

**Конденсирленген
күй физикасы және
материалтану
мәселелері**

**Физика
конденсированного
состояния и проблемы
материаловедения**

**Condensed Matter
Physics and Materials
Science Problems**

ӘОЖ 539.2

А. Алдияров*, С. Қадылбек, С. Жұмабаева

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

*E-mail: Abdurahman.Aldiarov@kaznu.kz

**Азот криоматрицасынан түзілген этанолдың реконденсаттарының
ИҚ-спектроскопиясы**

Азот криоматрицасының булануы кезінде түзілген этанолдың реконденсаттарының түзілу процесстері мен қасиеттері зерттелінді. Этанол молекулалары азотпен бірлесе конденсациялануы барысында матрицалық-окшауланған полиагрегаттар түзеді. Бұл димерлер мен мономерлерден құралатын алуан түрлі өлшемдерге ие ұсақдисперсті үлдірдің түзілуіне алып келеді. Егер матрицаны буландырса матрицадағы этанол молекулалары қайта конденсацияланады, бұл этанол молекулаларының реконденсациясы деп аталады. Реконденсацияланған үлгілерге ИҚ-спектрометриялық зерттеулер жүргізілді. Конденсация температурасы – $T_c = 16$ К. Криоконденсация кезіндегі газ фазасының қысымы – $P = 10^{-5}$ Торр. Азоттағы этанолдың концентрациясының өзгеріс диапазоны 0,5-тен 10%-ға дейін. Үлдірлердің қалыңдықтары 1,0 мкм.-ден 30 мкм.-ге дейінгі аралықта болды. Спектрлік өлшеу диапазоны – 400-4200 см^{-1} . Азот криоматрицасындағы матрицалық-окшауланған этанолдың және этанолдың реконденсаттарының тербелмелі спектрлеріне салыстырмалы талдау жасау нәтижесінде матрицада болған полиагрегаттар және үлдірге қайта конденсацияланған полиагрегаттар да шыны тәрізді күйде болады деген қорытынды жасалынды. Этанолдың шынылану температурасының (97 К) төңірегінде үлдірлерді қыздыру түрлі температураларда жүзеге асатын бірнеше кезеңдерден тұратын ауысуларға әкеліп соқтырады. Қыздыру қисығының мұндай сипаты реконденсаттың ұсақдисперсті құрамымен және полиагрегаттардың шыныға өту температураларының олардың көлемдеріне тәуелділігімен түсіндіріледі. Реконденсаттардың қыздыру қисықтарының сипаты реконденсат элементтерінің көлемдері бойынша белгілі бір топтасулары туралы айтуға түрткі болады. Басқаша айтқанда, реконденсация процесі мен келесі мүмкін болатын коалесценция нәтижесінде берілген шарттар үшін энергетикалық тиімді айтарлықтай үлкен көлемге ие полиагрегаттар түзіледі. Қарастырылып отырған осындай жағдайда үш топтың бар екендігі анықталды, олар өз кезегінде шыныға өту процесіне жүйелі түрде қатысады.

Түйін сөздер: реконденсаттар, шыныға өту, полиагрегат, мономер, димер, криоматрица, ИҚ-спектр, этанол, криоконденсат.

A. Aldiyarov, S. Kadylbek, S. Zhumabayeva

Infrared spectroscopy of ethanol formed by its recondensation from nitrogen cryomatrix

The processes of formation and the properties of ethanol recondensates formed from the nitrogen cryomatrix during nitrogen evaporation were studied. The methanol molecules in the process of co-condensation with nitrogen form matrix-isolated polyaggregates. The evaporation of the nitrogen matrix at 35 K is accompanied by the process of recondensation of ethanol from the matrix onto a substrate. This results in the formation of a fine-dispersed film (recondensate), which consists of aggregates of different size, including dimers, and monomers. Infrared spectrometric study of the recondensed samples was carried out. The temperature of condensation is $T_c = 16$ K. The gas phase preassure in the process of cryodeposition is $P = 10^{-5}$ Torr. The concentration of ethanol in nitrogen is varied from 0.5 to 10%. The films thickness varies from 1 to 30 μm . The spectral range of measuring is 400–4200 cm^{-1} . Comparative analysis of the infrared spectra taken suggests that the polyaggregates both previously found in the matrix and recondensated on the substrate are in a glass state. Warming of the film close to the temperature of glass transition (97 K) leads to transformations that are realized in several stages at different temperatures. This behavior of the warming curve can be explained by the highly-dispersed structure of the recondensate and the dependence of temperature of polyaggregates glass transition on their size. The behavior of the warming curve recondensates allow us to suggest a grouping of

recondensates by their size. In other words, in the process of recondensation and some possible subsequent coalescence there appear polyaggregates in the main of sizes which are energy-wise optimal for present conditions. In our case one may suggest the existence of such three families, which are sequentially involved in glass transition.

Keywords: recondensates, glass transition, polyaggregates, monomer, dimer, cryomatrix, infrared spectrum, ethanol, cryocrystal.

А. Алдияров, С. Кадылбек, С. Жумабаева

ИҚ-спектроскопия реконденсатов этанола, образованных из криоматрицы азота

Исследованы процессы образования и свойства реконденсатов этанола, образованных из криоматрицы азота при ее испарении. Молекулы этанола в результате соконденсации с азотом образуют матрично-изолированные полиагрегаты. Испарение матрицы при 35 К сопровождается перекоонденсацией этанола из матрицы на подложку. Это приводит к образованию мелкодисперсной пленки (реконденсата), состоящей из агрегатов различных размеров, включая димеры и мономеры. Проведены ИК-спектрометрические исследования реконденсированных образцов. Температура конденсации $T_c = 16$ К. Давление газовой фазы в процессе криосаждения $P = 10^{-5}$ Тор. Диапазон концентраций этанола в азоте от 0,5 до 10%. Толщина пленок варьировалась от 1 до 30 мкм. Спектральный диапазон измерений 400–4200 см^{-1} . В результате сравнительного анализа колебательных спектров образцов криоконденсатов этанола, матрично-изолированного этанола в криоматрице азота и реконденсатов этанола сделаны выводы о том, что полиагрегаты, как находившиеся ранее в матрице, так и перекоонденсированные на подложку, находятся в стеклообразном состоянии. Отогрев пленки вблизи температуры стеклования этанола (97 К) приводит к превращениям, которые осуществляются в несколько этапов при различных температурах. Такой характер кривой отогрева объясняется мелкодисперсным составом реконденсата и зависимостью температуры стеклования полиагрегатов от их размера. Характер кривых отогрева реконденсатов позволяет говорить о некой сгруппированности элементов реконденсатов по размерам. Иными словами, в процессе реконденсации и возможной последующей коалесценции образуются полиагрегаты с преимущественными размерами, энергетически оптимальными для данных условий. В рассмотренном случае можно говорить о существовании трех таких семейств, последовательно участвующих в стеклопревращениях.

Ключевые слова: реконденсаты, стеклование, полиагрегат, мономер, димер, криоматрица, ИК-спектр, этанол, криоконденсат.

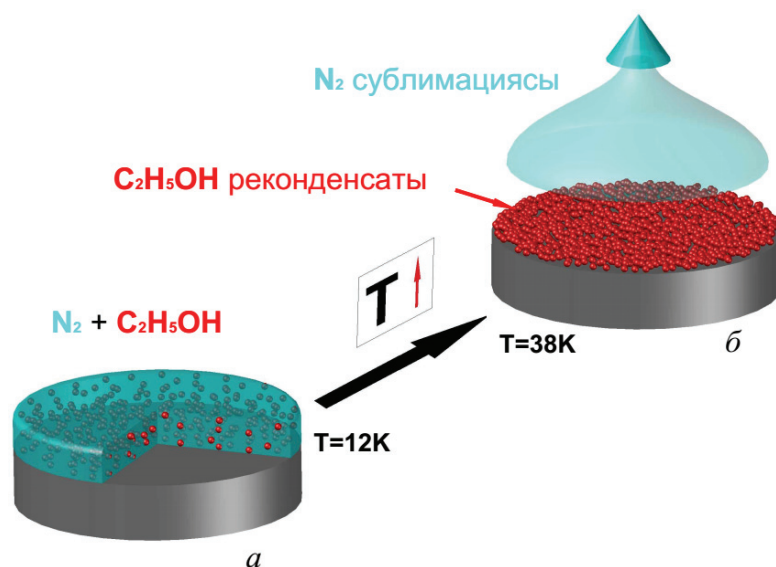
Кіріспе

Қатты этанолдың ерекше қасиеттері түрлі елдердің ғылыми өкілетті топтарының назарынан тыс қалмай келеді. Осындай топтардың жүргізген зерттеулеріне терең тоқталмай-ақ, аталған тақырыпта жазылған негізгі мақалаларға көз жүгіртсек [1-6]. Мұнда соңғы 20-30 жылдарда жазылған жұмыстардың көпшілігі сұйық фазадан өте жылдам суыту (quenching) арқылы алынған қатты этанолды зерттеуге арналған. Осы фактіні біз ертеректе басқа баспаларда ескерген болатынбыз және аталған шарт түрлі криотұндыру температураларында үлдірлерге газ фазасынан криовакуумды конденсация арқылы алынған қатты этанолдың жұқа үлдірлерінің қасиеттерін жүйелі түрде зерттеуге түрткі болды [7-9]. Біздің соңғы жылдардағы зерттеулеріміздің айтарлықтай бөлігі этанолдың криоматрицалары, бұл –

матрица газымен бірге конденсацияланған, дәлірек айтқанда, азот пен этанолды бірге конденсацияланған түрлері. Осы тұста басты мақсат матрицадағы этанолдың молекулаларын зерттеу емес, мұндағы матрица газымен бірге конденсация кезіндегі этанол молекулаларының кластер түзу процестерін терең зерттеу болатын [9]. Алайда температура артқан кезде азоттың булануы салдарынан азот матрицасына төменгі температурада енгізілген этанол қандай қасиет танытады деген сұрақтың жауабы табылмай отыр. Үлдірде қалыптасатын фазаның қасиеттері қандай болмақ?

Мәселенің қойылуы және тәжірибе

1-суретте мақалада қойылып отырған сауалдың тәжірибелік кескіні көрсетілген. Тәжірибені жүргізудің келесі негізгі сатыларын атап өтейік.



1-сурет – Азот матрицасының булануы кезіндегі этанол реконденсатының түзілу сызбасы

1. $T=16\text{ K}$ кезінде үлдірде түрлі концентрациялық қатынастарда азот пен этанолдың криоконденсациясы жүзеге асады. Азот матрицасындағы этанолдың берілген мөлшерінде қалыңдығы 25-30 мкм криоконденсат қабықшасы түзіледі (1a-сурет). Қабықшаның ИҚ-спектрлері алынып, матрицадағы этанолдың кластерлік құрамы анықталады ([7, 9] жұмыстарда тереңінен қарастырылады).

2. Үлдір температурасы азот матрицасының сублимация температурасына дейін артады ($T=38\text{-}40\text{ K}$) (1б – сурет). Төменде қарастырылатын тәжірибелерде температура 70-80 К-ге дейін артып отырған. Азот-газ камерадан сорып алынады, осы кезде матрицадағы этанолдың құрылымдық элементтері матрицадан үлдірге қайта конденсацияланады. Әрі қарай түсінікті болу үшін біз осылайша матрицадан түзілетін затты этанолдың *реконденсаты* деп атауды ұсынамыз.

3. Этанол реконденсатымен қоса үлдір температурасы $T=16\text{ K}$ -ге дейін суытылады және ИҚ-спектрі алынады. Этанолдың матрицалық оқшауланған күйі, таза этанол және этанолдың реконденсатының ИҚ-спектрлері салыстырылады.

4. ИҚ-спектрометрдің тұрақты бір жиілігінде этанол реконденсатының толық булану температурасына дейін қыздырылады. Бір-мезгілде лазерлік интерферометрдің сигналы өлшенеді. Нәтижелері таза этанол үлгісінің қыздыру қисықтарымен салыстырылады.

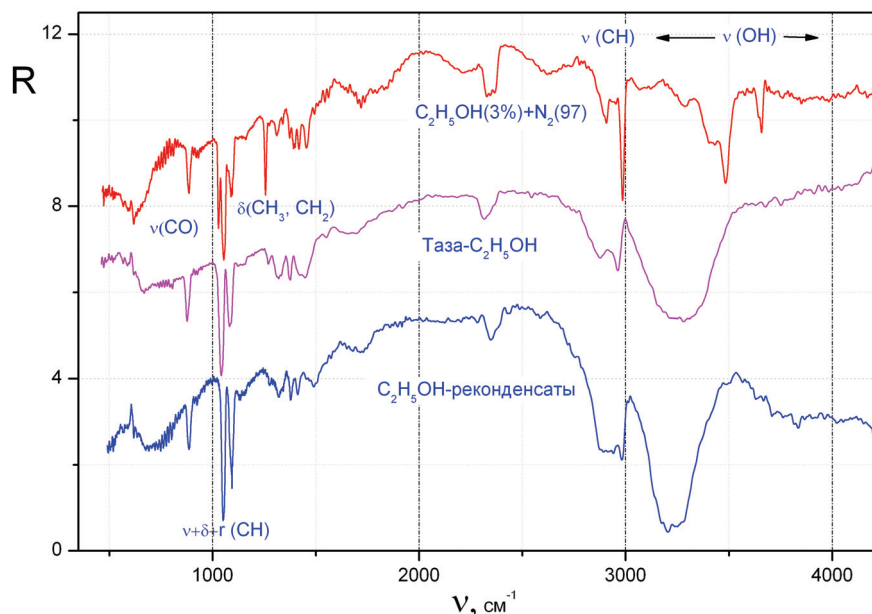
Нәтижелер және талқылау

2-суретте әртүрлі үш күй үшін этанолдың тербелмелі спектрлері келтірілген. Жоғарғы қисық – азот матрицасындағы этанол (3,0%), конденсация температурасы – $T=16\text{ K}$. Ортаңғы қисық – таза этанол, $T=16\text{ K}$, үлдір қалыңдығы – $d=1,0\text{ мкм}$. Төменгі қисық – $T=38\text{ K}$ температурада азот буланғаннан соң түзілген, $T=80\text{ K}$ -ге қыздырылып, сонан соң $T=16\text{ K}$ -ге дейін суытылған этанолдың реконденсаты. Көрініп тұрғанындай, сипаттамалы жұту жолақтарының негізі сақталса да қарастырылып отырған спектрлерде айтарлықтай ерекшеліктер байқалады. Мысалы, жоғарғы спектрдің айырмашылығы – азот матрицасындағы этанол молекулаларының түрлі кластерлік күйлеріне сәйкес келетін сипаттамалы жұту жолақтарының болуы. [9] жұмыста осы спектрлерге түрлі концентрациялық қатынастарда терең талдау жүргізілген, сонымен қатар олар этанолдың таза үлгілерімен салыстырылады. Матрицадағы этанолдың кластерленуінің айтарлықтай көрінісі – $\nu = 3658\text{ см}^{-1}$ және $\nu = 1258\text{ см}^{-1}$ жиіліктеріндегі екі жіңішке жұтылу жолақтарының болуы, аталған жолақтар матрицада этанолдың мономерлері мен димерлерінің бар екендігін нұсқайды [10-11].

Азот буланғаннан соң этанол молекулалары матрицадан үлдір бетіне қарай қайта конденсацияланады (төменгі спектр). Спектрдің жалпы өзгерісі (төменгі қисық) үлгідегі морфологиялық өзгерістердің, оның ішінде

этанолдың мономерлері мен димерлерінің анағұрлым ірі масштабты құрылымдық элементтерге бірігуінің салдарынан орын алады. Осы тұста құрылымдық элементтердің бірігу процесі тұтас үлдірдің түзілуіне алып келмейді деп ойлаймыз. Бұл этанолдың реконденсаттарының тербеліс спектрлерін таза этанолды криотұндыру арқылы алынған үлгімен салыстыру нәтижесінен көрініп тұр (ортаңғы қисық). Криоконденсатпен салыстырғанда реконденсатының сипаттамалы тербеліс жиіліктерінің қысқа толқын жаққа қарай ығысатындығы байқалады. Мұнан өзге реконденсаттың ОН-байланысының жұтылу жолағы жіңішке және құрылымы күрделі, бұл қайта конденсацияға ұшыраған үлгінің біртекті емес екендігін білдіреді.

Жоғарғы қисықтармен салыстырғанда реконденсаттың қарастырылып отырған спектрлерінің ішіндегі ерекшеліктерге мыналарды жатқызуға болады: $\nu(\text{C}=\text{O})$ валенттік тербелістеріне сәйкес келетін сипаттамалы жұту жолақтарының 877 см^{-1} -ден 886 см^{-1} -ге дейінгі ығысуы; метил $\nu(\text{CH}_3)$ және метилен $\nu(\text{CH}_2)$ топтарының айналмалы тербелістерінің валенттік $\nu(\text{C}=\text{O})$ тербелістерімен құралған жұту жолақтарының қысқа толқынды аймаққа ығысуы (1000 -нан 1100 см^{-1} -ге дейінгі жиіліктер аралығы); этанол реконденсатының жиілігі $\nu=1094 \text{ см}^{-1}$ сәйкес келетін максимум жұту жолағының құрылымының күрделі болуы, бұл үлгінің құрамы біртекті емес екендігін дәлелдейді.



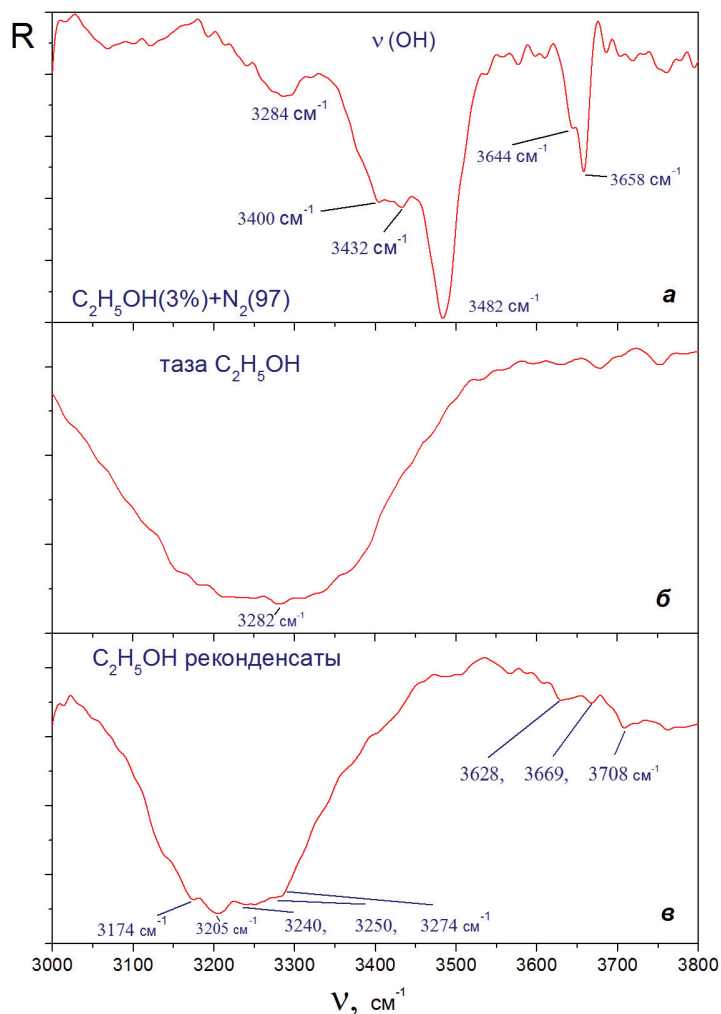
2-сурет – Этанолдың ИҚ-спектрлері. Жоғарғы қисық – азот матрицасындағы этанол (3%), $T=16 \text{ К}$. Ортаңғы қисық – таза этанол, $T=16 \text{ К}$, үлдір қалыңдығы $d=1,0 \text{ мм}$. Төменгі қисық – азот буланғаннан соң түзілген этанолдың реконденсаты, $T=16 \text{ К}$

Сипаттамалы жұту жолақтарының әрқайсысын жеке-жеке мұқият қарастырып көрейік. 3-суретте еркін және байланысқан күйлердегі ОН-байланыстың валенттік тербелістер аймағы көрсетілген. Жоғарыда аталған үлгілерді алу тәртібіне сәйкес матрицалық-оқшауланған (жоғарғы қисық), таза этанол (ортаңғы қисық) және этанолдың реконденсатының (төменгі қисық) тербеліс спектрлері келтірілген. Жоғарғы спектрдің айтарлықтай ерекшелігі азот матрицасындағы этанол агрегаттарының сутектік байланыстарының әлсіздігіне байла-

нысты, соның салдарынан квазиеркін молекулалардың тербелістеріне сәйкес келетін сипаттамалы жолақтар түзіледі. Мысалы, 3658 см^{-1} -дегі жұтылу жолағы этанолдың мономерлері мен димерлерінің О-Н байланысының тербелістеріне сәйкес келеді. Суреттен көрініп тұрғандай, 3645 және 3658 см^{-1} -дегі жолақтардың жергілікті минимумдары бар, бұл этанол молекуласының екі конформациялық *anti* (3658 см^{-1}) және *gauche* (3645 см^{-1}) күйлерінің болатындығымен байланысты [11, 12].

3-суретте конформерлердің энергияларындағы айырмашылық 13 см^{-1} құрайтындығы көрініп тұр, бұл өзге авторлардың мәліметтерімен жақсы сәйкес келеді [11, 13]. $3000\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$ интервалындағы О-Н байланысының жұту жолағының жұқа құрылымына жүргізілген талдау азот матрицасындағы этанол молекулаларының түрлі кластерлік күйлеріне сәйкес келетін жергілікті минимумдардың болуына

нұсқайды. Есептеулер мен өзге авторлардың тәжірибелік мәліметтеріне жүгіне отырып, біз азот матрицасында түрлі өлшемдегі этанол кластерлері болады деген тұжырымға келеміз [9]. Ортаңғы спектр таза этанолдың жұқа үлдірінің О-Н байланысының жұтылу жолағына сәйкес келеді. Жартылай ені $\Delta=340 \text{ см}^{-1}$ және $\nu=3280 \text{ см}^{-1}$ жиілігіндегі жұту жолағы максимумды және симметриялы.



3-сурет – Еркін және байланысқан күйлердегі ОН-байланыстың валенттік тербелістер жиілігі аймағындағы матрицалық-оқшауланған этанолдың (а), таза этанолдың (б) және этанолдың реконденсатының (в) тербеліс спектрлері

Криоматрицадан реконденсацияланған этанолдың жұтылу спектрін таза этанолдың жұтылу спектрімен салыстырғанда, біздің ойымызша, конденсат пен реконденсатың құрамдарының құрылымдық-морфологиялық айырмашылықтарына байланысты ерекшеліктері бар. Біріншіден, реконденсаттың жұту жолағы

спектрдің ұзын толқынды жағына қарай ығысқан (конденсат пен реконденсаттың жұту максимумдары $\nu=3280 \text{ см}^{-1}$ және $\nu=3205 \text{ см}^{-1}$ жиіліктерінде орналасқан). Екіншіден, реконденсаттың жұту жолағы конденсатпен салыстырғанда анағұрлым жіңішкерген және симметриясы да азайған. Сондай-ақ реконден-

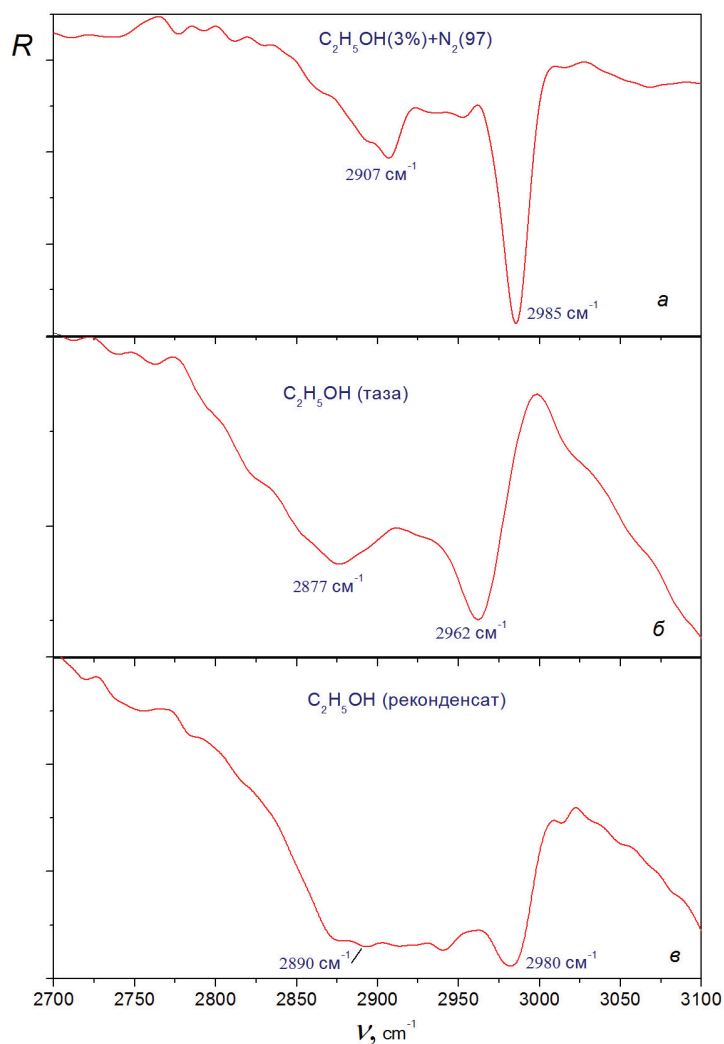
саттың жұту жолағының жартылай ені $\Delta=220$ см^{-1} болса, ал таза конденсаттың жұту жолағының жартылай ені $\Delta=340$ см^{-1} -ге тең. Үшіншіден, реконденсат спектрі этанолдың конденсирленген үлдірлерімен салыстырғанда жұту жолағының жіңішке құрылымымен ерекшеленеді. Көрсетілген ерекшеліктер мынадай болжам жасауға мүмкіндік береді: азот матрицасы буланғаннан кейін этанол агрегаттарының бірігу процестері тұтас қабықша түзумен аяқталмайды және үлгі өлшемдері бойынша әртүрлі полиагрегаттардан, оның ішінде димерлерден тұратын полидисперсті жүйені құрайды.

4-суретте матрицалық-оқшауланған этанолдың (а), таза этанолдың (б) және этанолдың реконденсатының (в) метил және метилен топтарының СН-байланыстарының валенттік тербелістерінің спектрлері келтірілген. Жоғарғы қисық, матрицалық оқшауланған күйіне сәйкес келетін этанолдың тербеліс спектрі жұқа құрылымы жағынан ерекше екені айқын көрініп тұр. $\nu=2985$ см^{-1} жиілігіндегі айқын көрініп тұрған жіңішке жұтылу шыңы мономерлер мен димерлердің метил тобының $\nu_a(\text{CH}_3)$ СН-байланысының валенттік асимметриялық тербелістеріне қатысты [13]. Осындай тербеліс түріне $\nu=2950$ см^{-1} жиілігіндегі әлсіз жолақ та жатады. $\nu=2907$ см^{-1} жиілігіндегі жұтылу жолағы метилен тобының $\nu_a(\text{CH}_2)$ СН-валенттік асимметриялық тербелістерін бейнелесе, 2894 және 2867 см^{-1} жиіліктеріндегі жергілікті экстремумдар аталған тербелістердің симметриялық түріне қатысты.

4б-суретте таза этанолдың криоконденсатының валенттік СН-тербелістері диапазонындағы жұтылу спектрі келтірілген. Жоғарғы спектрмен салыстырғанда жұтылу жолақтарының айтарлықтай кеңейгендігін көруге болады, бұл этанол молекулаларының алуан түрлі тербеліс түрлерін сипаттайтын жұқа құрылымының жоғалуына алып келеді. Орталықтары 2962 және 2875 см^{-1} жиіліктеріне сәйкес келетін екі кең жолақ сәйкесінше метил және метилен топтарының СН-байланыстарының валенттік тербелістеріне тән.

Жұтылу жолақтарының кеңеюінен өзге олардың орталықтары жоғарғы суретпен салыстырғанда төменгі жиіліктер облысына қарай ығысатындығын көреміз. Аталған ығысу метил тобы үшін $\Delta\nu=23$ см^{-1} және метилен тобы үшін $\Delta\nu=32$ см^{-1} құрайды. СН-валенттік тербелістер жолақтарының кеңеюі, сондай-ақ олардың «қызыл» ығысуы таза этанол қабықшасындағы молекула аралық өзара әсерлесу мен криоконденсаттардың орта және алыс реттілік құрылымдарының көріну белгісі болып табылады.

Төменгі графикте этанол реконденсатының жекелеген қабатының СН-байланысының спектрі келтірілген, ол орта және жоғарғы спектрден едәуір ерекшеленеді. Негізгі айырмашылықтарына спектрдің кеңеюі мен көп мөлшердегі жергілікті айқын минимумдардың қалыптасуы жатады. Аталған факт этанол реконденсатының түрлі өлшемдегі полидисперсті құрылымынан тұрады деген болжамды дәлелдейді.

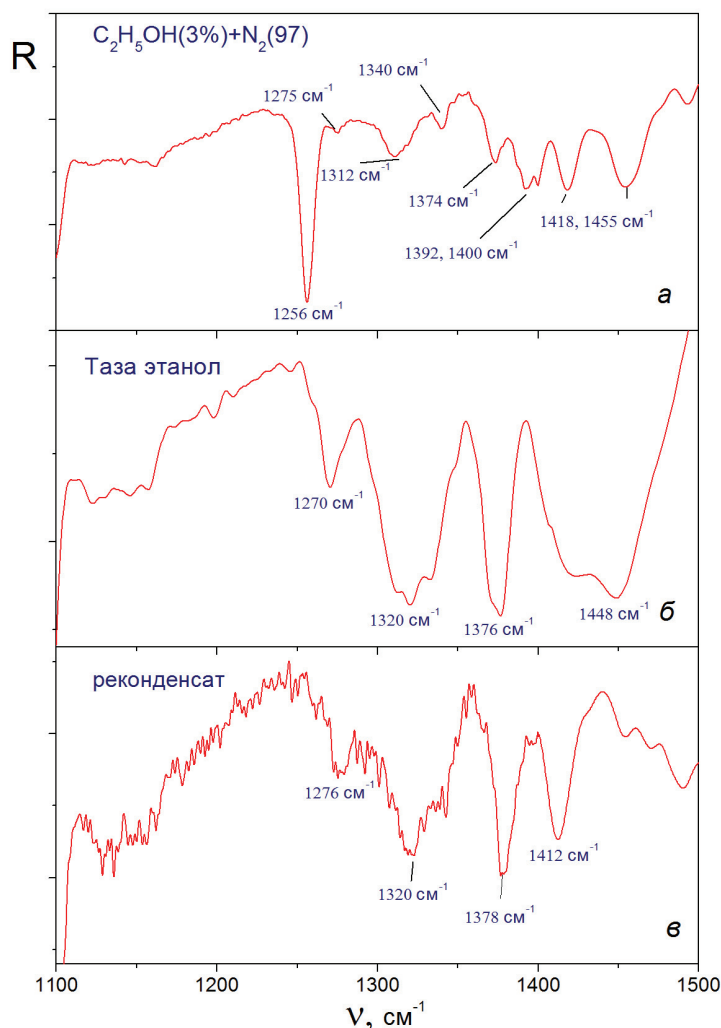


4-сурет – СН-байланыстың валенттік тербелістер диапазонындағы матрицалық-окшауланған этанолдың (*a*), таза этанолдың (*б*) және этанолдың реконденсатының (*в*) тербеліс спектрлері

5-суретте этанол молекулалары тербелістерінің деформациялық (δ) және веерлік (W) тербеліс жиіліктері, сонымен қатар олардың комбинацияларының сипаттамалы спектрлері келтірілген.

Суреттен көрініп тұрғандай, этанолдың азотпен 3%-дық қоспасы спектрінің құрылымы таза криоконденсаттың спектрімен салыстырғанда айтарлықтай күрделірек. *anti*-изомерлердің метилен тобының $\delta(\text{CH}_2)$ деформациялық тербелісіне сәйкес келетін $\nu=1493 \text{ cm}^{-1}$ жиіліктегі жолағы жоқ. Орталықтары 1376 және 1395 cm^{-1} жиіліктерінде жататын метил тобының $\delta(\text{CH})_s$ симметриялы деформациялық тербелістерінің екі жолағы, жиілігі $\nu=1376 \text{ cm}^{-1}$ құрайтын бір жолақты түзейді. Осы сияқты (1315 және 1342 cm^{-1}) (COH) байланысы бойынша деформациялық тербелістер мен

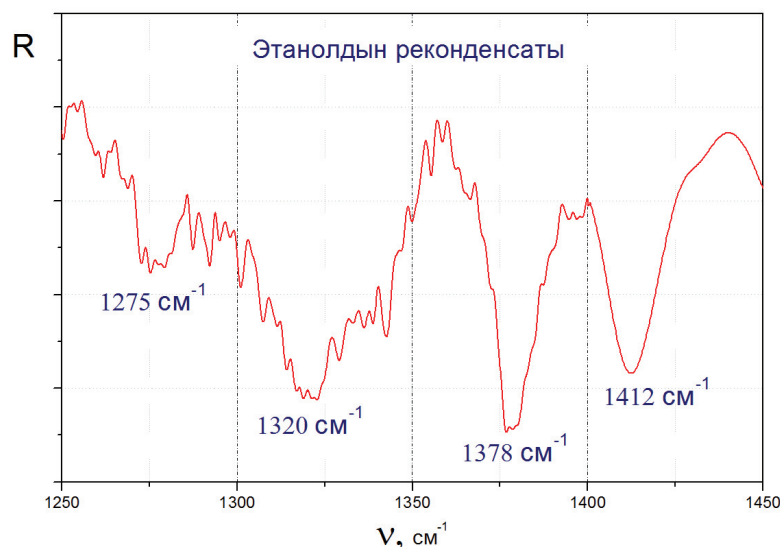
метилен тобының $W(\text{CH}_2)$ веерлік тербелістерінің комбинациясының екі ажыратылған жиіліктері бірігіп, оның нәтижесінде орталығы $\nu=1323 \text{ cm}^{-1}$ жиілігіне сәйкес келетін бір кең жолақ қалыптасады. Жиіліктері 1259 және 1276 cm^{-1} болатын *anti*- және *gauch* изомерлердің деформациялық тербелістеріне сәйкес келетін жұтылу жолақтары да өзгеріске ұшырайды. Этанолдың *anti*-изомерінің тербелісіне сәйкес келетін (1259 cm^{-1}) жолақ толығымен жойылады, ал *gauch*-изомерлік тербеліс сақталады және анағұрлым айқындала түседі. Бұл $\delta(\text{COH})$ -*anti* байланысы бойынша тербелістердің осы түрінің соңынан тежелуімен қоса жүретін этанолдың молекулааралық циклдық полиагрегаттарының қалыптасуы жүзеге асатындығымен байланысты.



5-сурет – Этанолдың деформациялық (δ) және веерлік (ν) және олардың комбинациялық тербеліс жиіліктер диапазонындағы матрицалық-оқшауланған этанолдың (*a*), таза этанолдың (*б*) және этанолдың реконденсатының (*в*) тербеліс спектрлері

Жоғарыда келтірілген тұжырымдарды этанол реконденсатының үлгісіне сәйкес келетін 5*в*-суреттегі спектрге қатысты деуге болады. Мұнан өзге таза этанолдың спектрімен жалпы ұқсастығында (5*б*-сурет) бірқатар ерекшеліктер бар, олардың негізгісі – жергілікті минимумдардың болуы. Алдын айтып өткеніміздей, біз бұл құбылысты этанол агрегаттарының арасындағы өзара әсерлесу процестерінің және реконденсация салдарынан түзілетін үлгі құрылымының полидисперстік сипатымен түсіндіреміз. 6-суретте жиіліктердің қарастырылып отырған диапазонындағы реконденсат спектрінің фрагментінің бейнесі келтірілген. Аталған сурет жұқа құрылымның болатындығын көрсетеді.

1000-1150 cm^{-1} жиіліктер интервалы 7-суретте метил $\nu(\text{CH}_3)$ және метилен $\nu(\text{CH}_2)$ топтарының айналмалы тербелістерімен қоса валенттік $\nu(\text{C-O})$ тербелістері және $\delta(\text{OH})$ байланыстың деформациялық тербелістерінің біріккен түріне қатысты жұтылу жолақтарының жүйесімен бейнеленген. Көрініп тұрғандай, таза этанолдың криоконденсатына қарағанда этанол мен азот қоспасы үшін жұтылу жолағы айтарлықтай күрделі құрылымға ие болады екен. Алдымен, айқын үш кең жұтылу шыңы, сонымен қатар $\nu=1095 \text{ cm}^{-1}$ жиілігіндегі айқын және жіңішке жұтылу жолағына назар аударайық. [10, 11] жұмыстарда келтірілген талдауға жүгіне отырып, осы тербелістердің табиғатын жеткілікті сенімділікпен анықтауға болады.



6-сурет – Деформациялық тербелістер диапазонындағы этанол реконденсаты спектрі фрагментінің жұқа құрылымы

$\nu=1028 \text{ см}^{-1}$ жиілігіндегі максимум жұтылу жолағы метил тобының $\nu(\text{CH}_3)$ айналмалы тербелістерімен қоса $\nu(\text{CCO})$ валенттік тербелістерінің біріккен түріне сәйкес келеді. Этанолдың таза үлдірі үшін аталған жолақ орталығы $\nu=1042 \text{ см}^{-1}$ -ге дейін біртектілікке ығысуымен қоса кеңейеді. Екі жағдай да этанол молекуласының тордың ішкі өрісімен әсері салдарынан туады.

Орталығы $\nu=1054 \text{ см}^{-1}$ жиілігіне сәйкес кең және айқын көрінетін жолақ валенттік $\nu(\text{CCO})$ тербелістердің $\delta(\text{CON})$ байланыстың деформациялық тербелістерінің бірігуімен байланысты. Аталған тербелістер этанолдың gauche-конформдарына жатады. Орталығы $\nu=1090 \text{ см}^{-1}$ жиілігінде жататын жолақ валенттік $\nu(\text{CCO})$ тербелістердің метил тобының $\nu(\text{CH}_3)$ айналмалы тербелістерімен бірігуіне қатысты. Оның anti-димерлер ($\nu=1089 \text{ см}^{-1}$) мен anti-мономерлерге ($\nu=1095 \text{ см}^{-1}$) қатысты екі сипаттамалық жолағы бар. Берілген концентрацияда азот матрицасындағы этанол мономерлерінің үлесі едәуір екенін көреміз.

Этанолдың матрицадан реконденсациясының нәтижесінде матрицалық оқшауланған және таза этанолмен салыстырғанда спектрі едәуір ерекшеленетін үлгі қалыптасады (төменгі сурет). Біріншіден, метил тобының $\nu(\text{CH}_3)$ айналмалы тербелістерімен қоса валенттік тербелістердің $\nu(\text{CCO})$ бірігуіне сәйкес келетін жолақ айтарлықтай жіңішке түседі және жоғары жиіліктер диапазонына қарай ығысады. Мұнан өзге оның $\nu=1050 \text{ см}^{-1}$ және $\nu=1054 \text{ см}^{-1}$ жиіліктеріндегі кем дегенде екі жергілікті

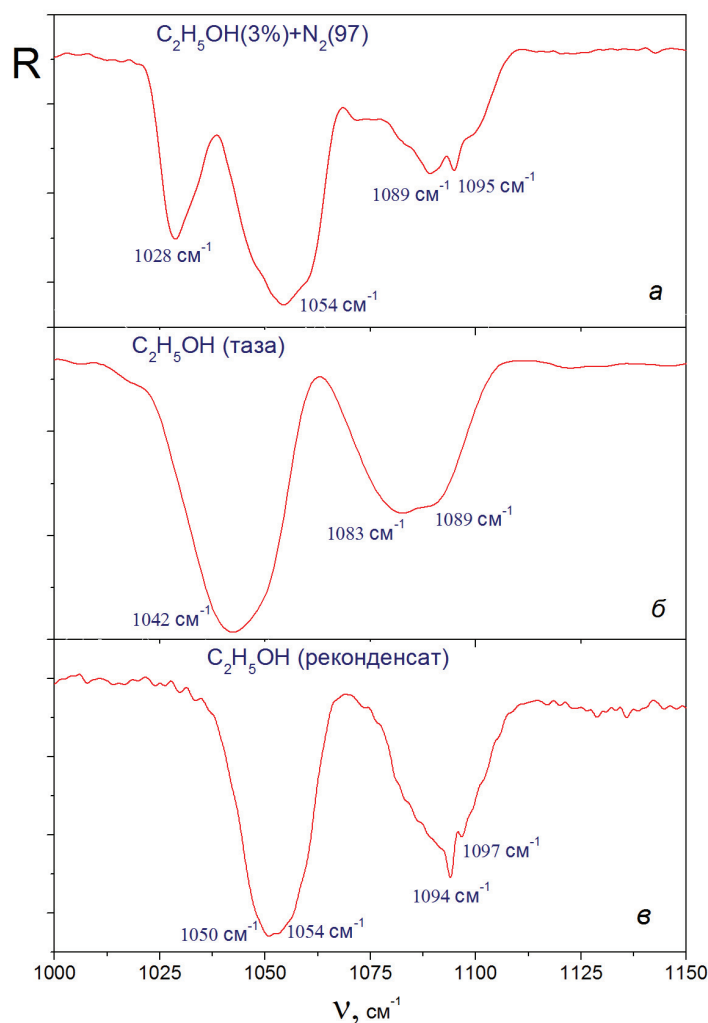
минимумдары болады. Екіншіден, орталығы $\nu=1090 \text{ см}^{-1}$ жиілігінде жататын жолақ (валенттік $\nu(\text{CCO})$ тербелістер мен метил тобының $\nu(\text{CH}_3)$ айналмалы тербелістерінің бірігуі) анағұрлым жоғары жиіліктер аймағына қарай ығысқан. Жолақтың екі айқын минимумы бар: $\nu=1094 \text{ см}^{-1}$ және $\nu=1097 \text{ см}^{-1}$. Жоғарғы спектрмен салыстыру арқылы реконденсат үлгісі этанолдың димерлері мен мономерлерінен құралады деген болжам жасауға мүмкіндік береді. Үшіншіден, реконденсат спектрінің жалпы сипаты, нақтырақ айтсақ, жергілікті минимумдардың орасан зор санының болуы үлгі құрылымының ұсақдисперсті сипаты туралы болжауға түрткі болады.

Этанол реконденсатының құрылымдық біртектілік дәрежесі туралы сапалы ақпаратқа этанол мен азоттың түрлі концентрациялық қатынастарындағы матрицалардан алынған үлгілердің ИК-спектрлерін талдау негізінде қол жеткізуге болады. Егер үлгі түрлі өлшемдегі полиагрегаттардан құралады десек, онда газдың түрлі өлшемдегі элементтер бетіне түсіретін тепе-тең қысымдарындағы ерекшелікті немесе сәйкес балку температураларын ескере отырып [14, 15, 16], криоконденсаттардың тұтас қабықшаларына қарағанда температура артқан сайын этанол реконденсаты анағұрлым күрделі қасиеттер көрсете бастайды деп күтуге болады. Басқаша айтқанда, температураны баяу арттыру процесінде белгілі бір орташаланған параметрмен біріктірілген полиагрегаттар тобы түрлі температураларда өзіне тән құрылымдық

фазалық ауысуларға ұшырайтын болады. 8 суретте осындай тәжірибелердің нәтижелері келтірілген, олар ИҚ-спектрометрдің фиксацияланған мәніндегі үлгілерді қыздыру қисығымен кескінделген. Жоғарғы сурет этанолдың криоконденсатының тұтас қабықшасын қыздыру қисығын білдіреді, ал төменгі суреттер түрлі концентрациялық қатынастарда түзілген этанол реконденсатына тән жоғарыдағы суретке ұқсас тәуелділіктерді көрсетеді.

Жоғарыда біз таза этанолдағы құрылымдық-фазалық ауысуларды зерттеген болатынбыз [7-9], сондықтан төменгі суреттермен салыстыру үшін жоғарғы суретке қысқаша түсінік берумен шектелеміз. Зерттеу нысаны – қалыңдығы 1,5 мкм, $T=16$ К конденсация температурасында және этанолдың газ фазасының $P=1 \times 10^{-3}$ Па-ға тең қысымында түзілген этанол криоконденсатының қабықшасы. Крио-

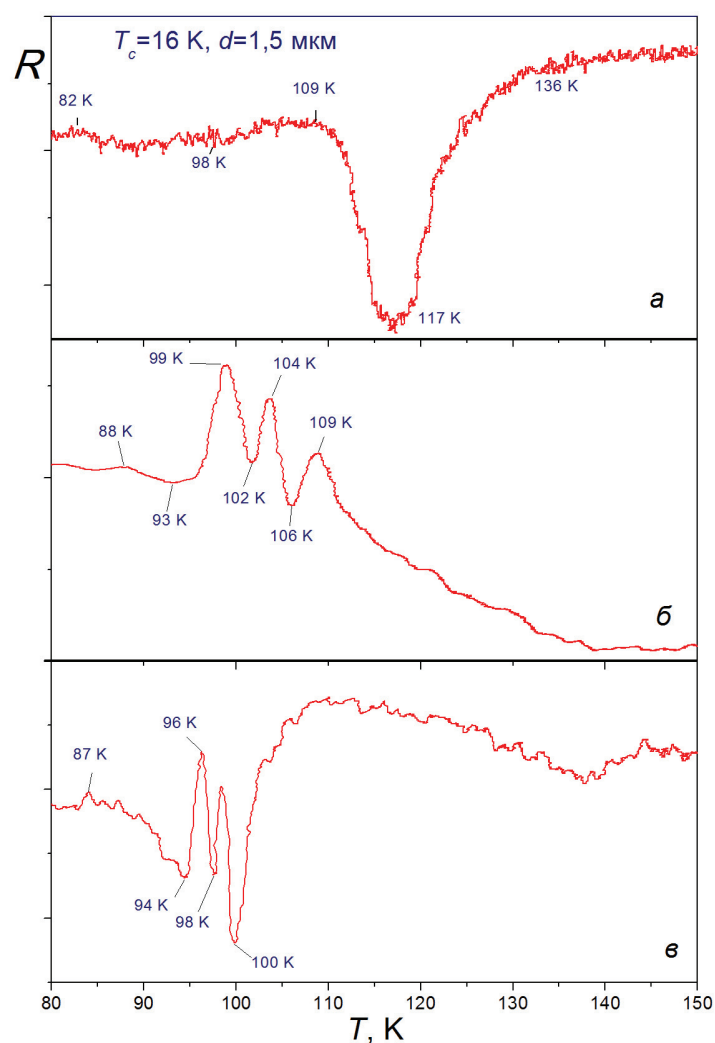
тұндырудан кейін қабықша баяу түрде қыздырылып (көрсетілген суреттердегі температурада 0,01 К/сек шамасында), біртегізде фиксацияланған жиілікте ИҚ-спектрометрдің сигналы тіркеліп отырады. Қарастырылып отырған жағдайда $\nu=3100$ cm^{-1} , бұл О-Н-байланыстың жұтылу жолағының жарты ені жиілігіне сәйкес келеді. Қабықша құрылымының өзгерісі салдарынан осы жұтылу жолағы ығысады немесе оның параметрлері өзгеріске ұшырайды, мұны сигнал өлшемінен байқауға болады. Осылайша, суретте келесідей сипаттық температуралар көрсетілген: $T=82$ К – аморфты этанолдан шыны тәрізді күйге өту; $T=98$ К – этанолдың шыныға өту температурасы; $T=109-117$ К – асқын қайта суытылған сұйық күйге өту (SCL); $T=117-136$ К – SCL-дің пластикалық кристалға кристаллизациясы.



7-сурет – Этанолдың айналмалы (γ) және деформациялық (δ) тербелістерінің, сонымен қатар олардың комбинацияларының матрицалық-оқшауланған этанолдың (*a*), таза этанолдың (*б*) және этанолдың реконденсатының (*в*) тербеліс спектрлері

Төменде орналасқан суреттермен салыстырудан көрініп тұрғанындай, қыздыру процесі барысында этанолдың реконденсаттарының табиғаты «таза» этанол қабықшасынан едәуір ерекшеленеді. Тіпті осы ерекшеліктердің шыныға өту температурасы интервалында көрінуі қыздыру қисықтарының осындай өзгерістері нақ осы процестермен байланысты деген болжамға алып келеді, яғни азот матрицасында орналасқан этанолдың полиагрегаттары шыны тәрізді күйде болады және олардың азоттың булануынан кейінгі үлдірге реконденсациясы осы күйді бұзбайды. Яғни, реконденсациядан кейін коалесценция процестері мүлде орын алмайды немесе құраушылардың құрылымдық ерекшеліктеріне әсер етпейді. Осылайша бірінші тұжырым ретінде реконденсаттың қыздырылуы шыныға өту сатысы арқылы өтеді деп болжауға болады. Екінші тұжырым ретінде реконденсаттардың шыныға өту

процесі этанолдың криоконденсаттарымен салыстырғанда айтарлықтай төменгі температурада басталатындығын айтуға болады. Үшіншіден, қыздыру қисықтарының сипаты салдарынан реконденсаттар құрылымдық тұрғыдан белгілі бір топқа топтасқан, оның параметрі ретінде құраушы бөлшектердің орташаланған өлшемі алынады. Осылайша, неғұрлым осы параметр кіші болған сайын соғұрлым өте төменгі температураларда осы бөлшектердің шыныға өтуі байқалады, осының нәтижесінде сатылы ауысу кезеңі жүзеге асады. Төменгі суреттерге қатысты шығарылған қорытынды тұжырымдар болжамды топтар, сонымен қатар ертеректе түзілген SCL-де анағұрлым ірі бөлшектердің болуы және олардың өзара әсерлесуі туралы гипотезаны қолдануға түрткі болмақ. Алайда, аталған модельдердің әлі толық тәжірибелік дәлелдері жоқ.



8-сурет – Шыныға өту температуралар диапазонындағы этанолдың криоконденсаты (жоғарғы сурет) мен реконденсаты үлгілерін қыздыру қисықтары

Қорытынды

1. Этанол молекулалары азотпен біріккен конденсация процесі барысында матрицалық окшауланған полиагрегаттар түзеді. $T=35$ К температурасында матрицаның булануымен қоса этанолдың матрицадан үлдірге қайта конденсациясы процесі де жүзеге асады. Осының салдарынан әртүрлі өлшемдерге ие агрегаттардан, оның ішінде димерлер мен мономерлерден құралатын ұсақдисперсті қабықша (реконденсат) түзіледі, бұл 3-, 5- және 7-суреттердегі ИҚ-спектрлерді салыстыру нәтижесінде анықталды.

2. Этанолдың криоконденсаттарының шыныға өту температурасының ($T=97$ К) маңындағы реконденсаттардың қыздыру қисықтарының ерекшеліктерін матрицада бұрынырақ болған, кейін үлдірге қайта конденсацияланған полиагрегаттардың шыны тәрізді күйде болуымен түсіндіруге болады. Қабықшаны қыздырудың нәтижесінде әртүрлі температура мән-

дерінде бірнеше сатыда жүзеге асатын сәйкес ауысуларға алып келеді. Қыздыру қисығының осындай сипаты полиагрегаттардың шыныға өту температурасының олардың өлшемдеріне тәуелділігімен түсіндіріледі. Шыныға өтудің бастамасының анағұрлым төменгі температуралар диапазонына қарай айтарлықтай ығысуы құрылымдық элементтердің өлшемдері неғұрлым кіші болған сайын шыныға өту температурасы да соғұрлым төмен болады деген тұжырымды береді.

3. Реконденсаттардың қыздыру қисықтарының сипаты реконденсаттардың элементтерінің белгілі бір топтасқан қасиеті туралы айтуға мүмкіндік береді. Басқаша айтқанда, реконденсация және келесі коалесценция процесі барысында өлшемдері үлкен полиагрегаттар түзіледі, олар өз кезегінде берілген шарттар үшін энергетикалық тиімді болып есептеледі. Біздің жағдайымызда шыныға ауысуға қатысатын осындай үш топтың болатындығы туралы айтуға болады.

References

- 1 M. Oki and H. Iwamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 32, 950 (1959).
- 2 O. Haida, H. Suga, and S. Seki, J. Chem. Thermodyn. 9, 1133 (1977).
- 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 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).
- 5 C. Talon, M. Ramos, and S. Vieira, Phys. Rev. B66, 012201 (2002).
- 6 J.M. Bakke and L.H. Bjerkeseth, J. Mol. Struct. 60, 333 (1980).
- 7 A. Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev, M. Kaikanov, and V. Kurnosov, Fiz. Nizk. Temp. 35, 333 (2009) [Low Temp. Phys. 35, 251 (2009)].
- 8 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Zhumagaliuly, V. Kurnosov, N. Tokmoldin // Low Temp. Phys. 33, 472 (2007).
- 9 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Zhumagaliuly, V. Kurnosov, N. Tokmoldin // Low Temp. Phys. 37, 659 (2011).
- 10 S. Coussan, Y. Bouteiller, J.P. Perchard, and W.Q. Zheng, J. Phys. Chem. 102, 578 (1998).
- 11 A.A. Belhekar, M.S. Agashe, and C.I. Jose, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86(10), 1781 (1990).
- 12 Y.J. Hu, H.B. Fu, and E.R. Bernstein, J. Chem. Phys. 125, 154305 (2006).
- 13 L. Gonzales, O. Mo, and M. Yanez, J. Chem. Phys. 111, 3855 (1999).
- 14 И.П. Суздалев, П.И. Суздалев, Успехи химии 70, 203 (2001).
- 15 A.N. Goldstein, C.M. Echer, and A.P. Alivisatos, Science 256, 1425 (1992).
- 16 B.G. Sumpster, K. Fukui, and M.D. Barnes, Materials Today 2, 3 (2000).