

ӘОЖ 539.2

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

Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

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

### Шыныға өту температурасы маңындағы этанолдың криовакуумды конденсаттарының түр өзгерісі

Суытылатын металл төсетекке газ күйінен әртүрлі температуралар мен қысымдарда конденсациялау барысында түзілетін этанолдың криовакуумдық конденсаттарының жұқа үлдірлеріне ИК-спектрометрлік және термодесорбциялық зерттеулер жүргізілді. Зерттеудің негізгі мақсаты – этанолдың криоконденсаттарының жұқа үлдірлеріндегі шыныға өту температурасы маңындағы динамикалық релаксациялық процестерді және кеңістіктік-ретсіз күйден реттелген күйге көшулерін зерттеу. Конденсация температурасы  $T = 16$  К-де түзілген этанолдың криоконденсаттарының үлдірлері аморфты күйде (ASE) болатындығы анықталды. Үлгілердің температурасын арттыру нәтижесінде,  $T = 80$  К мәнінде, ASE құрылымды шыныға түрленеді. Әрі қарай  $T = 97$  К дейін қыздыру барысында құрылымдық шыны асқын суытылған сұйыққа айналады және  $T = 105$  К температурада пластикалық кристалл түзейді.

**Түйін сөздер:** асқын суытылған сұйық, пластикалық кристалл, моноклинді кристалл, шыныға өту температурасы, ИК-спектр, криокристалл, лазерлік интерферометр.

А. Алдияров, С. Қадылбек, С. Жумабаева

#### Преобразование криовакуумных конденсатов этанола вблизи температуры стеклования

Проведены ИК-спектрометрические и термодесорбционные исследования тонких пленок криовакуумных конденсатов этанола, образующихся в процессе конденсации газа на охлаждаемой металлической подложке при различных температурах и давлениях. Основной целью явилось изучение динамических релаксационных процессов в окрестностях температуры стеклования и переходов от ориентационно-разупорядоченных к упорядоченным состояниям в тонких пленках криоконденсатов этанола.

Обнаружено, что пленки криоконденсатов этанола, образованные при температуре конденсации  $T = 16$  К, находятся в аморфном состоянии (ASE). **Повышение температуры образцов приводит при  $T = 80$  К к трансформации ASE в структурное стекло (SG).** Дальнейший нагрев до  $T = 97$  К сопровождается превращением структурного стекла (SG) в сверхпереохлажденную жидкость (SCL), и далее, при  $T = 105$  К к образованию пластического кристалла (PC).

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

A. Aldiyarov, S. Kadylbek, S. Zhumabayeva

#### Transformation of cryovacuum condensates of ethanol near the glass transition temperature

Infrared spectrometry and thermodesorption experiments with thin films of ethanol cryovacuum condensates formed during condensation of the gas at different pressures and temperatures on a cooled metal substrate. The main purpose was to study the dynamical relaxation processes in the vicinity of the glass transition temperature and the transition from orientationally disordered to ordered states in thin films of ethanol cryocondensates. It was found that the films of ethanol cryocondensates formed during the condensation at the  $T = 16$  K were in an amorphous state (ASE). An increase in the sample temperature leads at  $T = 80$  K to a transformation of the ASE into a structural glass. Further heating to  $T = 97$  K was accompanied by a transformation of the structural glass into a supercooled liquid, and then, at  $T = 105$  K to a plastic crystal.

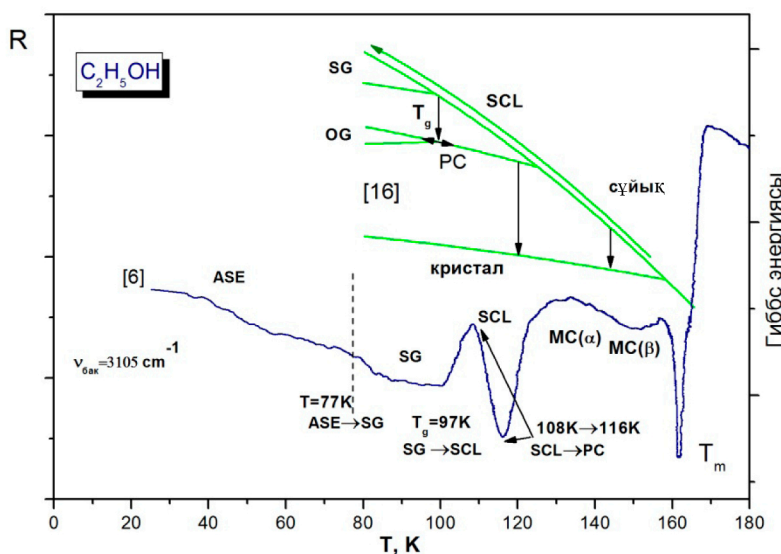
**Key words:** supercooled liquid, plastic crystal, mono-clinic crystal, glass transition temperature, IR spectrum, cryocrystal, laser interferometer.

**Кіріспе**

Қатты дене физикасының шешілмеген аса қызық іргелі мәселелерінің бірі шыны теориясын жасау және шыныға өту процестері екені рас. Оның шешімін табу эвристикалық және өнеркәсіптік жетістіктерге жетелейтін интеллектуалды өрлеуді білдіреді [1]. Осы тұрғыда зерттеулердің өзекті нысандары ретінде асқын суытылған сұйықтардың төменгі температуралы түрлері мен оларға сәйкес келетін шыны тәрізді күйлерді айтуға болады. Қарқынды зерттеліп жүрген шыныға өтуге бейім заттардың ішінде сутекті байланысқан жүйелер ерекше орынды иеленеді. Нақты айтсақ, су және этанол. Көптен бергі зерттеулер және ауқымды әдеби баспаларына қарамастан қазіргі таңға дейін шынылану мен шыныға өту динамикасына қатысты маңызды сауалдарының шешімі табылмай отыр немесе әлі де болса талқылау сатысында тұрақтап қалған [2-5]. Осы кезде соңғы 20-30 жылдарда жазылған жұмыстардың көпшілігі сұйық фазадан асқын жылдам суыту арқылы алынған (quenching) қатты этанолға арналған. Осы фактіні біз бұрынырақ басқа баспаларда айтқан болатынбыз, солар газ фазасынан үлдірлерге түрлі криотұндыру температураларында криовакуумды конденсациялау негізінде қол жеткізілген қатты этанолдың жұқа үлдірлерін кешенді зерттеуге қозғаушы күш болды [6-8]. Осы жұмыстардағы жүргізілген ИҚ-спектрометрлік зерттеулер, оның ішінде этанол

молекуласының сипаттамалы тербелістеріндегі тұрақты бір жиілігіндегі интерферометр сигналының термоүдетілген өзгерістерін бақылау құрылымдық және термодинамикалық өлшеу нәтижелерімен сапалы үйлесетіндігіне нұсқайды [9,10]. 1-суреттен көрініп тұрғанындай,  $\nu = 3105 \text{ cm}^{-1}$  [11,12] (төменгі қисық) қыздыру жиілігінде тіркелетін интерферометр сигналының сипаттық өзгерістері монолитті үлгідегі құрылымдық ауысулардың температура интервалдарымен жақсы сәйкес келеді (суреттің жоғарғы бөлігіндегі диаграмма). Үлгі қалыңдығы  $d = 4 \text{ мкм}$  құрайтын этанолдың газ фазасынан  $T = 16 \text{ K}$  температурасында конденсацияланған үлдір болып табылады. Конденсация қысымы  $P = 4 \times 10^{-5} \text{ Торр}$  құрайды. Қыздыру процесіндегі бақылау жиілігі  $\nu = 3105 \text{ cm}^{-1}$ . Интерферометр сигналының этанолдың күй диаграммасымен бақыланатын корреляциясы алынған ИҚ-спектрометрлік мәліметтерді бейнелеу барысында оларды суретте келтірілген диаграммамен салыстыруға мүмкіндік береді.

1-суретте келтірілген этанолдың күй диаграммасы оның ерекше бір қасиеттерін сипаттайды. Оның мәні мынада:  $T = 97 \text{ K}$  температура маңайында қатты этанолдың бірнеше күйлері мен олардың арасында табиғаты алуан түрлі ауысулар байқалады екен. Суретте келесі белгілеулер қабылданған: SG – шыны; SCL – асқын суытылған сұйықтық; OG – бағытталған шыны; ASE – аморфты қатты этанол; PC –



**1-сурет** – Этанол криоконденсатының жұқа үлдірлерін қыздыру қисығын [11,12] сұйық фазадан алынған монолитті үлгінің [9] күй диаграммасымен салыстыру (суреттің жоғарғы бөлігіндегі диаграмма)

пластикалық кристалл;  $MC(\alpha)$  – моноклинді кристалл ( $\alpha$ -фазасы);  $MC(\beta)$  – моноклинді кристалл ( $\beta$ -фаза);  $T_g$  – шыныға өту температурасы;  $T_m$  – балқу температурасы.

Этанолдың криоконденсаттарына арналған құрылымдық және термодинамикалық зерттеулерден алынған мәліметтерге сәйкес [9, 10, 13-16] төмендегідей күйлері мен ауысуларын болжауға болады.

1. Аморфты қатты этанол (ASE). ASE этанолды газ фазадан үлдірге 80 К-нен төмен температураларда конденсациялау нәтижесінде түзіледі. Біздің тәжірибелерімізде конденсация температурасы  $T_c = 16$  К-ді құрайды.

2. Үлгіні  $T = 80$  К температура маңында қыздыру барысында біз [11,12] аморфты этанол ASE сұйық этанолды асқын жылдам суыту кезінде түзілетін құрылымдық күйге сәйкес келетін құрылымды шыны күйге (SG) ауысады деп болжаймыз.

3.  $T_g = 97$  К шынылану температурасының маңында этанолдың шыны тәрізді күйінің динамикалық релаксациялық ауысуы орын алады (SG-SCL). Ескерте кетейік – бұл ауысулар бірінші текті фазалық ауысуларға жатпайды, себебі шыны күй мен аса суытылған сұйық күйлердің құрылымдары бірдей.

4. SCL температурасын 105-110 К мәніне дейін арттыру пластикалық кристалдың (PC) – трансляциялық және айналмалы еркіндік дәрежелері бар кубты торға ие метастабильді құрылымдық күйдің түзілуіне әкеледі. Аталған ауысу қайтымсыз және сұйық-кристалл деп аталатын бірінші текті фазалық ауысудың классикалық мысалы болып табылады.

5. Пластикалық кристалл температураны әрі қарай 120-130 К-ге арттырған кезде этанолдың негізгі кристалдық күйіне – моноклинді кристалға өзгереді.

6. Температурасы 105-110 К кездегі пластикалық кристалл PC, суыту барысында  $T = 97$  К-де PC-тен басқаша, айналмалы еркіндік дәрежелері жоқ бағытталған шыныға (OG) айналады. Бұл ауысу қайтымды екенін ескере кетейік.

Келтірілген деректердің есебінен этанолдың криовакуумдық конденсаттарының қасиеттері  $T_g$  маңдарында қалай өзгереді деген орынды сұрақ туады. Криоконденсаттардың жұқа үлдірлері, сұйық фазадан жоғары жылдамдықпен суы-

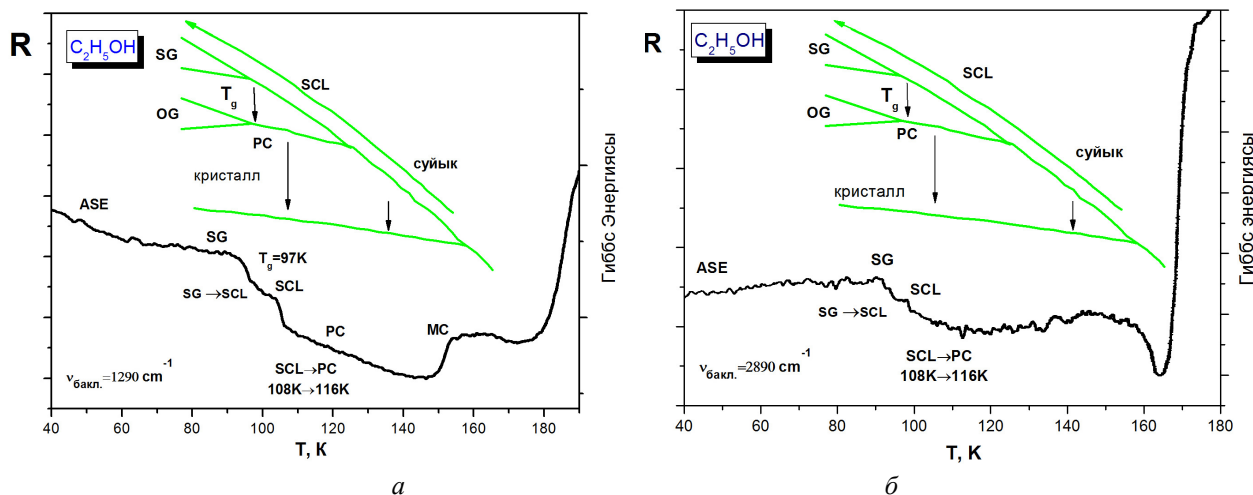
ту (quenching) барысында алынған үлгілерге қандай дәрежеде сәйкес келеді? Осы бағытта жүргізілген зерттеулердің кейбір нәтижелері осы мақалада келтірілген.

### Тәжірибелер мен нәтижелер

Мақалада суытылатын металл төсетекке түрлі температуралар мен қысымдардағы газды күйінен конденсациялау барысында түзілетін этанолдың криовакуумды конденсаттарының жұқа үлдірлеріне жүргізілген ИҚ-спектрометрлік және термодесорбциялық зерттеу нәтижелері келтірілген. Конденсация температурасы  $T = 16$  К-ге тең болды. Криотұндыру барысындағы газ фазасының қысымы  $P = 4,5 \times 10^{-5}$ -нен  $8 \times 10^{-6}$  Торр.-ға дейін өзгеріп отырды. Үлдірлердің қалыңдықтары  $1,0 \div 4,0$  мкм аралығында болды. Өлшеулердің спектрлік диапазоны  $400 \div 4200$  см<sup>-1</sup>.

Зерттеулер [6-8] жұмыстарда сипатталған әдістемелер бойынша тәжірибелік құрылымға жүзеге асырылды. Осыған қатысты нәтижелерді алудың негізгі әдістерін ғана атап кетейік: этанолдың криовакуумды конденсаттарының жұқа үлдірлерінің конденсация жылдамдығын, қалыңдығы мен сыну коэффициенттерін өлшеудің лазерлік-интерферометрлік әдісі; этанол үлгілеріндегі өзгеріс процестерін талдаудың ИҚ-спектрометрлік әдісі; қатты этанолдағы өзгеріс параметрлерін анықтаудың термодесорбциялық әдісі. Тәжірибелерде зерттелген этанолдың тазалығы 99,99% тең.

Тәжірибені жүргізу тәртібі мынадай болды. Вакуумды камераны (диаметрі 420 мм және биіктігі 400 мм) Turbo-V 301 турбомолекулалық сорғының көмегімен  $1,0 \times 10^{-8}$  Торрға дейін сорып алынды. Диаметрі 40 мм Гиффорд-Мак-Магон микрокриогенді жүйесінің екінші сатысына бекітілген айналы төсетек  $T = 16$  К дейін суытылды. Түтікше арқылы вакуумдық камераға конденсация қысымы  $P = 5 \times 10^{-5}$  Торр дейін этанол буы жіберілді. Үлдірдің қажетті қалыңдығына жеткенде газдың берілуі тоқтатылып, үлгінің шағылуының ИҚ спектрі өлшенді. Әрі қарай спектрометрге этанол молекуласының сипаттамалы тербелістері интервалындағы мәндерге сәйкес келетін тұрақты бір жиілікті тағайындап, үлгіні қыздырумен қоса бақылау жиілігіндегі спектрометрдің сигналы өлшеніп отырды. Үлгілерді қыздыру жылдамдығы 0,05 К/с тең болды.



**2-сурет** – Этанол үлдірінің температурасын арттыру барысындағы  $\nu = 1290 \text{ см}^{-1}$  (а) және  $\nu = 2890 \text{ см}^{-1}$  (б) бақылау жиілігіндегі ИҚ спектрометрдің сигналының өзгерісі.  $T_c = 16 \text{ K}$ ,  $d = 1,5 \text{ мкм}$ , конденсация қысымы  $P = 5 \times 10^{-5} \text{ Торр}$ .

Біздің тәжірибелердің көпшілігінде спектрометр  $\nu = 3105 \text{ см}^{-1}$  жиілікте орналастырылды, бұл этанол молекуласының О-Н байланысының жұтылу жолағының жарты еніне сәйкес келеді. Бұл жиілік сутектік байланысқан криовакуумды конденсаттардың құрылымдық ауысуларына аса сезімтал, оның ішінде су мен этанол. Дегенмен де, біз этанол молекуласының түрлі тербелістеріне сәйкес келетін өзге де жиіліктерде өлшеулер жүргіздік. Осы мәліметтер 2-суретте этанолдың күй диаграммасымен салыстыру арқылы келтірілген. 2(а)-суретте  $1290 \text{ см}^{-1}$  жиілігіндегі этанолдың криоконденсатының үлдірін қыздыру термограммасы келтірілген.  $1290 \text{ см}^{-1}$  жиілігіндегі жолақ этанол молекуласының  $\text{CH}_2$  тобының айналмалы және веерлік тербелістеріне сәйкес келеді. 2(б)-суретте  $2890 \text{ см}^{-1}$  жиілігіндегі сигнал интенсивтілігінің өзгерісі келтірілген. Осы жиіліктегі жолақ  $\text{CH}_2$  валентті симметриялы тербелістеріне сәйкес келеді. Суреттерден көрініп тұрғанындай, қарастырылған үш бірдей бақылау жиіліктерінің температураға тәуелділігінің жалпы сипаты өзара сәйкес және монолитті этанолдың күй диаграммасымен жақсы сәйкес келеді.

Келтірілген нәтижелер негізінде этанол молекуласының сипаттамалы тербеліс жиіліктерінің өзгерістері қатты этанолдың түлену диаграммасымен сәйкес келеді деген тұжырым жасауға болады. Яғни, үлгіні қыздыру барысында өтетін құрылымдық өзгерістер эта-

нол молекуласының ішкі және молекула аралық негізгі тербелістеріне әсер етеді.

Осы зерттеулердің басты шарты – шынылану температурасының маңындағы этанолдың криоконденсаттарының термоүдетілген ауысуларын зерттеу. Осы тұрғыда  $T_g$  маңындағы үлгінің жоғарыда айтылған ерекшеліктерін ескеруге тура келеді. Сәйкесінше, қатты этанолдың қандай да бір күйіне жете отырып, қыздырудың шекті температурасын мейлінше дәл фиксациялап отыру керек. Төменде келтірілген мәліметтерде барлық тәжірибелер үшін – конденсация температурасы  $T = 16 \text{ K}$ , үлгілердің қалыңдығы  $d = 3,7 \text{ мкм}$ , бақылау жиілігі  $\nu = 3105 \text{ см}^{-1}$ , конденсация қысымы  $5 \times 10^{-5} \text{ Торр}$  – ортақ болып табылады.

3-суретте үлгінің түзілуі мен өзгеру сатыларына сәйкес келетін интерферометр сигналының температураға тәуелділіктері келтірілген. Тәжірибенің мақсаты – Glass-SCL-Glass ауысуының қайтымдылығын анықтау;  $T = 80 \text{ K}$  маңында ASE-Glass ауысуының болатындығын дәлелдеу.

Сонымен,  $T = 16 \text{ K}$  мәнінде этанол криоконденсаты газ фазасынан үлдірге конденсацияланды. Конденсациядан кейін ИҚ спектрометрдің бақылау жиілігі  $\nu = 3105 \text{ см}^{-1}$  қойылды.

1-2 бақылау интервалы. Үлгіні  $0,05 \text{ K/c}$  жылдамдықпен  $T = 98 \text{ K}$  дейін қыздыру. Қыздыру процесінде ИҚ спектрометрдің сигналы бақылау

жиілігінде өлшенді. Шыны-SCL ауысу температурасына жеткен уақытта қыздыру тоқтатылды.

Осы сатыны талдау нәтижесінде 80-90 К температура интервалында аморфты қатты этанол (ASE) құрылымдық шыны күйіне (SG) ауысады – деп жорамалдауға болады. Мұнан өзге, 95-98 К температуралар интервалында құрылымдық шыны асқын суытылған сұйық күйге (SG-SCL) ауысуы тиіс.

2-3 бақылау интервалы. SCL күйдегі үлгі  $T = 98$  К-нен  $16$  К дейін  $0,1$  К/с жылдамдықпен суытылды. Интерферометр сигналының баяу түсуі О-Н байланысының жұту жолағының төменгі жиіліктер облысына ығысқандығын білдіреді, бұл SCL-этанолдың SG құрылымдық шыны күйіне өту процесімен байланысты болуы мүмкін.

3-4 бақылау интервалы. Құрылымдық шыныны SG  $T = 16$  К-нен  $T = 160$  К балқу температурасына дейін үзіліссіз этанол үлдірінің өзгеріс температураларының сипаттамалы мәндеріне қарамастан қыздыру. Көрініп тұрғанындай,  $16-98$  К температура интервалында суыту мен қыздыруға (2-3 және 3-2) сәйкес келетін интерферометр сигналының температуралық тәуелділігі сәйкес келеді. Бұл SCL→SG→SCL ауысуының қайтымдылығына байланысты.

Спектрометр сигналының  $T = 103$  К мәніндегі күрт өзгерісі асқын суытылған сұйықтықтың пластикалық кристалл күйіне ауысуна сәйкес келеді. Өз кезегінде,  $105-120$  К-гі сигналдың баяу өзгерісі қатты этанолдың күй диаграммасымен сәйкес келетін пластикалық кристаллдың моноклинді кристалл күйіне ауысатындығын білдіреді.

4-суретте  $T = 105$  К максимал қыздыру температурасындағы интерферометр сигналының бақылау жиілігіндегі температуралық тәуелділіктері келтірілген. Осы температура SCL-ден пластикалық кристалдың түзілуіне сәйкес келеді, бұл интерферометр сигналының күрт түсуімен қоса жүреді. Біздің ертеректе айтып өткендей [6], бұл этанол үлдірінің пластикалық кристалдан тұратын кездегі жұтылу жолағының айтарлықтай кеңеюіне және қабықша-үлдір бетінің шағылдырушы қабілетінің кемуіне сәйкес келеді. Осы фактілер спектрометр сигналының берілген бақылау жиілігіндегі өзгерісін сипаттайды.

Қалыңдығы  $d = 3,7$  мкм этанолдың криоконденсатының үлдірі газ фазасынан  $T = 16$  К-де конденсацияланды. Конденсациядан кейін

ИҚ спектр өлшенді және ИҚ спектрометрдің бақылау жиілігі  $\nu = 3105$  см<sup>-1</sup> қойылды, бұл О-Н байланысы жұту жолағының амплитудасының жартылай еніне сәйкес келеді.

1-2 бақылау интервалы.  $0,05$  К/с жылдамдықпен үлгіні  $T = 105$  К дейін қыздыру. PC күйінің температурасына сәйкес келетін  $T = 105$  К мәніне жеткенде қыздыру тоқтатылады. Интерферометр сигналының азғантай өсуі пластикалық кристалдың моноклинді кристалға өту процесінің басталуына сәйкес келеді. Осы процесс үлгіні қатыру кезінде тежеліп қалды.

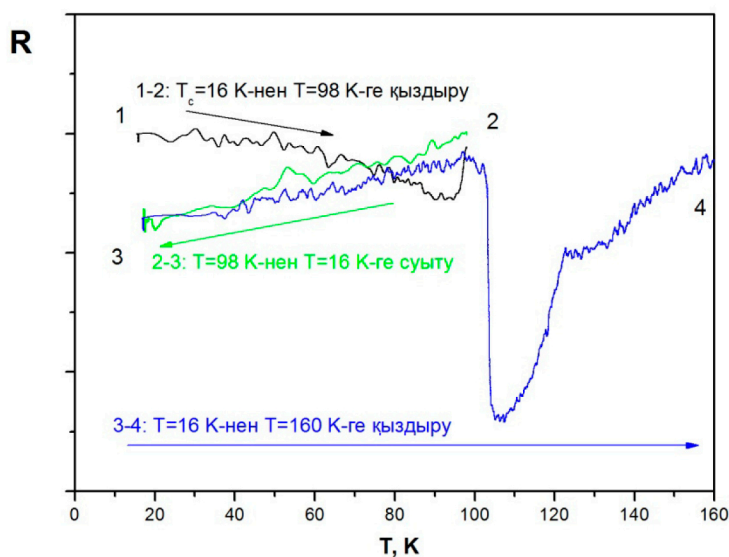
1-2 интервалдағы интерферометр сигналының температураға тәуелділігін талдау мынандай қорытындыға алып келді.  $80-90$  К температуралар интервалында ASE SG күйге өтеді.  $95-98$  К температура интервалында SG-SCL ауысуы, ал  $T = 98$  К мәнінде спектрометр сигналының күрт өзгерісі байқалады, соңғысы асқын тұтқыр сұйық-пластикалық кристалл (SCL-PC) ауысуына сәйкес келеді.

2-3 бақылау интервалы. PC күйіндегі үлгіні  $T = 16$  К дейін  $0,1$  К/с жылдамдықпен суыту. Монолитті үлгінің күй диаграммасына сәйкес  $T = 97$  К мәнінде PC-OG ауысуы жүзеге асуы тиіс. Осы процеспен қоса кубтық тордағы этанол молекулаларының айналмалы еркіндік дәрежелерінің «қатуы» жүреді. Бұл бақыланатын жиіліктерге әсер етпеуі керек.

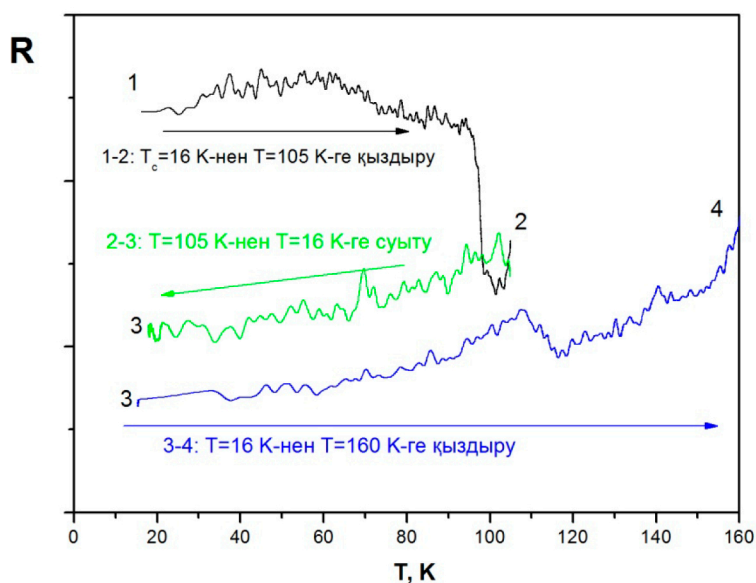
3-4 бақылау интервалы. Бағытталған шыныны OG  $T = 16$  К-нен  $160$  К балқу температурасына дейін қыздыру. 2-3 және 3-4 термограммаларының бір-біріне қосылуының нәтижесінде көруге қолайлы болуы үшін 3-4 термограмма 2-3 қатысты  $0,2$  шартты бірлікке ығысқан.

$16-105$  К интервалындағы суыту және қыздыру термограммалары өзара сәйкес келеді. Осылайша, PC→OG→PC ауысуының қайтымдылығына көз жеткіземіз.  $110$  К температурадағы спектрометр сигналының күрт өзгерісі PC күйден моноклинді кристалл күйге көшуін білдіреді.

Қатты этанолда шынылану температурасының маңында қатты этанолда өтетін процестердің динамикалық сипатын ескерсек, үлгілердің қасиеттерінің фиксацияланған температурадағы ұстау уақытына айтарлықтай тәуелді болатындығын болжауға болады. Осы тектес тәжірибелердің нәтижелері 5 және 6-суретте келтірілген.



**3-сурет** – ИҚ-спектрометр сигналының температураға тәуелділігі. Конденсация температурасы  $T = 16$  К. Конденсация қысымы  $P = 4 \times 10^{-5}$  Торр. Қалыңдығы  $d = 3,7$  мкм. Бақылау жиілігі  $\nu = 3105$  см<sup>-1</sup>. Қыздыру температурасының шегі  $T = 98$  К

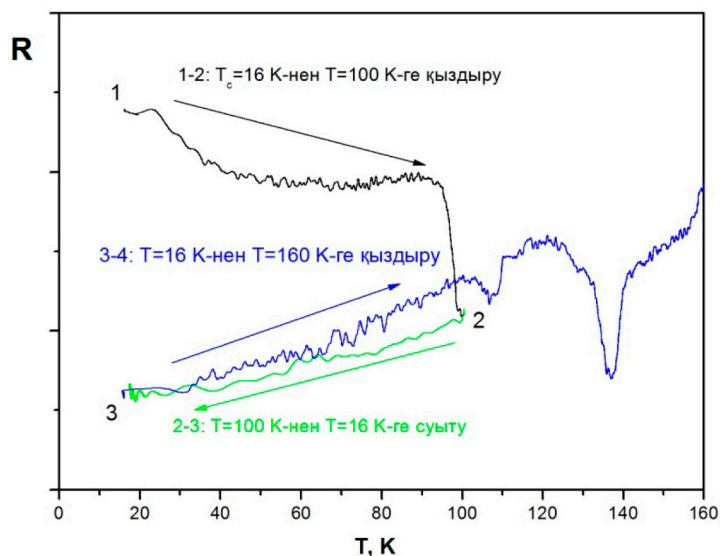


**4-сурет** – ИҚ-спектрометрдің температураға тәуелділігі. Конденсация температурасы  $T = 16$  К. Конденсация қысымы  $P = 4 \times 10^{-5}$  Торр. үлдірдің қалыңдығы  $d = 3,7$  мкм. Бақылау жиілігі  $\nu = 3105$  см<sup>-1</sup>. Қыздырудың шекті температурасы  $T = 105$  К

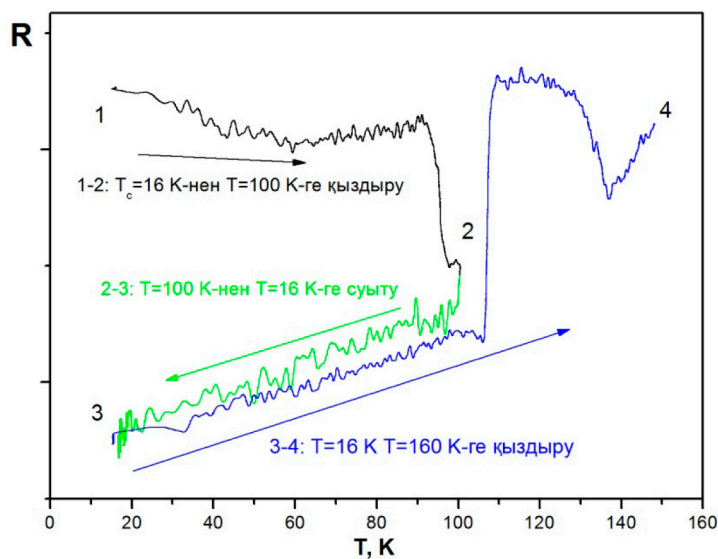
Түрлі термиялық қасиеттерге ие екі үлгі үшін интерферометр сигналының температуралық тәуелділіктері келтірілген. Үлгілердің біреуі (5-сурет)  $T = 16$  К-нен  $T = 100$  К температураға дейін қыздыру кезінде тез суытылды, ал екіншісі (6-сурет)  $T = 100$  К мәнінде 25 минут ұстап тұрып, осыдан кейін суыту процесі басталды. Екі суреттің қажетті ерекшеліктерін ескере отырып сипаттамаларын талқылайық.

Біріншіден,  $T = 16$  К мәнінде үлгіні конденсациялау. Бақылау интервалы 1-2. Сонан соң  $T = 100$  К температураға дейін қыздыру.

Екіншіден, 5-суретте – қыздырылмастан суыту бірден басталады. 6-суретте –  $T = 100$  К мәнінде 25 минут бойы ұстап тұру. Бақылау интервалы 2-3. Сонан соң  $T = 16$  К дейін суыту. Бақылау интервалы 3-4. Онан кейін  $T = 160$  К дейін қыздыру.



**5-сурет** – ИҚ-спектрометрдің сигналының температуралық тәуелділігі. Конденсация температурасы  $T = 16$  К. Конденсация қысымы  $P = 7 \times 10^{-5}$  Торр. Үлгінің қалыңдығы  $d = 3,25$  мкм. Бақылау жиілігі  $\nu = 3105$  см<sup>-1</sup>. Қыздыру температурасы  $T = 100$  К



**6-сурет** – ИҚ-спектрометр сигналының температураға тәуелділігі. Конденсация температурасы  $T = 16$  К. Конденсация қысымы  $P = 7 \times 10^{-5}$  Торр. Қабықшаның қалыңдығы  $d = 3,25$  мкм. Бақылау жиілігі  $\nu = 3105$  см<sup>-1</sup>. Қыздыру температурасы  $T = 100$  К.  $T = 100$  К температурадағы ұстау уақыты  $t = 25$  мин

5 және 6-суреттерді салыстырудан екі суреттегі 1-2 қыздыру қисықтарының жалпы сипаты ұқсас, бұл тәжірибелердің жақсы қайталанатындылығын білдіреді.

Қыздыру кезінде (6-сурет) интерферометрдің сигналы біраз өзгеріске ұшырайды (6-суреттегі 2 қисық біраз төменге ығысты). Бұл тұрақталған 100 К температурадағы релаксациялық процестердің қарқынды өтетіндігін білді-

реді. Осылайша, асқын суытылған сұйықтың пластикалық кристалға ауысу процесі (SCL-PC) күрт емес, олар уақыт бойынша айтарлықтай созылған. 5 және 6-суреттерде келтірілген зерттеулер SCL мен PC арасындағы түрлі концентрациялық қатынастарға ие үлгілерге де сәйкес келуі мүмкін.

2-3 суыту және  $T = 100$  К дейін 3-4 қыздыру қисықтарының сәйкес келуі осы процестердің

қайтымдылығын дәлелдейді, осы тұста қыздыру соңында олардың әртүрлі үлгілерге айналуы мүмкін екендігін ескеру керек.  $T = 100$  К-нен булану температурасына дейін қыздыру барысында интерферометр сигналының температураға тәуелділігі, олардың амплитудаларының айтарлықтай айырмашылығы болса да, процестердің ұқсастығын сипаттайды. 5-суреттегі 110 К температура маңында интерферометр сигналының баяу және аз ғана өзгерісі және 6-суреттегі осы температурадағы аталған сигналдың күрт артуы – бұл пластикалық кристалдың түрлі концентрациялық қатынастарға ие моноклинді кристалл үлгілеріне ауысу процесі (SCL+PC). 130-140 К интервалындағы сигналдың айтарлықтай түсуі, біздің пікірімізше, моноклинді кристалдағы өзгерістерді білдіреді. Бұл қатты этанолдың монолитті үлгілері үшін ертеректе айтылып кеткен болатын [16].

#### Қорытынды

Жүргізілген зерттеулердің негізгі қорытындысы – газ фазасынан төсетекке конденсациялау арқылы алынған этанол криоконденсаттарының жұқа үлдірлерінің қасиеттері сұйық фазадан асқын жылдам суыту арқылы (quenching) алынған қатты этанол үлгілерінің күй диаграммасымен жақсы үйлесетіндігі. Осы жайт бізге аталған диаграмманы осы жұмыста талқыланған нәтижелермен салыстыру негізінде және келесі қорытындыларды жасау үшін қолдануға мүмкіндік берді.

1. Газ қысымы  $P = 1,0 \times 10^{-3}$  Па конденсация температурасы 16 К-де газ фазасынан түзілген этанолдың криовакуумды конденсаттарының үлдірлері аморфты күйде болады. Үлгілердің температураларын  $T = 80$  К-ге дейін арттыру ASE құрылымдық шыныға ауысуына алып келеді, оның өзі қасиеттері бойынша сұйық фазадан асқын жылдам суыту арқылы алынған шыны тәрізді күйге жақын болады. Аталған факті осы екі заттың температураларын әрі қарай арттыру кезіндегі қасиеттерінің ұқсастығымен дәлелденеді.

2. Әртүрлі бақылау жиіліктеріндегі интерферометр сигналының температуралық тәуелділіктерін талдау ( $\nu = 3105$  см<sup>-1</sup> – О-Н-байланыс;  $\nu = 1290$  см<sup>-1</sup> – айналмалы және веерлік тербелістер;  $\nu = 2890$  см<sup>-1</sup> – валентті симметриялық тербелістер) олардың өзара және этанолдың күй диаграммасымен жақсы үйлесетіндігіне нұсқайды. Бұл этанолдың криоконденсаттарындағы ауысулар молекулалардың барлық еркіндік дәрежелеріне қатысты орасан сипатқа ие екендігін білдіреді.

3. Этанолдың аморфты үлдірін  $T = 97$  К дейін қыздыру құрылымдық шынының асқын суытылған сұйық күйіне ауысуына алып келеді. 98 К-нен аспайтын температурада үлгіні суыту SCL-SG-SCL қайтымды ауысуның жүзеге асуына түрткі болады.

4. Үлгілерді  $T = 105$  К маңындағы температура мәндеріне дейін қыздыру пластикалық кристалдың – төртүйіндеріндегі молекулалардың айналмалы еркіндік дәрежелері болатын кубтық кристалдың түзілуіне алып келеді. Егер үлгіні әрі қарай суытатын болсақ, онда пластикалық кристалл айналмалы жүйенің қатуы нәтижесінде бағытталған шыны күйге көшеді (PC-OG). 16-105 К температура интервалындағы осы ауысу қатты этанолдың классикалық үлгілері тәрізді қайтымды болады.

5. Шынылану температурасынан айтарлықтай жоғары емес тұрақты бір температурадағы үлгілерді уақыт бойынша зерттеу (біздің тәжірибелерімізде  $T = 100$  К) үлгіде тұрақты температурада релаксациялық процестердің қарқынды жалғаса беретіндігіне нұсқайды. Асқын суытылған сұйықтың пластикалық кристалға көшуі уақыт бойынша едәуірге созылады екен. Бұл «қыздыру» уақытына байланысты SCL мен PC арасындағы әр түрлі концентрациялық қатынастарға ие үлгілерге қол жеткізуге болады. Мұнан өзге, үлгінің құрамына үлгілерді қыздыру жылдамдығы да әсер етеді, бұл келесі басқа өзгерістердің сипатына әсер етеді.

Жұмыс Қазақстан Республикасының Білім және ғылым Министрлігінің қаржылай қолдауымен орындалды. Грант № 1608/ГФЗ.

#### References

- 1 Anderson P.W. Through the glass lightly // Science - 1995. – Vol. 267. – P. 1615-1616.
- 2 Debenedetti P.G. Supercooled and glassy water // J. Phys.: Condens. Matter. -2003. – Vol. 15. –P. 1669-1726.
- 3 Kohl I., Bachmann L., Hallbrucker A., Mayer E. and Loerting T. Liquid-like relaxation in hyperquenched water at 140 K // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2005. – Vol. 7. –P. 3210-3220.



- 4 Johari G.P. Water's Tg endotherm, sub-Tg peak of glasses and Tg of water // J. Chem. Phys. – 2003. – Vol.119. – P. 2935-2937.
- 5 Yue Y. and Angell C. Clarifying the glass-transition behaviour of water by comparison with hyperquenched inorganic glasses // Nature. – 2004. – Vol. 427. – P. 717-720.
- 6 Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev, M. Kaikanov, and V. Kurnosov Investigation of dynamic glass transitions and structure transformations in cryo-vacuum condensates of ethanol // Fiz. Nizk. Temp. – 2009. – Vol.35. – P. 333-338. [LowTemp. Phys. 35, 251 (2009)].
- 7 Drobyshev A., Aldiyarov A., Kurnosov V. and all Thermal desorption and IR spectrometric investigation of polyamorphic and polymorphic transformations in cryovacuum condensates of water // Fiz. Nizk. Temp. – 2007. – Vol. 33. – P. 627-638. [Low Temp. Phys.33, 472 (2007)].
- 8 Aldiyarov A., Aryutkina M., Drobyshev A., Kurnosov V. Infrared spectroscopy of ethanol in cryomatrix of nitrogen in different concentration ratios // Fizika Nizkikh Temperatur, 2011, 37 (6). - Pp. 659-669. [LowTemp.Phys. 37, No. 6 (2011)].
- 9 Ramos M., Viera S., Bermejo F., Davidowski J., Fischer H., Schober H., Gonzales H., Loong C., and D. Price Quantitative Assessment of the Effects of Orientational and Positional Disorder on Glassy Dynamics // Phys. Rev.Lett. – 1997. – Vol. 78. – P. 82.
- 10 Haida O., Suga H., and Seki S. Calorimetric study of the glassy state. XII. Plural glass-transition phenomena of ethanol // J. Chem. Thermodyn. – 1997. – Vol.9. – P. 1133-1148.
- 11.Drobyshev A., Aldiyarov A., Kurnosov V., Tokmoldin N. Thermally stimulated transformations in cryovacuum water ices // Low Temp. Phys. – 2007. - Vol.33. – Is.4. - P. 355-361.
- 12 Drobyshev A., Abdykalykov K., Aldiyarov A., Kurnosov V., Tokmoldin N. IR spectra of water polyaggregates in a nitrogen cryomatrix // Low Temp. Phys. – 2007. – Vol. 33. – P. 699-703.
- 13 Talon C., Ramos M., Vieira S., Guello G., Bermejo F., Griado A., Senent M., Bennington S., Fischer H., and Schober H. Low-temperature specific heat and glassy dynamics of a polymorphic molecular solid // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58. – P. 745.
- 14 Talon C., Ramos M., and Vieira S. Low-temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of ethanol Phys. Rev. B – 2002. – Vol.66. – P. 012201.
- 15 Bakke J.M. and Bjerkeseth L.H. Rotational-isomerism around the C-O bond in saturated acyclic alcohols - assignment of the experimental IR hydroxyl stretch bands using semiempirical mo and ab-initio calculations // Journal of molecular structure. – 1997. - Vol. 407(1). - P. 27-38.
- 16 Ramos M.A., Shmyt'ko I., Arnautova E., Jiménez-Riobóo R., Rodríguez-Mora V., Vieira S., and Capitán M.J. On the Phase Diagram of Polymorphic Ethanol: Thermodynamic and Structural Studies // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – Vol. 352. – P. 4769.