

УДК 533.9.004.14

К. Катпаева, В. Курносов\*, Д. Соколов, А. Кубетаева

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

\*E-mail: v.kurnosov@physics.kz

### Исследование поведения наноразмерных кластеров этанола в криоматрице азота в зависимости от температуры и концентрации

Проведенные ранее исследования процессов реконденсации молекул этанола из криоматрицы азота на подложку обнаружили, что состояние молекул этанола в матрице не является устойчивым. Незначительное повышение температуры твердого азота, задолго до его сублимации, приводит к изменениям колебательного спектра двухкомпонентной пленки этанол-азот. В данной статье представлены результаты исследования данного явления. Измерения проведены в интервале температур от  $T=12$  К до  $T=40$  К при начальном вакууме в камере не хуже  $10^{-8}$  Торр. Концентрация этанола в азоте составляла от 0,5% до 3%.

**Ключевые слова:** реконденсаты, полиагрегат, мономер, димер, криоматрица, ИК-спектр, этанол, криоконденсат, trans-gouch-конверсия.

К. Катпаева, V. Kurnosov, D. Sokolov, A. Kubetaeva

### Study of behavior nanoclusters of ethanol in cryomatrix nitrogen depending on the temperature and concentration

Earlier research molecular processes recondensation ethanol cryomatrix nitrogen on to the substrate found that the state of the molecules of ethanol in the matrix is not stable. A slight increase of temperature of the solid nitrogen long before its sublimation changes the vibrational spectrum of the bicomponent film ethanol-nitrogen. The results of study of this phenomenon are presented here. The measurements were carried out in the temperature range 12-40K at the initial vacuum in the chamber of at least  $10^{-8}$  Torr. The concentration of ethanol in nitrogen was from 0.5% to 3%.

**Keywords:** recondensates, polyaggregates, monomer, dimer, cryomatrix, IR, ethanol, cryocondensates, trans-gouch-conversion.

К. Катпаева, В. Курносов, Д. Соколов, А. Кубетаева

### Азот криоматрицасындағы этанол нановлшемді кластерлерінің температура және концентрацияға тәуелділігін зерттеу

Алдында, үлдір бетіне жүргізілген зерттеулер барысында азот криоматрицасынан реконденсацияланған этанол молекуласының күйі матрицада тұрақсыз екені мәлім болды. Қатты күйдегі азот температурасының сублимацияға өтпей, шамалы түрде өсуі қоскомпонентті үлдір этанол-азоттың тербелмелі спектрлеріне айтарлықтай әсер етеді. Бұл мақалада осы зерттеулердің нәтижелері көрсетілген. Өлшеулер камерадағы бастапқы вакуум  $10^{-8}$  Торр-дан нашар емес,  $T=12$  К-нен  $T=40$  К температура аралығында жүргізілді. Этанолдың азоттағы шоғырлануы 0,5%-дан 3% аралығында.

**Түйін сөздер:** реконденсаттар, полиагрегат, мономер, димер, криоматрица, ИК-спектр, этанол, криоконденсат, trans-gouch-конверсия.

#### Введение

Вопросы самоорганизации и релаксации в криоконденсированных водородосвязанных системах, кроме того, что имеют важное прикладное значение, наполнены большим количеством не исследованных или, во всяком случае, до конца не понятых явлений и фактов

фундаментального характера. Одним из таких интересных объектов в этом плане является твердый этанол. Хорошо известно [1-4], что этанол является одним из тех веществ, твердая фаза которых обладает уникальными полиморфными и полиаморфными свойствами. Наряду с двумя основными кристаллическими состояниями (пластический и моноклинный

кристалл), твердый этанол существует так же в нескольких аморфных модификациях, а также в виде сверхперохлажденной жидкости [5-8]. Структурно-фазовые переходы между этими состояниями являются объектом пристального внимания исследователей на протяжении последних, по крайней мере, 30 лет.

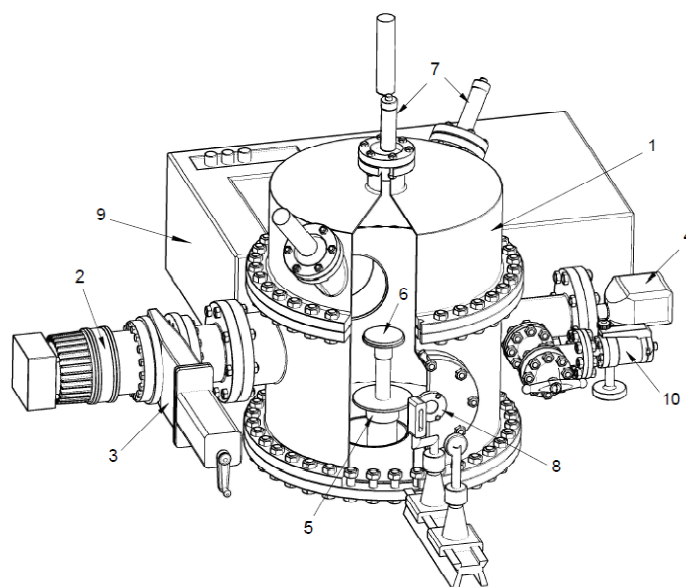
Наряду с традиционными исследованиями, объектом которых являлись образцы, полученные из жидкой фазы, в последние годы появился ряд работ, посвященных изучению свойств пленок криоконденсатов этанола, образованных путем конденсации из газовой фазы на охлажденной подложке. Авторы данной статьи также внесли свой вклад в изучение таких объектов [9-11]. Так, нами были изучены оптические свойства тонких пленок закиси азота, воды и этанола в ИК-диапазоне, определено влияние термостимулированных структурных трансформаций в образцах на их колебательные спектры. Новым направлением наших исследований явилось изучение слабых растворов этанола в криоматрицах различных газов, в частности, азота [12]. Отличие наших исследований от ставшего уже классическим направлением криоматричной изоляции с предельно малыми концентрациями этанола [13-15] состоит в том, что нами изучаются растворы этанола в матрицах со значительными концентрациями. Это связано с тем, что одним из аспектов наших исследований является изучение процесса реконденсации молекул

этанола на подложку после испарения матричного азота, а также оптических свойств образованных на подложке реконденсатов [16]. Предполагалось, что благодаря наличию межмолекулярной связи будут осуществляться процессы самоорганизации молекул этанола на промежуточной стадии, между нахождением в матрице азота и реконденсацией на подложку после испарения матрицы. При этом в ходе предварительных исследований выяснилось, что состояние молекул этанола в матрице азота не является устойчивым, незначительное повышение температуры твердого азота, задолго до его сублимации, приводит к изменениям колебательного спектра двухкомпонентной пленки этанол-азот. Нами были проведены исследования данного явления, результаты которых представлены в настоящей статье.

### Эксперимент и методика измерений

В основе методики получения информации о состоянии молекул этанола в матрице азота лежит анализ амплитуды поглощения полосы, соответствующей колебаниям молекулы этанола в несвязанном состоянии.

Измерения проводились на базе экспериментального комплекса на котором ранее проводились работы [9, 11], но были внесены существенные модификации, схема измененной установки приведена на рисунке 1.



**Рисунок 1** – Схема экспериментальной установки: 1 – вакуумная камера; 2 – вакуумный насос Turbo-V-301; 3 – шибберный вакуумный затвор CFF-100; 4 – датчик давления FRG-700; 5 – рефрижератор Гиффорда-Мак-Магона; 6 – подложка; 7 – лазерный интерферометр; 8 – оптический канал ИК-спектрометра; 9 – ИК – спектрометр; 10 – система натекания

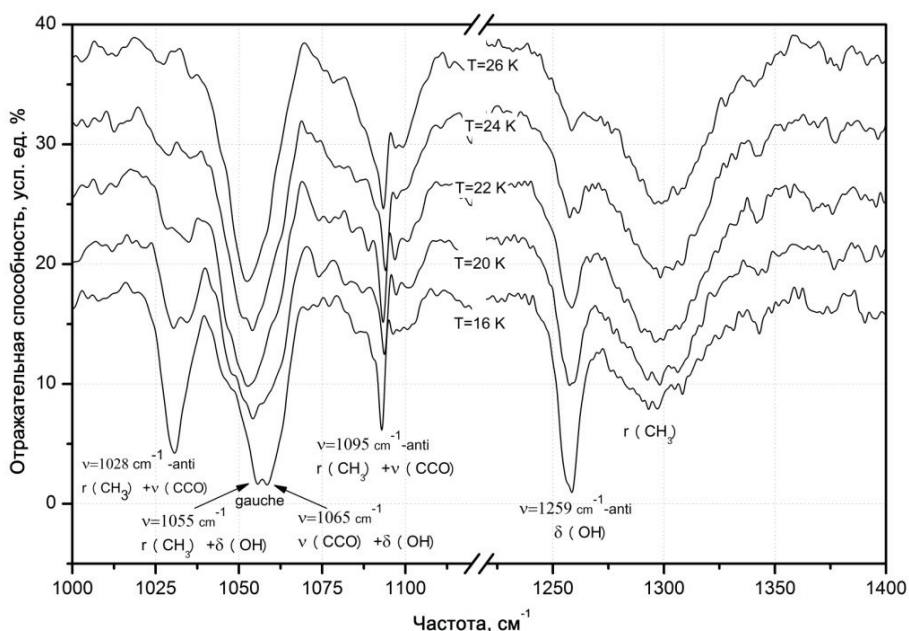
Порядок проведения экспериментов следующий. Вакуумная камера откачивалась до давления  $P=10^{-8}$  Торр, после чего для предотвращения загрязнения подложка перекрывалась защитной пластинкой и проводилось ее охлаждение до  $T=12$  К. С помощью системы натекания (10) в камере устанавливалось рабочее давление смеси  $P=10^{-5}$  Торр, открывалась подложка и начинался процесс криосаждения пленки, контролируемый двухлучевым лазерным интерферометром. По достижении толщины образца около 25-30  $\mu\text{m}$  напуск газа прекращался и в камере вновь устанавливалось давление порядка  $P=10^{-8}$  Торр. Далее измерялся колебательный спектр образца, после чего ИК-спектрометр устанавливался на частоте наблюдения  $\nu=1260$   $\text{cm}^{-1}$  и в течение 30-40 минут измерялся сигнал интерферометра при постоянной температуре, равной температуре конденсации  $T=16$  К. Тем самым анализировалось состояние образца во времени при постоянной температуре. В дальнейшем измерения осуществлялись двумя методами. В одном случае температура образца повышалась на 0.5-1 градус и фиксировалась. В это время измерялся сигнал интерферометра на частоте наблюдения. Во втором случае осуществлялся непрерывный нагрев образца, скорость

которого определялась естественным теплопритоком к подложке при выключенной микрокриогенной машине.

## Результаты

На рисунках 2 и 3 приведены характерные колебательные спектры 1% и 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 этанола в процессе ступенчатого отогрева при фиксированных температурах подложки.

На рисунке 3 полоса с максимумом поглощения на  $\nu = 1028$   $\text{cm}^{-1}$  соответствует комбинации валентных колебаний  $\nu(\text{CCO})$  с вращательными колебаниями метиловой группы  $r(\text{CH}_3)$  [17]. Важно отметить, что данное колебание относится к анти-конформному состоянию молекулы этанола. Широкий и ярко выраженный расщепленный пик с центрами на частотах  $\nu = 1055$   $\text{cm}^{-1}$  и  $\nu = 1065$   $\text{cm}^{-1}$  связан с комбинацией валентных  $\nu(\text{CCO})$  и вращательных  $r(\text{CH}_3)$  колебаний с деформационными колебаниями  $\delta(\text{OH})$  СОН-связи.



**Рисунок 2** – Колебательные спектры 1% 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

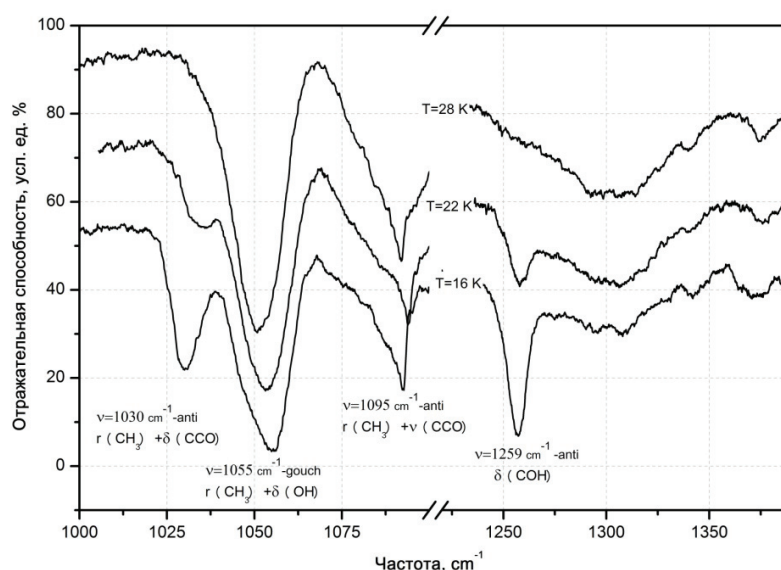
При этом данные колебания относятся к gauche-конформам этанола [17, 18]. Полоса с центром на  $\nu = 1090 \text{ cm}^{-1}$  относится к комбинации валентных колебаний  $\nu(\text{CCO})$  с вращательными колебаниями метиловой группы  $r(\text{CH}_3)$ . Она имеет два характерных пика, относящихся к димерам – anti ( $\nu = 1090 \text{ cm}^{-1}$ ) и мономерам – anti ( $\nu = 1095 \text{ cm}^{-1}$ ) [17, 19].

Правая часть рисунка 3 представлена полосой поглощения на частоте  $\nu = 1259 \text{ cm}^{-1}$ , которая соответствует деформационным колебаниям O-H – связи относительно оси молекулы C-C-O. Наличие этой полосы является указанием на присутствие в системе квази-свободных молекул этанола, или их димеров. Широкий пик в окрестностях  $\nu=1300 \text{ cm}^{-1}$  представляет заторможенные вращательные колебания метиловой и метиленовой групп молекулы этанола.

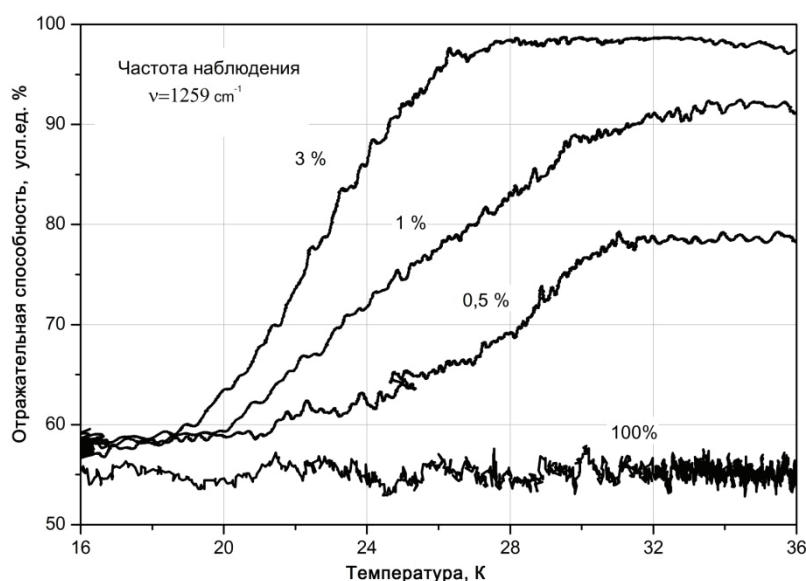
На рисунке 3 приведены результаты спектральных исследований, проведенных в тех же интервалах частот, что и на рисунке 2, но при значениях концентрации этанола в матрице азота равном 3%. Как видно из сравнения рисунков 2 и 3, наблюдается общее совпадение характерных особенностей в окрестностях указанных частот, однако динамика изменения амплитуд поглощения с повышением температуры образцов существенно различна. Очевидно, что это связано с различием в концентрациях этанола. Для более детального изучения концентрационной зависимости поведения этанола в матрице азота были проведены

соответствующие измерения, результаты которых приведены на рисунке 4. На этом рисунке представлены данные по термостимулированному изменению амплитуды поглощения на частоте  $\nu = 1259 \text{ cm}^{-1}$  молекулы этанола в матрице азота при различных концентрациях.

Идея проведения таких экспериментов заключается в следующем. Полоса поглощения на частоте  $\nu = 1259 \text{ cm}^{-1}$  молекулы этанола в матрице азота (маятниковые колебания O-H-связи) соответствует неводородосвязанному квази-свободному состоянию молекулы этанола в азоте. Всякие изменения величины амплитуды на этой частоте соответствуют изменению характера колебаний этанола в направлении большей степени связанности. Ясно, что амплитуда угловых колебаний O-H-связи относительно C-C-O-оси молекулы этанола должна резко уменьшаться при взаимодействии O-H-водорода с кислородом соседней молекулы этанола. Как видно из рисунка 4, повышение температуры матрицы, начиная с определенной температуры, приводит к значительному уменьшению, вплоть до полного исчезновения, амплитуды поглощения на частоте маятниковых колебаний. При этом для различных концентраций этанола эти изменения «стартуют» при различных температурах – чем выше концентрация этанола, тем ниже температура начала изменений состояния молекулы этанола.



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



**Рисунок 4** – Термостимулированные изменения амплитуды поглощения на частоте  $\nu = 1259 \text{ cm}^{-1}$  молекулы этанола в матрице азота при различных концентрациях.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие общие выводы.

1. Процесс конденсации слабых растворов этанола в азоте на подложку при  $T=16 \text{ K}$  сопровождается образованием нанообъектов этанола в матрице азота с характерными частотами колебаний, которые соответствуют квази-свободным состояниям молекулы этанола.

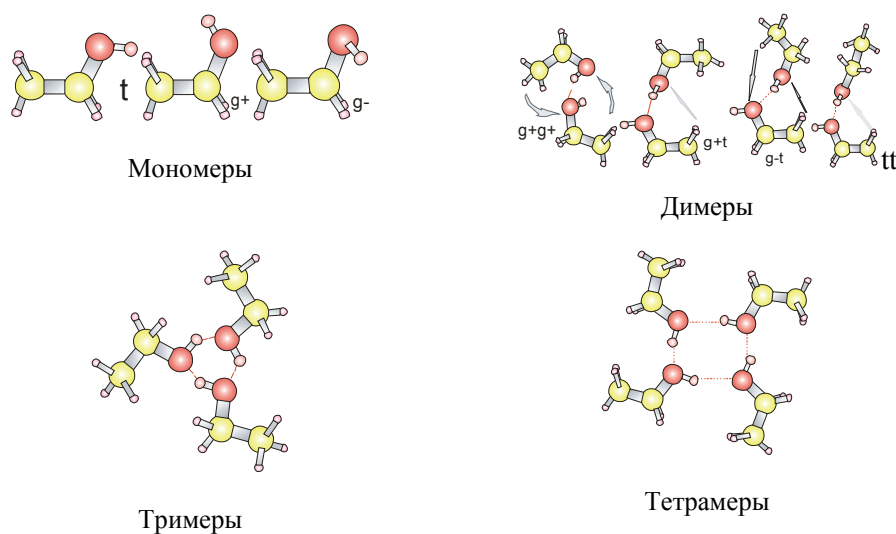
2. Медленный нагрев образца при определенной температуре (зависящей от концентрации этанола) приводит к уменьшению амплитуды квази-свободных колебаний и, соответственно, к изменению степени связанности молекул этанола в матрице азота.

3. Все анализируемые изменения состояния молекулы этанола осуществляются в интервале температур, в котором азот еще существует в виде кубического кристалла.

### Обсуждения

С формальных позиций, наличие полосы поглощения на частоте  $1259 \text{ cm}^{-1}$  означает, что в рассматриваемой системе присутствуют или димеры, или мономеры этанола [17-21]. В таком случае, изменение амплитуды поглощения на этой частоте означает наличие процесса объединения мономеров и димеров этанола в более крупные агрегаты, при этом активное участие в этом процессе принимает

взаимодействие по водородной связи. Варианты такого взаимодействия демонстрирует рисунок 5. Однако, такой подход должен объяснить следующее обстоятельство. Температура плавления азота при данных условиях приблизительно равна  $T=38 \text{ K}$ . В рассматриваемом интервале температур (16-32 К) твердый азот находится в кристаллическом состоянии с кубической решеткой. Вместе с тем мы видим, что изменения амплитуды деформационных колебаний ОН-связи этанола (а значит и образование более крупных агрегатов) начинаются задолго до приближения к температуре плавления. Причем, значения температуры, при которых начинаются заметные изменения амплитуды, зависят от концентрации этанола в матрице – чем больше концентрация, тем при более низких температурах начинается связывание молекул этанола по водородной связи. При этом по всем данным [22], решетка азота в рассматриваемом интервале температур остается жесткой и не претерпевает структурных трансформаций. Таким образом, если предположить существование мономеров и димеров этанола в матрице азота, то не понятно, каков механизм изменения характера взаимодействия димеров и мономеров этанола в решетке азота при повышении температуры матрицы, если свойства самой матрицы при этом не меняются.



**Рисунок 5** – Схематичное представление мономеров этанола и их объединение в димеры, тримеры и тетрамеры с учетом различных конформных состояний молекулы [18]

С другой стороны, если изменения колебательных спектров этанола трактовать как результат объединения мономеров и димеров в агрегаты более крупных размеров, то этот процесс должен затрагивать все типы колебаний, относящихся к вибрациям квази-свободных молекул. Однако это не согласуется с полученными нами спектральными характеристиками образцов. Как видно из рисунков 2 и 3, повышение температуры пленки приводит к резкому уменьшению амплитуды поглощения на частоте  $\nu = 1259 \text{ cm}^{-1}$ , которая соответствует деформационным колебаниям O-H-связи относительно оси молекулы C-C-O. Аналогичным образом ведет себя полоса с центром на частоте  $\nu = 1028 \text{ cm}^{-1}$ , которая не связана с колебаниями O-H-связи, а является комбинацией валентных колебаний  $\nu(\text{CCO})$  с вращательными колебаниями метиловой группы  $\nu(\text{CH}_3)$  [17-20]. Эти две полосы объединяет принадлежность к *anti* (*trans*) –конформному состоянию молекулы этанола (рисунок 6).

Вместе с тем, существует группа полос поглощения, поведение которых при нагреве матрицы существенно отличается от полос, рассмотренных выше. Особый интерес представляет пара полос с центрами на частоте  $\nu = 1055 \text{ cm}^{-1}$  и  $\nu = 1065 \text{ cm}^{-1}$  (рисунок 3), связанных с комбинацией валентных  $\nu(\text{CCO})$  и вращательных  $\nu(\text{CH}_3)$  колебаний с деформационными колебаниями  $\delta(\text{OH})$ -связи. Отметим, что эти колебания относятся к *gauche*-конформам этанола [17]. Интерес заключается

в том, что в формировании этих полос непосредственным образом участвуют деформационные колебания  $\delta(\text{OH})$ -связи, амплитуда которых «в чистом виде» на частоте  $\nu = 1259 \text{ cm}^{-1}$  резко уменьшается при повышении температуры матрицы азота. Напротив, амплитуда рассматриваемых нами колебаний в процессе нагрева не только не уменьшается, но и незначительно увеличивается, что также сопровождается незначительным уширением полос поглощения и слиянием их в одну. Это может означать, что число молекул, участвующих в данном типе колебаний, в процессе нагрева матрицы азота увеличивается.

В ходе нагрева практически также не меняется и полоса поглощения с центром на частоте  $\nu = 1095 \text{ cm}^{-1}$ . Эта полоса относится к комбинации валентных колебаний  $\nu(\text{CCO})$  с вращательными колебаниями метиловой группы  $\nu(\text{CH}_3)$  мономеров *anti*-конформов этанола [17]. В данном случае интерес представляет то обстоятельство, что к этому же типу колебаний относится и полоса с частотой  $\nu = 1028 \text{ cm}^{-1}$ , которая, как видно из рисунков 2 и 3, резко уменьшает свою амплитуду при нагреве матрицы азота.

Таким образом, совокупность полос поглощения, представленную на рисунках 2 и 3, можно разделить на две группы по отношению к реакции на нагрев матрицы – изменяющиеся кардинально или остающиеся практически неизменными. Причем, при этом игнорируется родство по типу колебаний –

один и тот же характер вибраций может вести себя по-разному при изменении температуры. В частности, амплитуда поглощения комбинации валентных колебаний  $\nu(\text{CCO})$  с вращательными колебаниями метиловой группы  $\nu(\text{CH}_3)$  не меняется на частоте  $\nu=1095 \text{ см}^{-1}$  и резко уменьшается на частоте  $\nu=1028 \text{ см}^{-1}$ . Также резко уменьшается амплитуда поглощения деформационных колебаний  $\delta(\text{OH})$ -связи на частоте  $\nu=1259 \text{ см}^{-1}$  противопоставлено поведение комбинации валентных  $\nu(\text{CCO})$  и вращательных  $\nu(\text{CH}_3)$  колебаний с теми же деформационными колебаниями  $\delta(\text{OH})$ -связи, которое демонстрирует постоянство в ходе нагрева матрицы азота. Напрашивается вывод, что рассматриваемые нами спектральные изменения в образце не связаны с взаимодействием изолированных в матрице мономеров или димеров этанола.

На наш взгляд, изложенные в данной статье противоречивые экспериментальные факты могут быть гармонизированы с учетом следующих предположений.

1. Полученные спектральные отражательные характеристики тонких пленок слабых растворов этанола в азоте являются результатом взаимодействия излучения глобара с достаточно крупными полиагрегатами молекул этанола, образовавшимися в процессе конденсации смеси азота и этанола. Это предположение является вполне разумным, учитывая значительную концентрацию этанола в газовой смеси.

2. Часть молекул этанола, формирующих полиагрегаты, могут быть не объединены по водородным связям с соседними молекулами,

образуя разорванные цепочки. Тем самым они образуют совокупность квази-свободных молекул этанола с соответствующими этим состояниям полосами поглощения. Логично предположить, что эти несвязанные квази-свободные молекулы преимущественно расположены в приповерхностной зоне кластеров.

3. Повышение температуры матрицы приводит к началу процесса межмолекулярного связывания этанола. При этом речь не идет об изменении пространственной ориентации осей молекул этанола, на что не хватает поступающей извне энергии. Но этой энергии вполне достаточно для стимулирования процессов протонного туннелирования с *anti*- на *gouch*-кислородные связи, которые соответствуют уменьшению потенциальной энергии системы.

4. Увеличение концентрации этанола в азоте (рисунок 4) приводит к увеличению размеров полиагрегатов этанола, т.е. к уменьшению доли поверхностных молекул по сравнению с молекулами, находящимися в объеме кластеров. Это обстоятельство находит свое отражение в уменьшении относительной амплитуды поглощения колебаний  $\delta(\text{OH})$ -связи. Кроме того, релаксационные процессы (т.е. *anti-gouch*-конверсия) с ростом концентрации этанола «стартуют» при все более низких температурах (рисунок 4). Это означает, что метастабильные несвязанные *anti*-конформные состояния молекул этанола становятся все более неустойчивыми. Для них возникает возрастающее число вариантов перехода в *gouch*-модификацию, что делает этот процесс возможным при все более низких температурах.

## References

- 1 Haida O., Suga H., Seki S. Calorimetric study of the glassy state XII. Prular glass-transition phenomena of ethanol // *J. Chemical Thermodynamics*. – 1977. – vol. 9. – p. 1133.
- 2 Ediger M. D., Angell C. A.. Supercooled Liquids and Glasses // *J. Phys. Chem.* -1996. – vol. 100. -p. 13200.
- 3 Ramos M. Quantitative assessment of the effects of orientational and positional disorder on glassy dynamics // *Physical Review*. – 1997. – vol. 78. – P.82.
- 4 Gonzalez M. A., Bermejo F. J., Enciso E. and Cabrillo C. Hydrogen bonding in condensed-phase alcohols: some keys to understanding their structure and dynamics // *Philosophical Magazine* -vol. 84. -p. 1599.
- 5 Ramos M.A., Shmyt'ko I., Arnautova E., Jiménez-Riobóo R., Rodriguez-Mora V., Vieira S., Capitán M. J. On the phase diagram of polymorphic ethanol: Thermodynamic and structural studies // *J. Non-Crystal Solid*. – 2006. – vol. 352. – p. 4769.
- 6 Talon C., Ramos M., Vieira S., Guello G., Bermejo F., Griado A., Senent M., Bennington S., Fischer H., Schober H. Low-temperature specific heat and glassy dynamics of a polymorphic molecular solid // *Physical Review*. – 1998. – vol. 58, 2. – p. 745.
- 7 Talon C., Ramos M., Vieira S. Low-temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of ethanol // *Physical Review*. – 2002. – vol. 66. – p.1.
- 8 Criado A., Jimenez-Ruiz M., Cabrillo C., Bermejo F. J., Fernandez-Perea R., Fischer H. E, Trouw F. R. Rotational dynamics in the plastic-crystal phase of ethanol: Relevance for understanding the dynamics during the structural glass

transition // Phys. Rev. -2000. -vol. B 61. -p.12082.

9 Drobyshev A., Atapina N., Garipogly D. IR spectrum and structure of water vapour cryocondensates // Fizika nizkikh temperatur.-1993.-vol. 19(5). -p. 567.

10 Garipogly D.N., Drobyshev A.S. O nekotorykh osobennostyakh kriokondensatsii zakisi azota // Fizika nizkikh temperatur.-1990. -vol. 16. -p. 936.

11 Drobyshev A., Aldiyarov A., Kurnosov V., Tokmoldin N. Thermally stimulated transformations in cryovacuum water ices // Low Temperature Physics. – 2007. – vol. 33. – p. 355.

12 Aldiyarov A., Aryutkina M., Drobyshev A., Kaikanov M., Kurnosov V. Investigation of dynamic glass transitions and structural transformations in cryovacuum condensates of ethanol // Low Temperature Physics. – 2009. – vol. 35. – p. 251.

13 Hirabayashi Sh. and Koichi M. T. Yamada. Infrared spectra of water clusters in krypton and xenon matrices// J. Chem. Phys. 2005. vol.122. p.244501.

14 Hirabayashi Sh., Ohno K., and Yamada K. Infrared spectra of the water-nitrogen complexes (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-(N<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(n=1-4) in argon matrices// J. Chem. Phys. 2005. vol.122. p.194506.

15 Tursi A.J. and Nixon E.R. Matrix-isolation study of the Water Dimer in Solid Nitrogen// J. Chem. Phys. 1970. vol.52. p.1521.

16 Drobyshev, A.; Aldiyarov, A. IR-spectroscopy of ethanol formed by recondensation from a nitrogen cryomatrix // LOW TEMPERATURE PHYSICS. -2011. -vol. 37(8). -p. 718.

17 Coussan S., Bouteiller Y., Perchard J.P., Zheng W.Q. Rotational Isomerism of Ethanol and Matrix Isolation Infrared Spectroscopy // The Journal of Chemical Physics. – 1998. – vol. 102. – p. 5789.

18 Larsen R., Zielke Ph., and Suhm M. Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: A combined IR and Raman isotopomer study// J. Chem. Phys. 2007. vol.126. p.194307.

19 Wasserman T., Suhm M. Ethanol monomers and dimers revisited: A Raman study of conformational preferences and argon nanocoating effects // The Journal of Chemical Physics. 2010. – vol. 114. p. 8223

20 Zielke P., Suhm M. **Concerted proton motion in hydrogen-bonded trimers: A spontaneous Raman scattering perspective** // The Journal of Chemical Physics. – 2006. – vol. 8. – p. 2826.

21 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.

22 Manzhelii V. G., Freiman Y. A.. Physics of Cryocrystals, AIP, New York -1997.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан, грант 1130/ГФ.*