) которую ввел Jennuskens.

Затем, повышая температуру примерно до 77К, происходит переход в структурное стекло. Дальнейшее повышение температуры, по нашим данным приводит к переходу в сверхохлажденную жидкость этанола (SCLE), (справедливость такой интерпретации, надо сказать, до настоящего времени остается под сомнением, что делает этот переход объектом пристального внимания), дальнейшее повышение температуры приводит к переходу в пластический кристалл

Вновь понижая температуру ниже $T=97$ К, получаем ориентационное стекло(OG или ODC), что хорошо согласуется с предшествующими измерениями группы Осака, Р. Jennuskens с сотрудниками, М.А.Ramos, которые получили эти же состояния из жидкой фазы этанола. Существует дополнительная философская проблема, в которой говорится о том что, вещества, полученные различными путями, все же проявляют одинаковые свойства. Возникает вопрос, где же мостик, который их соединил? Возможно этим мостиком как раз и является возникающая промежуточная метастабильная жидкость(SCLE). Мы решили изучить процессы образования твердого этанола из газовой фазы и сравнить эти данные с данными авторов, которые занимаются теми же вопросами что и мы, но используя жидкий этанол.

Выяснилось что начиная с некоторой температуры, свойства схожи, имеются классические переходы и там и там.

Правда имеются отличия - наличие резкого минимума после начала перехода из SG в PC. Мы предположили, что структурное стекло с увеличением температуры, переходит в сверхохлажденную жидкость этанола (SCLE) и лишь затем в пластический кристалл. Данное предположение побудило нас более подробно изучить именно тот интервал, где происходит переход из SG в PC. Это представляло некоторые трудности, так как SCLE является метастабильной - время жизни порядка нескольких минут и ее очень трудно «поймать», чтобы провести там измерения. Тем не менее нам удалось сделать измерения в данной области. В данной статье представлены результаты ИК - спектрометрических исследований термически стимулированных трансформаций в криовакуумно конденсированных пленках этанола, образующихся на металлической подложке при температуре $T = 16$ К. Был исследован температурный интервал от 16-160К, который включал область существования перечисленных выше состояний. Исследования были

выполнены в интервале частот от $4200 - 400\text{cm}^{-1}$ используя криовакуумный инфракрасный спектрометр.

Приведенное выше краткое описание состояния вопроса объясняет наше намерение более подробно исследовать термостимулированные превращения в криовакуумных конденсатах этанола.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

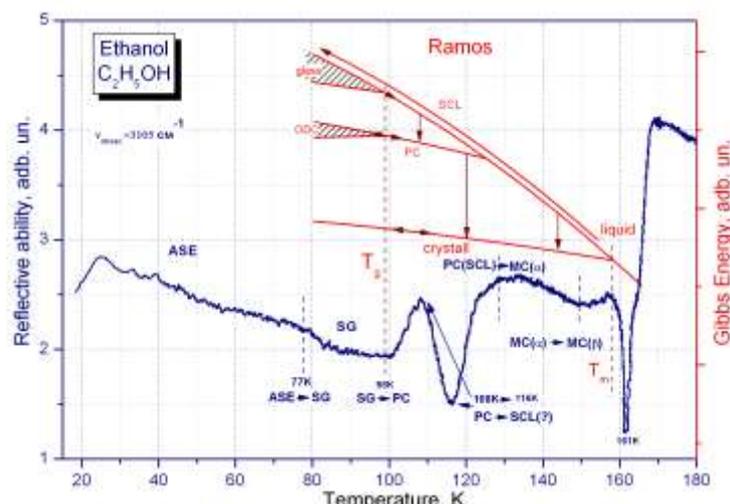


Рисунок 2. -Отогрев тонких пленок ASE толщиной $d=0,75$ мкм, образованных при температуре конденсации $T=16$ К. Частота наблюдения $\nu = 3105$ см⁻¹.

Время отогрева $\tau = 3,5$ часа.

Нижней кривой термодесорбции, соответствует левая координатная ось, единицы измерения которой являются условными единицами отражательной способности образца, на фиксированной частоте наблюдения.

Верхняя диаграмма фазовых состояний этанола в диапазоне температур 80-165К, взята из работ Ramos [2], и ей соответствует правая координатная ось, единицы измерения которой являются условные единицы измерения энергии Гиббса системы. Ось абсцисс для двух графиков, является одинаковой.

Интервал 16К – 46 К наблюдается рост, пик приходится на 25К, затем плавный спуск до первоначального значения интенсивности сигнала. Интервал 46К-77К постепенный, линейный спад интенсивности сигнала, что соответствует уменьшению амплитуды колебания О-Н связи. Интервал от 77К-87К соответствует области перехода аморфного твердого спирта в структурное стекло (ASE-SG). Интервал 87-98К есть область существования структурного стекла. $T \approx 98\text{K}$ есть наиболее вероятная температура стеклоперехода, т.е. переход структурного стекла в пластический кристалл. Интервал 98К-109К есть переход в сверхпереохлажденную жидкость этанола (SCL). Интервал 109-116К есть область существования метастабильного пластического кристалла. Интервал 116К-130К соответствует переходу пластического кристалла в моноклинный кристалл α -модификации. Интервал 145К-160К область существования β -модификации моноклинного кристалла. При 160К начинается процесс сублимации этанола.

В настоящей статье не ставилось целью сравнения кривых отогрева, образованных при примерно одинаковых экспериментальных условиях. В данных исследованиях мы акцентируем внимание на анализе результатов измерений термостимулированных превращений в твердом этаноле, осуществленных одновременно различными методами.

Литература

1. W. Kauzmann 1948 Chem. Rev. 43 219
2. M.A. Ramos, I.M. Shmyt'ko, E.A. Arnautova, R.J. Jimenez-Rioboro, V. Rodriguez-Mora, S. Vieira, M.J. Capitani. J. of Non-Crystalline Solids 352, 4769 (2006).
3. M.A. Ramos, C. Talorn, R.J. Jimenez-Rioboro, S. Vieira, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) S1007.
4. 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.
5. I. Gutzow, J. Schmelzer, «The Vitreous State», Springer, Berlin, 1995.
6. M.A. Ramos, S. Vieira, F.J. Bermejo, J. Dawidowski, H.E. Fisher, H.Schober, M.A. Gonzalez, 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. M.A.Ramos, V Rodriguez-Mora and R J Jim'enez-Riob'oo J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 205135 (10pp).

ЭТАНОЛДЫҢ КРИОВАКУУМДЫҚ КОНДЕНСАТТАРЫНЫҢ ЖҰҚА ПЛАМДАРЫНДАҒЫ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ-ФАЗАЛЫҚ ТРАНСФОРМАЦИЯЛАРДЫҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

А.У. Алдияров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы

Мақалада субстрат температурасында $T = 16$ К түзілген криовакуумды конденсацияланған этанол қабықшаларындағы термикалық ынталандырылған полиаморфты және полиморфты түрлендірулерді эксперименттік зерттеу нәтижелері берілген. Зерттеулер IR спектрометр жиілік диапазонында 4200-ден бастап модификацияланған криовакуумды спектрофотометрде жүргізілді. 400 см⁻¹. ASE (аморфты қатты этанол), құрылымдық шыны (SG- құрылымдық шыны), сұйықтықты (SCL- өте салқындатылған сұйықтық), пластикалық кристалды (PC- пластикалық кристал) өте жылдам салқындату кезіндегі температура диапазоны туралы жаңа деректер алынды. бағдарланған ретсіз кристал (ODC- бағдарланған ретсіз кристал), толық реттелген моноклиникалық кристал (MC- моноклиникалық кристал). Алынған мәліметтер этанолдың криовакуумдық конденсаттарындағы түрлендірулердің заманауи тұжырымдамаларына сәйкес келеді.

FEATURES OF STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS IN THIN FILMS OF CRYOVACUUM CONDENSATES OF ETHANOL

A.U. Aldiyarov

Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

The article presents the results of an experimental study of thermally stimulated polyamorphic and polymorphic transformations in cryovacuum condensed ethanol films formed at a substrate temperature $T = 16$ K. The studies were carried out on a modified cryovacuum spectrophotometer in the frequency range of the IR spectrometer from 4200 to 400 cm⁻¹. New data have been obtained on the temperature ranges of existence of ASE (amorphous solid ethanol), structural glass (SG- structural glass), during ultrafast cooling of a liquid (SCL- supercooled liquid), plastic crystal (PC- plastic crystal), orientationally disordered crystal (ODC- orientationally disordered crystal), fully ordered monoclinic crystal (MC- monoclinic crystal). The data obtained are consistent with modern concepts of transformations in cryovacuum condensates of ethanol.