

УДК 533.9.004.14

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

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

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

**Структурно-фазовые превращения криоконденсатов этанола и изменения в объемных образцах**

Одним из интересных свойств этанола является его полиморфизм, представляющий различные твердые фазы ниже точки плавления – 159 К: структурное (аморфное) стекло, полученное быстрым охлаждением сверхохлажденной жидкости ниже температуры стеклоперехода –  $T_g=97$  К; пластический кристалл, который переходит в ориентационно-неупорядоченный кристалл при охлаждении ниже  $T_g=97$  К; упорядоченный (моноклинный) кристалл. В данной работе приведены ИК-спектры различных структурно-фазовых состояний этанола при соответствующих температурных диапазонах.

**Ключевые слова:** SCL – переохлажденная жидкость, пластический кристалл, моноклинный кристалл, температура стеклования, ИК-спектр, этанол, криокристалл, лазерный интерферометр.

Д. Соколов, В. Курносов, К. Катпаева

**Этанол криоконденсаттарының құрылымды-фазалық өтулері және олардың көлемдік үлгідегі өзгерісі**

Этанолдың қызықты ерекшеліктерінің бірі полиморфизм, ол балку температурасынан 159 К төменгі жағдайындағы әртүрлі қатты фазалар: өтпелі әйнек  $T_g=97$  К температурадан төмен температурада аса салқын сұйықтықты лезде суыту арқылы алынған құрылымдық (аморфты) әйнек;  $T_g=97$  К температурадан төмендеген жағдайда бағыты реттелмеген кристалл, пластикалық кристалл; және реттелген (моноклинді) кристалл; Бұл жұмыста этанолдың әртүрлі температура аралығындағы құрылымдық-фазалық күйінің ИК жолақтары (спектрлері) көрсетілген.

**Түйін сөздер:** SCL – суытылған сұйық, пластикалық кристалл, моноклинді кристалл, шыныға айналу температурасы, ИК-спектр, этанол, криокристалл, лазерлік интерферометр.

D. Sokolov, V. Kurnosov, K. Katpaeva

**Transformations in cryovacuum condensates of ethanol comparison with bulk samples**

One of the interesting properties of ethanol is its polymorphism, representing different solid phases below the melting point of 159K: structural(аморфное) glass obtained by quenching over the cooled liquid below the glass transition temperature  $T_g=97$  K; plastic crystal, which moves to the orientationally disordered crystals upon cooling below  $T_g=97$ K; ordered (monoclinic) crystal. This paper presents the IR spectra of different structural and phase states of ethanol at the appropriate temperature ranges.

**Key words:** SCL – supercooled liquid, plastic crystal, monoclinic crystal, the glass transition temperature, the IR spectrum, ethanol, cryogenic, laser interferometer.

## Введение

Не смотря на длительное время исследований и обширную библиографию, до настоящего времени остаются не выясненными, или находящимися в стадии дискуссии, важнейшие вопросы, относящиеся к динамике стеклования и стеклопереходов [1-4]. При этом отметим, что большинство работ последних 20–30 лет посвящены изучению твердого этанола, полученного путем сверхбыстрого охлаждения из жидкой фазы (quenching). Этот факт отмечался нами ранее и послужил толчком к проведению комплексных исследований свойств тонких пленок твердого этанола, полученных в ходе криовакуумной конденсации из газовой фазы на подложках с различными температурами криосаждения [5–7]. Проведенные в этих работах ИК-спектрометрические исследования, в частности, наблюдения за термостимулированными изменениями сигнала интерферометра на фиксированной частоте характерных колебаний молекулы этанола, указывают на качественное согласие с данными структурных и термодинамических измерений [8, 9]. В данной работе продемонстрировано влияние термостимулированных структурных превращений в пленках криовакуумных конденсатов этанола на параметры характеристических внутримолекулярных колебаний. А также сравнение полученных данные с монокристаллическими образцами.

## Эксперимент и результаты

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  $T=16$  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 2,5–3,0 мкм 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, и образец медленно нагревался. При фиксированных температурах включалась система криостатирования и измерялись ИК-спектры.

На рисунке 2 и 3 изображены ИК-спектры этанола толщиной 3 мкм, осажденного при температуре  $T=16$  К и в дальнейшем отогретого до указанных температур (при этих температурах включалась система термостабилизации). На рисунке отмечены основные характеристические частоты при различных температурах, такие, как О-Н-связь –  $\nu=3105$  см<sup>-1</sup>,  $\nu=1290$  см<sup>-1</sup> – крутильные и веерные колебания;  $\nu=2890$  см<sup>-1</sup> – валентные симметричные колебания и др. Видно, что превращения в криоконденсатах этанола имеют глобальный характер, затрагивающий все степени свободы молекулы.

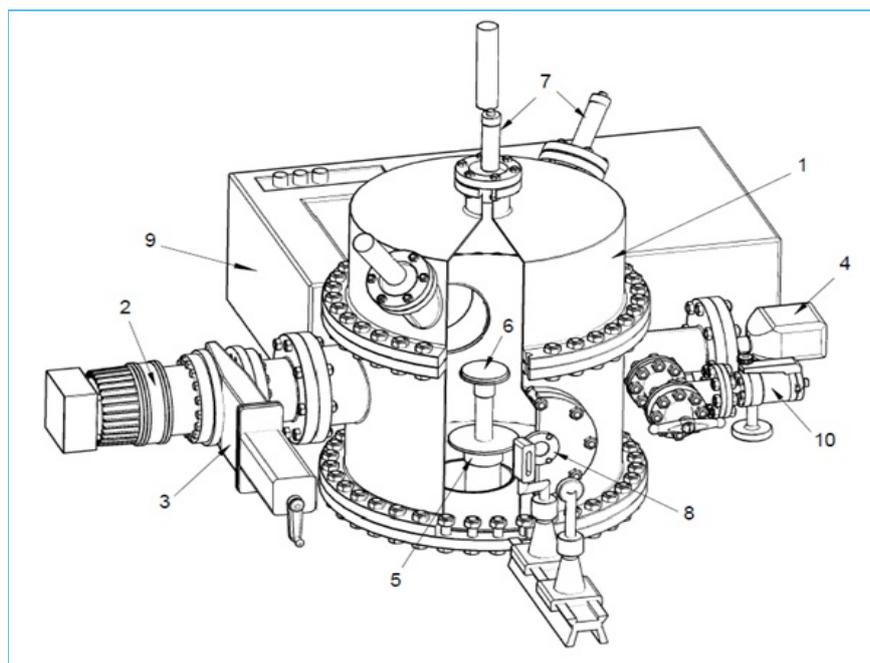
Для более точного определения значений температур трансформаций измерялись термограммы при фиксированной частоте ИК-спектрометра. Измерения проводились для различных характерных частот. Наблюдается хорошая корреляция с данными диаграммы состояния.

Измерены колебательные спектры образцов при фиксированных температурах в ходе отогрева от температуры конденсации  $T=16$  К. На основании этих данных определены изменения амплитуд поглощения на характерных частотах. Как видно из рисунков, термограммы отогрева образцов на различных характеристических частотах имеют ярко выраженные особенности в окрестностях температуры  $T=97$  К. Интересным является то обстоятельство, что в интервале температур 95–105 К наблюдается относительное постоянство амплитуды. Этот факт можно интерпретировать как существование при этих температурах некоего квазиустойчивого состояния, возможно, сверхпереохлажденной жидкой фазы этанола.

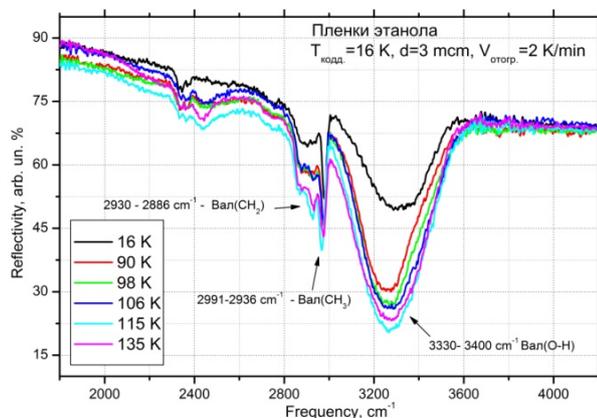
При изучении поведения образцов, конденсированных при температурах выше температуры стеклования, должно наблюдаться отсутствие стеклоперехода при отогреве при  $T=97$  К.

На рисунке 10 мы видим данные образца толщиной 3 мкм, осажденного при  $T=104$  К. Далее он охлаждался до  $T=16$  К с одновременным измерением сигнала ИК-спектрометра на фиксированной частоте. После охлаждения снималась термограмма. Как видно, стеклопереход в окрестностях  $T=97$  К отсутствует.

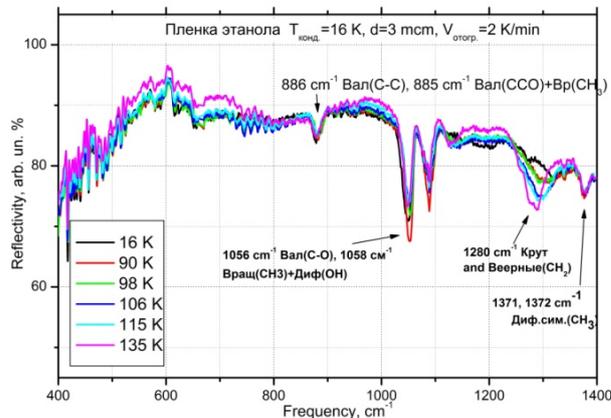
На рисунке 11 стеклопереход при  $T=97$  К отсутствует, но имеется структурный переход при  $T=120$  К. Видимо, он соответствует переходу пластический кристалл-моноклинный кристалл.



**Рисунок 1** – Схема экспериментальной установки. 1 – корпус вакуумной камеры; 2 – вакуумный насос Turbo-V-301; 3 – Шибер CFF-100; 4 – датчик давления CFF-100; 5 – микро рефрижератор Мак-Магона; 6 – подложка; 7 – лазерный интерферометр; 8 – ИК-спектрометр, 10 – система натекания



**Рисунок 2** – ИК-спектр криоконденсатов этанола при различных температурах



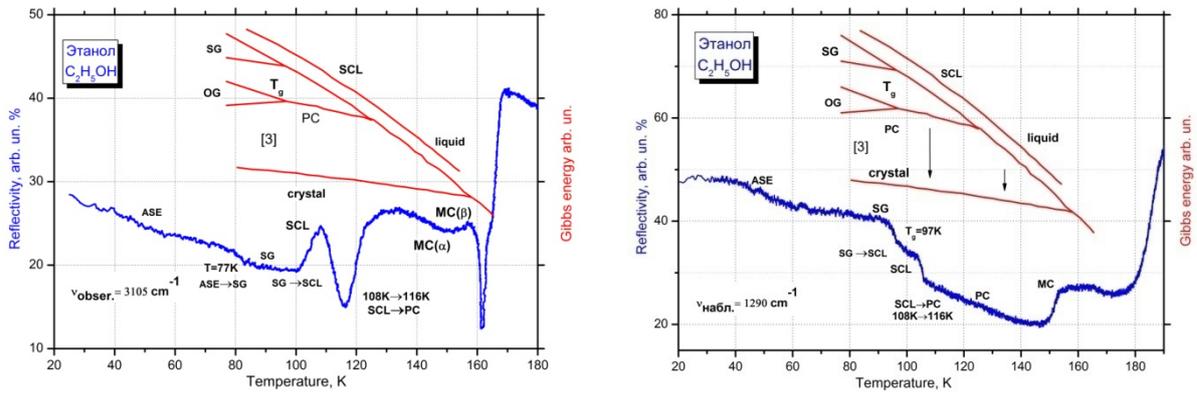
**Рисунок 3** – ИК-спектр криоконденсатов этанола при различных температурах

### Выводы

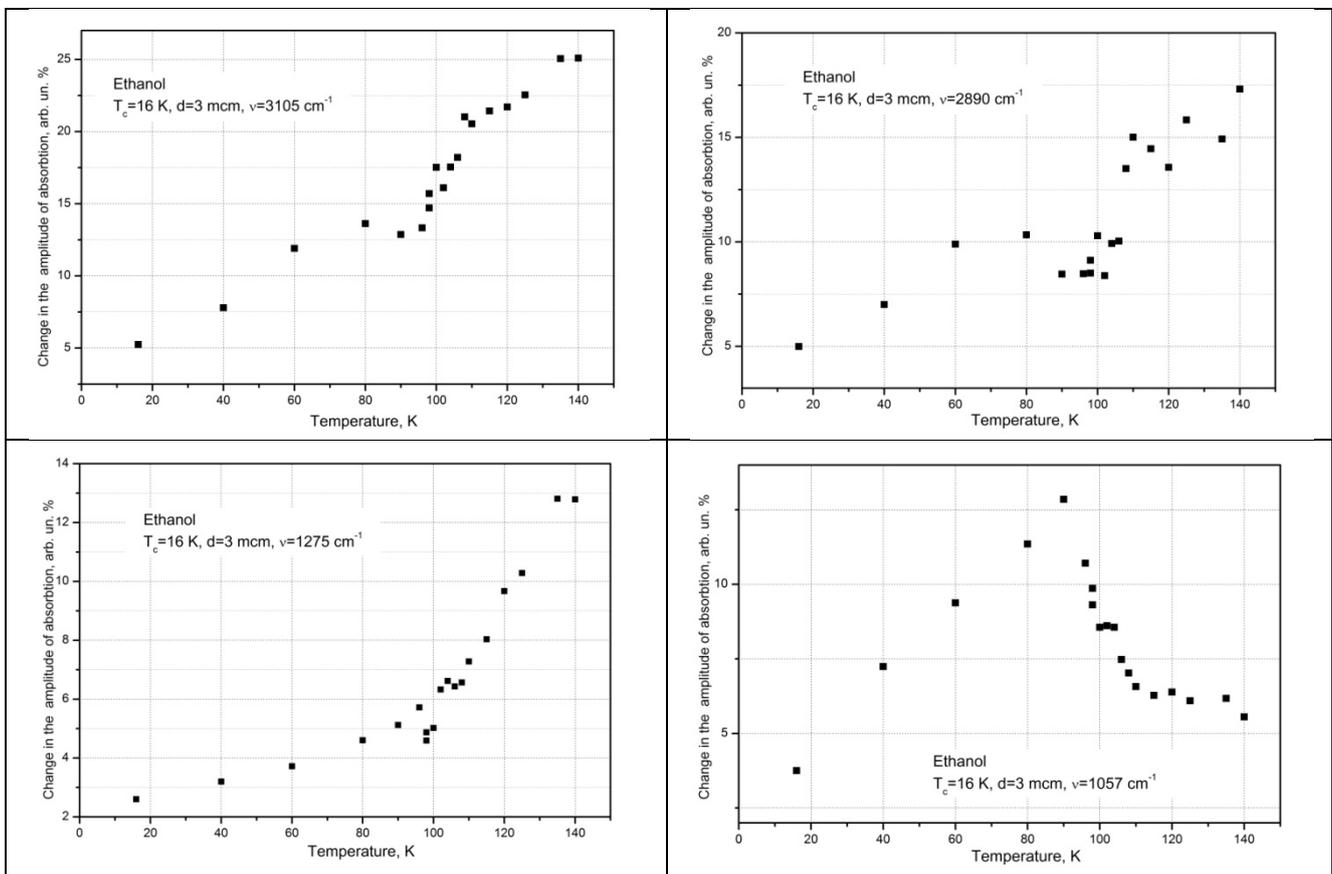
К основному выводу, который можно сделать на основании проведенных исследований, можно отнести тот факт, что поведение тонких пленок криоконденсатов этанола, полученных в ходе конденсации из газовой фазы на крио-подложке, находится в хорошем соответствии с диаграммой состояния образцов твердого этанола, полученных из жидкой фазы в ходе сверх-

быстрого охлаждения (quenching). Это дает нам основание использовать данную диаграмму в качестве верификационной основы интерпретации обсуждаемых в данной работе результатов и сделать следующие выводы:

1. Анализ термограмм, полученных на различных частотах ( $\nu=3105 \text{ cm}^{-1}$  – O-H-связь;  $\nu=1290 \text{ cm}^{-1}$  – крутильные и веерные колебания;  $\nu=2890 \text{ cm}^{-1}$  – валентные симметричные колебания), указывает



**Рисунок 4-5** – Сравнение кривых отогрева тонких пленок криоконденсатов этанола (частота  $\nu=3105\text{ cm}^{-1}$  – О-Н-связь;  $\nu=1290\text{ cm}^{-1}$  – крутильные и верные колебания и сравнение) с диаграммой состояния монолитного образца, полученного из жидкой фазы [8] (диаграмма в верхней части рисунка)



**Рисунок 6-9** – Термограммы образцов на различных характеристических частота

на их согласованное поведение, как между собой, так и с диаграммой состояния этанола. Это означает, что превращения в криоконденсатах этанола имеют глобальный характер, затрагивающий все степени свободы молекулы.

2. Нагрев аморфной пленки этанола до  $T = 97\text{ K}$  приводит к началу превращения структурного стекла (SG) в состояние сверхпереохлажденной жидкости (SCL). Охлаждение образца от температуры, не превышающей  $T = 98\text{ K}$ , при-

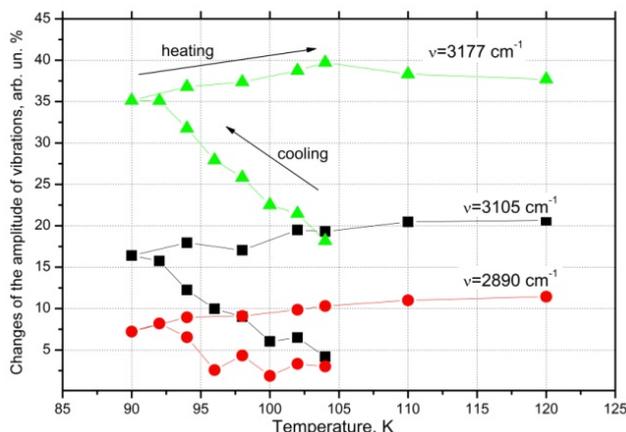


Рисунок 10 – Термограммы охлаждения-отогрев на различных частотах наблюдения

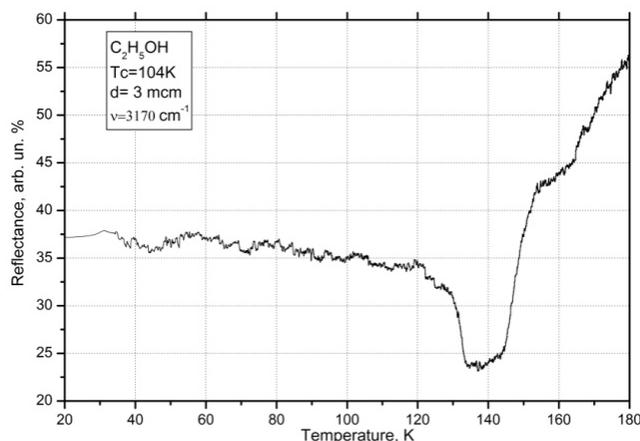


Рисунок 11 – Термограмма отогрева образца, конденсированного при  $T=104\text{ K}$  и охлажденного до  $T=16\text{ K}$

водит к реализации обратимого перехода (SCL) – (SG) - (SCL).

3. Нагрев образцов до температуры в окрестностях  $T=105\text{ K}$  приводит к образованию пластического кристалла (PC) – кубический кристалл с наличием вращательной степени свободы молекул в узлах решетки. Если образец в дальнейшем охлаждать, то пластический кристалл в резуль-

тате вымораживания вращательной подсистемы переходит в состояние ориентационного стекла (PC-OG). Этот переход в интервале температур  $16\text{--}105\text{ K}$  является обратимым, как и для классических образцов твердого этанола.

4. Получение пленки этанола в состоянии пластического кристалла можно получить при конденсации на подложку при температуре  $103\text{--}104\text{ K}$ .

#### References

- 1 Debenedetti P.G. Supercooled and glassy water // J. Physics / Condens. Matter – 2003. – Vol. 15. – P. 1670-1721.
- 2 Kohl I., Bachmann L., Hallbrucker A., Mayer E., Loerting T. A second distinct structural «state» of high-density amorphous ice at  $77\text{ K}$  and  $1\text{ bar}$  // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – Vol. 3. – P. 3210.
- 3 Johari G.P. Water's Tg-endotherm, sub-Tg peak of glasses and Tg of water // The Journal of Chemical Physics. - 2003. – Vol. 119. – P. 2935.

- 
- 4 Yue Y., Angell C.A. Clarifying the glass-transition behaviour of water by comparison with hyperquenched inorganic glasses // *Nature*. – 2004. – Vol. 427. – P. 717.
- 5 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.
- 6 Drobyshev A., Aldiyarov A., Kurnosov V. Thermal desorption and IR spectrometric investigation of polyamorphic and polymorphic transformations in cryovacuum condensates of water // *Low Temperature Physics*. – 2007. – Vol. 33. – P. 472.
- 7 Drobyshev A., Aldiyarov A., Kurnosov V. and all. IR spectroscopy of ethanol in nitrogen cryomatrices with different concentration ratios // *Fiz. Nizk. Temp.* - 2011. -Vol. 37.– P. 659.
- 8 Ramos M. Quantitative assessment of the effects of orientational and positional disorder on glassy dynamics // *Physical Review*. – 1997. – Vol. 78. – P.82.
- 9 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.