

ИК-спектроскопия этанола, образованного реконденсацией из криоматрицы азота

А. Дробышев, А. Алдияров

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, 050038, Казахстан

E-mail: Andrei.Drobyshev@kaznu.kz

Статья поступила в редакцию 10 марта 2011 г., после переработки 25 марта 2011 г.

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 переконденсацией 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 $T_c = 12$ К. Давление газовой фазы в процессе криосаждения $P = 10^{-5}$ Торр. Диапазон концентраций этанола в азоте от 0,5 до 10%. Толщина пленок варьировалась от 1 до 30 мкм. Спектральный диапазон измерений $400\text{--}4200\text{ см}^{-1}$. 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 переконденсированные 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.

Досліджено процеси утворення й властивості реконденсатів етанолу, утворених із криоматриці азоту при її випарюванні. Молекули етанолу внаслідок соконденсації з азотом утворюють матрично-ізолювані поліагрегати. Випарювання матриці при 35 К супроводжується переконденсацією етанолу з матриці на підкладку. Це приводить до утворення мілкодисперсної плівки (реконденсата), що складається з агрегатів різних розмірів, включаючи димери й мономери. Проведено ІК-спектрометричні дослідження реконденсованих зразків. Температура конденсації $T_c = 12$ К. Тиск газової фази в процесі криосадження $P = 10^{-5}$ Торр. Діапазон концентрацій етанолу в азоті від 0,5 до 10%. Товщина плівок варіювалася від 1 до 30 мкм. Спектральний діапазон вимірів склав $400\text{--}4200\text{ см}^{-1}$. У результаті порівняльного аналізу коливальних спектрів зразків криоконденсатів етанолу, матрично-ізолюваного етанолу в криоматриці азоту й реконденсатів етанолу зроблено висновки про те, що поліагрегати, що як перебували раніше в матриці, так і переконденсовані на підкладку, перебувають у склообразному стані. Відігрівання плівки поблизу температури скловання етанолу (97 К) приводить до перетворень, які здійснюються в кілька етапів при різних температурах. Такий характер кривої відігрівання пояснюється мілкодисперсним складом реконденсата й залежністю температури склопереходу поліагрегатів від їхнього розміру. Характер кривих відігрівання реконденсатів дозволяє говорити про якусь сгрупуваність елементів реконденсатів по розмірах. Іншими словами, у процесі реконденсації й можливої наступної коалесценції утворюються поліагрегати з переважними розмірами, які є енергетично оптимальними для даних умов. В розглянутому випадку можна говорити про існування трьох таких сімейств, що послідовно беруть участь у склоперетвореннях.

PACS: **61.50.-f** Структура объемных кристаллов;
78.30.-j Инфракрасные и рамановские спектры;
68.35.Rh Фазовые переходы и критические явления.

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

Введение

Уникальные свойства твердого этанола уже давно являются объектом пристального внимания научных команд из различных стран. Не вдаваясь в подробный анализ этих исследований, ограничимся указанием основных, на наш взгляд, публикаций, относящихся к предмету разговора [1–6]. 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 криоосаждения [7–9]. Существенная часть наших исследований последних трех лет направлена на изучение этанола, иммобилизованного в процессе соконденсации в криоматрицах, в частности, в криоматрице азота. При этом предполагалось исследование процессов кластерообразования молекул этанола в ходе соконденсации с газом матрицы [9], а не изучение молекул этанола в матрице. Однако до сих пор остается нерешенным вопрос о том, что происходит с этанолом, иммобилизованным при низких температурах в матрице азота, после того, как в процессе повышения температуры азот испарится. Каковы свойства образующейся на подложке фазы?

Постановка задачи и эксперимент

На рис. 1 проиллюстрирована постановка обсуждаемого в статье вопроса. Отметим следующие основные этапы проведения эксперимента.

1. На подложке при $T = 12$ К осуществляется криоконденсация смеси азота и этанола при различных концентрационных соотношениях. Образуется пленка криоконденсата толщиной 25–30 мкм при заданном

содержании этанола в матрице азота (рис. 1,а). Снимаются ИК-спектры пленки и определяется кластерный состав этанола в матрице (подробно см. в [7,9]).

2. Повышается температура подложки до температуры сублимации матрицы азота (38–40 К) (рис. 1,б). В обсуждаемых ниже экспериментах температура поднималась до 70–80 К. Азот-газ откачивается из камеры, при этом содержащиеся в матрице структурные элементы этанола перекоденсируются из матрицы на подложку. Для лаконичности дальнейшего изложения предлагаем образующееся таким образом из матрицы вещество называть *реконденсатом* этанола.

3. Температура подложки с находящимся на ней образцом реконденсата этанола охлаждается до $T = 12$ К и снимается его ИК-спектр. Проводится сравнение ИК-спектров матрично-изолированного состояния этанола, криоконденсата этанола и реконденсата этанола.

4. При фиксированной частоте ИК-спектрометра проводится отогрев реконденсата этанола до полного его испарения. Одновременно измеряется сигнал лазерного интерферометра. Результаты сравниваются с кривыми отогрева чистых образцов этанола.

Результаты и обсуждения

На рис. 2 приведены колебательные спектры этанола для трех различных пленок. Верхняя кривая — этанол (3%) в матрице азота, температура конденсации $T = 12$ К. Средняя кривая — чистый этанол, $T = 12$ К, толщина пленки $d = 1$ мкм. Нижняя кривая — реконденсат этанола, образовавшийся после испарения азота при температуре 38 К, отожженный до 80 К и вновь охлажденный до 12 К. Как видно, при сохранении основных характерных полос поглощения на рассматриваемых спектрах имеются существенные отличия. Так, основная особенность верхнего спектра — наличие характерных полос поглощения, соответствующих различным кластерным состояниям молекул этанола в

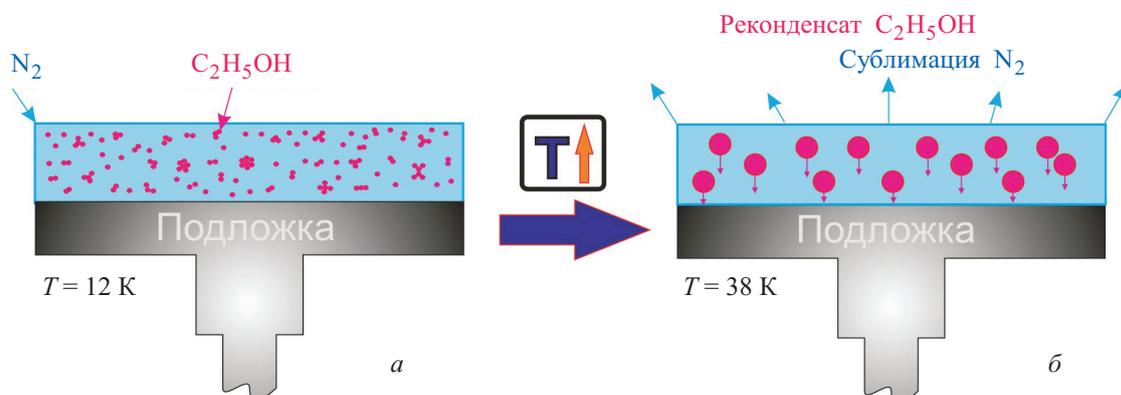


Рис. 1. Схема образования реконденсата этанола в ходе испарения матрицы азота.

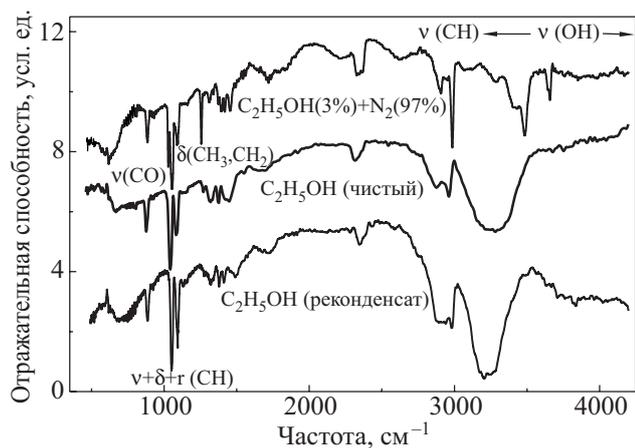


Рис. 2. ИК-спектры: этанола (3%) в матрице азота, $T = 12$ К; чистого этанола, $T = 12$ К, толщина пленки $d = 1$ мкм; реконденсата этанола, образовавшегося после испарения азота, $T = 12$ К.

матрице азота. В работе [9] проводится детальный анализ этих спектров при различных концентрационных соотношениях, а также сравнение их со спектрами чистых образцов этанола. Наиболее ярким проявлением кластеризации этанола в матрице является наличие двух узких полос поглощения на частотах $\nu = 3658$ и 1258 см^{-1} , указывающих на присутствие в матрице мономеров и димеров этанола [10,11].

Отогрев образца и испарение азота приводит к переконденсации этанола из матрицы на поверхность подложки (нижний спектр). Изменение общего характера спектра — следствие морфологических изменений в образце, в частности объединение мономеров и димеров этанола в структурные элементы более крупного масштаба. При этом предполагаем, что процесс объединения структурных элементов не приводит к окончательному образованию сплошной пленки. Это следует из сравнения колебательных спектров реконденсата этанола со спектром образца, полученного в ходе криоосаждения чистого этанола (средняя кривая). Наблюдается отчетливое смещение в коротковолновую область частот характерных колебаний реконденсата этанола по сравнению с криоконденсатом. Кроме того, полоса поглощения О–Н-связи реконденсата существенно уже и имеет тонкую структуру, что может свидетельствовать о неоднородности переконденсированного образца.

Среди наиболее очевидных различий рассматриваемых спектров реконденсата по сравнению с верхними кривыми можно отметить следующие: смещение характеристических частот, соответствующих валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ от 877 до 886 см^{-1} ; смещение в коротковолновую область полос поглощения, относящихся к комбинации валентных $\nu(\text{C}=\text{O})$ колебаний с вращательными колебаниями метиловой $r(\text{CH}_3)$ и метиленовой $r(\text{CH}_2)$ групп (интервал частот от 1000 до

1100 см^{-1}); наличие тонкой структуры в пике поглощения реконденсата этанола с максимумом поглощения на частоте $\nu = 1094$ см^{-1} , что может свидетельствовать о неоднородном составе образца.

Более детально рассмотрим участки спектров, соответствующие тем или иным характеристическим частотам. На рис. 3 представлен диапазон частот валентных колебаний О–Н-связи в свободном и связанном состояниях. Приведены колебательные спектры матрично-изолированного, чистого и реконденсата этанола в соответствии с описанными выше процедурами получения образцов. Очевидное отличие спектра на рис. 3, а

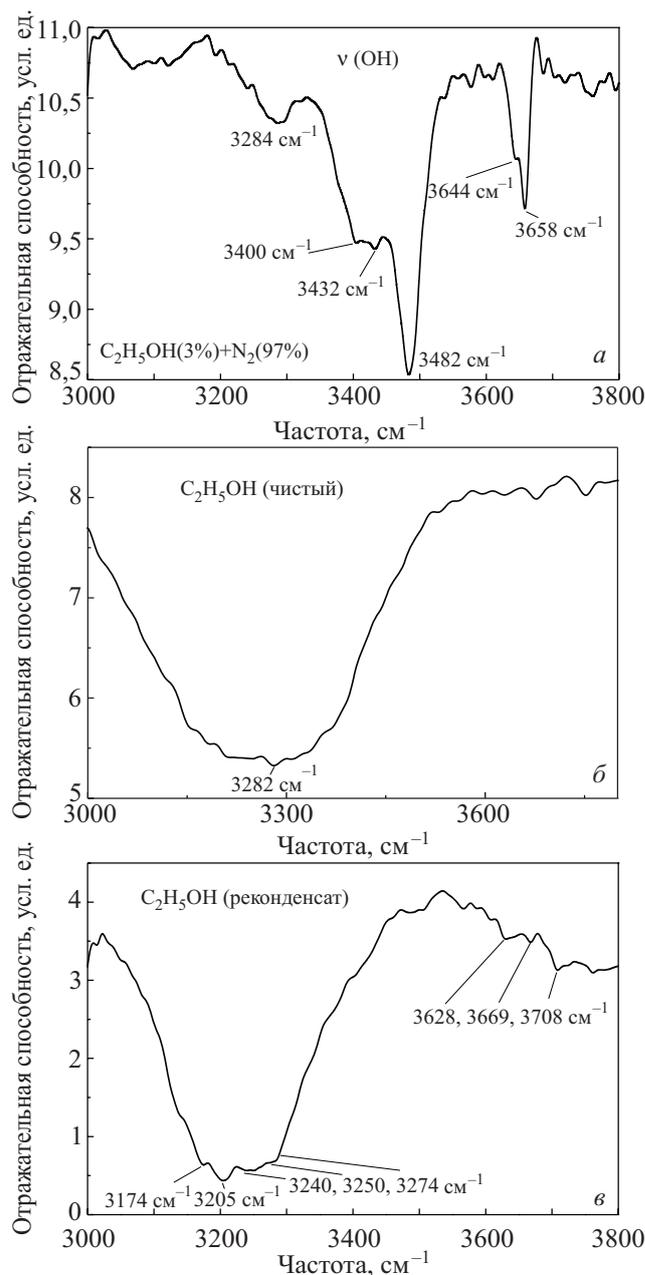


Рис. 3. Колебательные спектры матрично-изолированного (а), чистого (б) и реконденсата (в) этанола в диапазоне частот валентных колебаний О–Н-связи в свободном и связанном состояниях.

обусловлено более слабой степенью водородосвязанности в агрегатах этанола, находящихся в матрице азота, что приводит к появлению характерных полос, относящихся к колебаниям квазисвободных молекул. Так, полоса поглощения на 3658 см^{-1} соответствует колебаниям О–Н-связи мономеров и димеров этанола. Как видно на рисунке, полоса имеет локальные минимумы на частотах 3645 и 3658 см^{-1} , что связано с наличием у молекулы этанола двух конформационных состояний: *anti* (3658 см^{-1}) и *gauche* (3645 см^{-1}) [11,12].

На рис. 3 видно, что различие в энергиях конформеров составляет 13 см^{-1} , что хорошо согласуется с данными других авторов [11,13]. Анализ тонкой структуры полосы поглощения О–Н-связи в интервале $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие локальных минимумов, соответствующих различным кластерным состояниям молекул этанола в матрице азота. Основываясь на расчетах и экспериментальных данных других авторов, делаем вывод о наличии в матрице азота кластеров этанола различных размеров [9]. Средний спектр соответствует полосе поглощения О–Н-связи тонкой пленки чистого этанола. Полоса практически симметрична с максимумом поглощения на частоте 3280 см^{-1} и полушириной $\Delta = 340\text{ см}^{-1}$.

Спектр поглощения этанола, реконденсированного из криоматрицы азота, при сохранении общих закономерностей со спектром чистого этанола, имеет ряд особенностей, обусловленных, на наш взгляд, различием в структурно-морфологическом составе конденсата и реконденсата этанола. Во-первых, полоса поглощения реконденсата смещена в более длинноволновую часть спектра (максимумы поглощения конденсата и реконденсата расположены на $\nu = 3280$ и 3205 см^{-1} соответственно). Во-вторых, полоса поглощения реконденсата становится более узкой и менее симметричной по сравнению с конденсатом. В частности, полуширина полосы реконденсата $\Delta = 220\text{ см}^{-1}$, в то время как полуширина полосы сплошной пленки этанола $\Delta = 340\text{ см}^{-1}$. И в-третьих, спектр реконденсата отличается от конденсированной пленки этанола наличием тонкой структуры. Указанные особенности позволяют сделать предположение, что после испарения матрицы азота процессы коалесценции агрегатов этанола не завершились образованием сплошной пленки, и образец представляет собой полидисперсную систему с различными по размеру полиагрегатами, включая, возможно, и димеры (особенности в «синей» части спектра по сравнению с кривой на рис. 3,а).

На рис. 4 приведены колебательные спектры матрично-изолированного, чистого и реконденсата этанола в диапазоне частот валентных колебаний СН-связи метиловой и метиленовой групп. Очевидное отличие — наличие более тонкой структуры спектра, относящегося к матрично-изолированному состоянию этанола. Ярко выраженный узкий пик поглощения на частоте

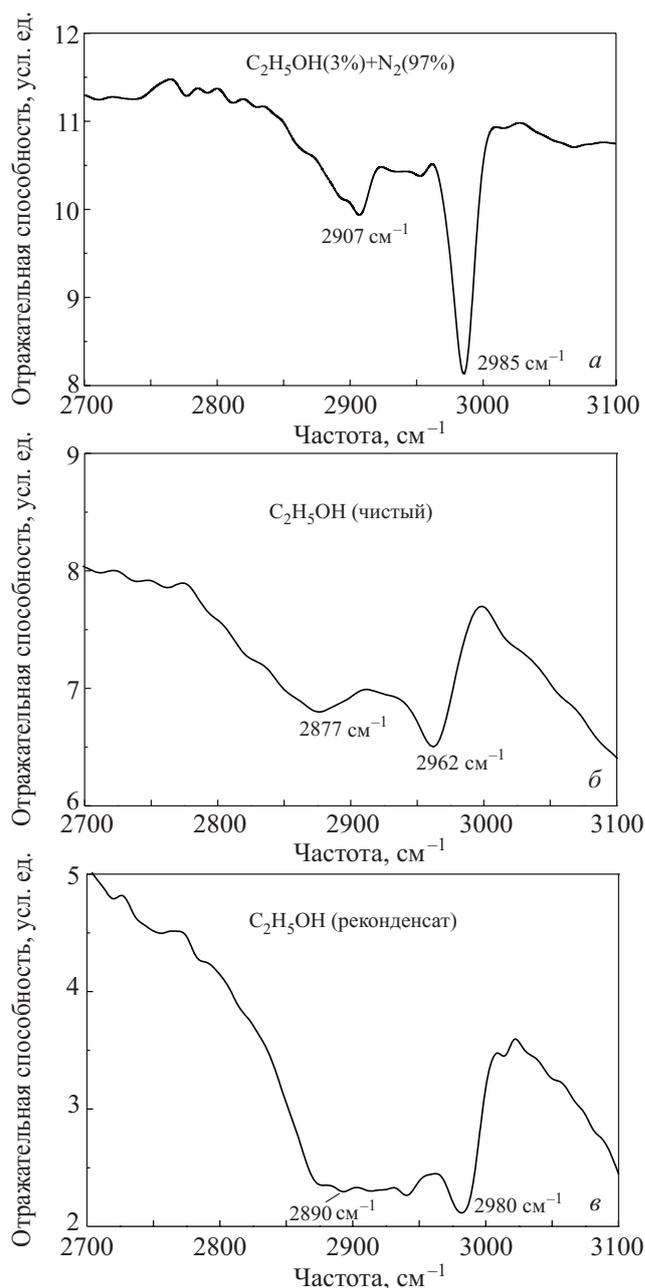


Рис. 4. Колебательные спектры матрично-изолированного (а), чистого (б) и реконденсата (в) этанола в диапазоне частот валентных колебаний СН-связи.

те $\nu = 2985\text{ см}^{-1}$ относится к валентным асимметричным колебаниям СН-связи метиловой группы $\nu_a(\text{CH}_3)$ мономеров и димеров [13]. Этому же типу колебаний соответствует слабая полоса на частоте $\nu = 2950\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения на частоте $\nu = 2907\text{ см}^{-1}$ отражает СН-валентные асимметричные колебания метиленовой группы $\nu_a(\text{CH}_2)$, а локальные экстремумы на частотах 2894 и 2867 см^{-1} относятся к симметричному типу данных колебаний.

В спектре поглощения в диапазоне валентных СН-колебаний криоконденсата чистого этанола по сравнению со спектром матрично-изолированного этанола

наблюдается значительное уширение полос поглощения, что приводит к исчезновению тонкой структуры, отражающей различные типы колебаний молекулы этанола. Две широкие полосы с центрами на частотах 2962 и 2875 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям СН-связи метиловой и метиленовой групп соответственно.

Кроме уширения полос поглощения наблюдается значительное смещение их центров в низкочастотную область. Это смещение составляет $\Delta\nu = 23 \text{ см}^{-1}$ для метиловой группы и $\Delta\nu = 32 \text{ см}^{-1}$ для метиленовой группы. Как уширение полос СН-валентных колебаний, так и их «красное» смещение является проявлением межмолекулярных взаимодействий в пленке чистого этанола и появлением среднего и дальнего порядка структуры криоконденсатов.

Спектр СН-связи слоя реконденсата этанола отличается как от спектра чистого, так и матрично-изолированного этанола. Основные отличия — уширение спектра и появление многочисленных выраженных локальных минимумов. Мы предполагаем, что данный факт также свидетельствует о том, что реконденсат этанола представляет собой полидисперсную структуру с элементами различных размеров.

На рис. 5 приведены характерные спектры колебаний молекул этанола в диапазоне частот деформационных (δ) и веерных (W) колебаний этанола, а также их комбинаций.

Как видно, структура спектра смеси 3% этанола с азотом значительно более сложная, чем спектр чистого криоконденсата. Отсутствует полоса с частотой $\nu = 1493 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует деформационному колебанию метиленовой группы $\delta(\text{CH}_2)$ anti-изомеров. Две разделенные полосы симметричных деформационных колебаний метиловой группы $\delta(\text{CH}_3)_s$ с центрами частот на 1376 и 1395 см^{-1} образуют одну полосу с частотой $\nu = 1376 \text{ см}^{-1}$. То же самое происходит с двумя разделенными частотами (1315 и 1342 см^{-1}) комбинации деформационных колебаний по связи СОН и веерных колебаний метиленовой группы $W(\text{CH}_2)$, в результате чего образуется одна широкая полоса с центром на частоте $\nu = 1323 \text{ см}^{-1}$. Трансформируется полоса поглощения, соответствующая деформационным колебаниям $\delta(\text{СОН})$ anti- и gauche-изомеров с частотами 1259 и 1276 см^{-1} . Полоса, отвечающая колебанию anti-изомера этанола (1259 см^{-1}), полностью исчезает, в то время как gauche-изомерное колебание сохраняется и становится более выраженным. Это связано с тем, что по связи $\delta(\text{СОН})$ -anti осуществляется межмолекулярное формирование циклических полиагрегатов этанола с последующим затормаживанием данного типа колебаний.

Приведенные рассуждения можно в полной мере отнести к спектру, который соответствует образцу реконденсата этанола (рис. 5,в). При общем сходстве со

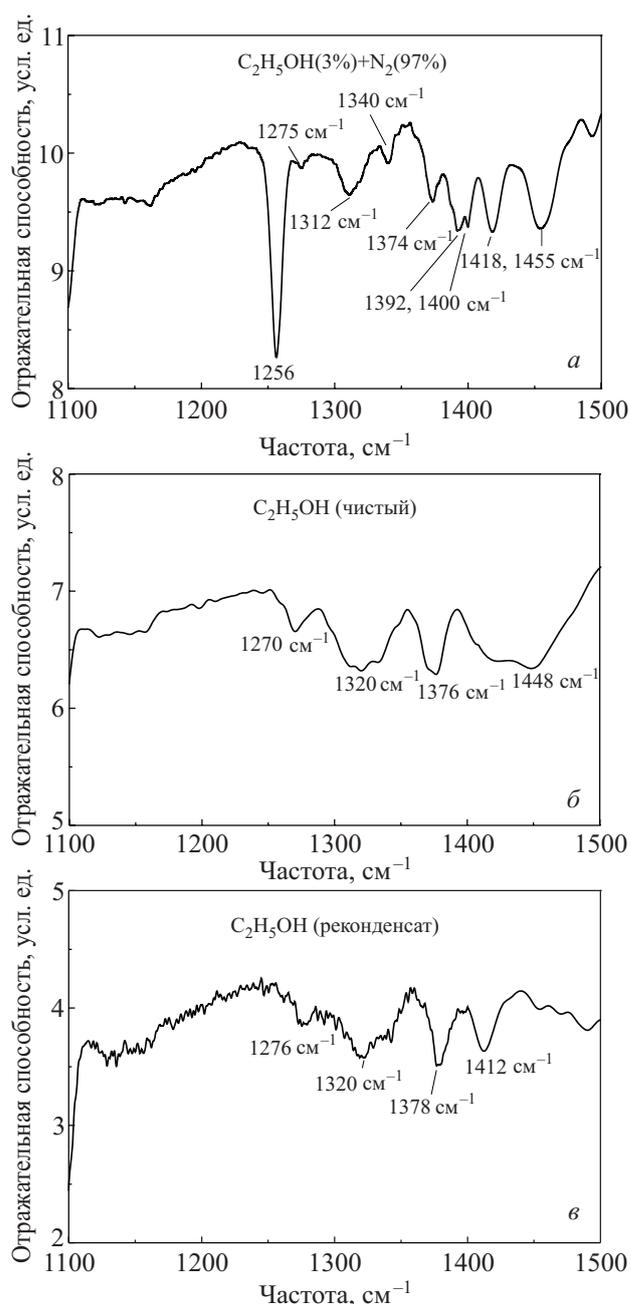


Рис. 5. Колебательные спектры матрично-изолированного (а), чистого (б) и реконденсата (в) этанола в диапазоне частот деформационных (δ) и веерных (W) колебаний этанола, а также их комбинаций.

спектром криоконденсата этанола (рис. 5,б) имеются некоторые отличия, основным из которых можно считать наличие локальных минимумов. Как и ранее, мы объясняем это полидисперсным характером структуры образца, образованного в процессе реконденсации и взаимодействия между агрегатами этанола. На рис. 6 представлен более детальный фрагмент спектра реконденсата в рассматриваемом диапазоне частот, который наглядно демонстрирует наличие тонкой структуры.

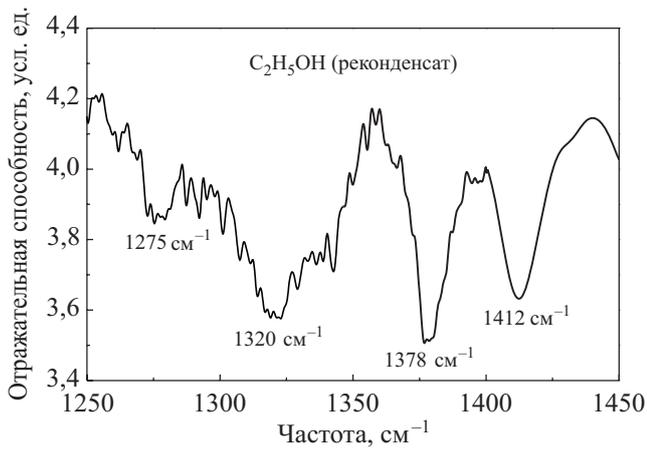


Рис. 6. Тонкая структура фрагмента спектра реконденсата этанола в диапазоне частот деформационных колебаний.

Интервал частот $1000\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ представлен на рис. 7 системой полос поглощения, относящихся к комбинациям валентных $\nu(\text{C}\text{--}\text{O})$ колебаний с вращательными колебаниями метиловой $\nu(\text{CH}_3)$ и метиленовой $\nu(\text{CH}_2)$ групп и деформационными колебаниями $\delta(\text{OH})$ связи. Как видно, для смеси этанола и азота спектр поглощения имеет значительно более сложную структуру, чем у чистого криоконденсата этанола. В первую очередь обращают на себя внимание три широких ярко выраженных пика поглощения, а также резкая и узкая полоса поглощения на частоте $\nu = 1095\text{ см}^{-1}$. Основываясь на анализе, приведенном в работах [10,11], можно с достаточной уверенностью определить природу этих колебаний.

Полоса с максимумом поглощения при $\nu = 1028\text{ см}^{-1}$ соответствует комбинации валентных колебаний $\nu(\text{C}\text{--}\text{O})$ с вращательными колебаниями метиловой группы $\nu(\text{CH}_3)$. Для чистой пленки этанола эта полоса значительно уширяется с одновременным смещением центра до $\nu = 1042\text{ см}^{-1}$. И то и другое является следствием взаимодействия молекулы этанола с внутренним полем решетки. Широкий и ярко выраженный пик с центром на $\nu = 1054\text{ см}^{-1}$ связан с комбинацией валентных $\nu(\text{C}\text{--}\text{O})$ колебаний с деформационными колебаниями $\delta(\text{OH})$ связи. При этом данные колебания относятся к gauche-конформам этанола. Полоса с центром на $\nu = 1090\text{ см}^{-1}$ относится к комбинации валентных колебаний $\nu(\text{C}\text{--}\text{O})$ с вращательными колебаниями метиловой группы $\nu(\text{CH}_3)$. Она имеет два характерных пика, относящихся к димерам-anti ($\nu = 1089\text{ см}^{-1}$) и мономерам-anti ($\nu = 1095\text{ см}^{-1}$). При данной концентрации доля мономеров этанола в матрице азота значительная.

Реконденсация этанола из матрицы приводит к формированию образца с существенно отличающимся спектром (рис. 7,в) по сравнению как с матрично-изолированным, так и чистым этанолом. Во-первых, по сравнению с криоконденсатом чистого этанола полоса,

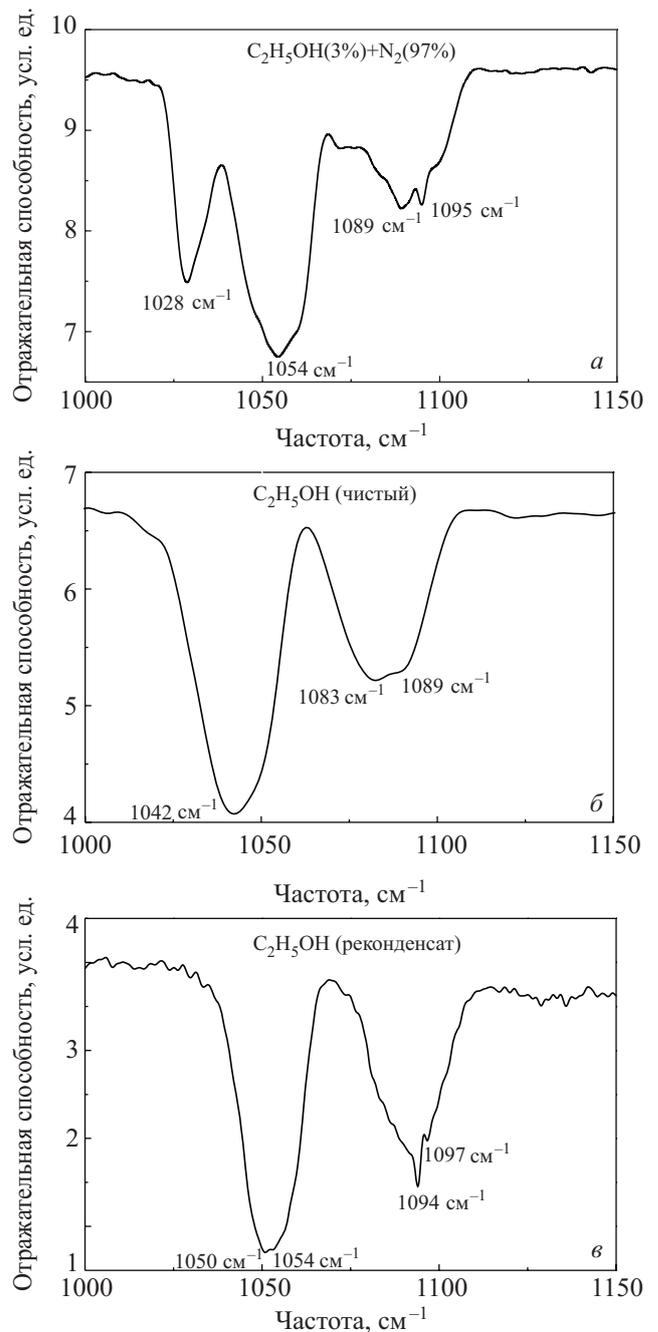


Рис. 7. Колебательные спектры матрично-изолированного (а), чистого (б) и реконденсата (в) этанола в диапазоне частот вращательных (ν) и деформационных (δ) колебаний этанола, а также их комбинаций.

соответствующая комбинации валентных колебаний $\nu(\text{C}\text{--}\text{O})$ с вращательными колебаниями метиловой группы $\nu(\text{CH}_3)$, становится более узкой и смещается в диапазон более высоких частот. Кроме того, она располагает по крайней мере двумя локальными минимумами на частотах $\nu = 1050$ и 1054 см^{-1} . Во-вторых, полоса с центром на $\nu = 1090\text{ см}^{-1}$ (комбинация валентных колебаний $\nu(\text{C}\text{--}\text{O})$ и вращательных колебаний метиловой группы $\nu(\text{CH}_3)$) также смещена в область более высоких частот. Полоса имеет два ярко выраженных

минимума с частотами $\nu = 1094$ и 1097 см^{-1} . Сравнение с рис. 7,а позволяет предположить, что образец реконденсата может содержать димеры и мономеры этанола. И в-третьих, общий характер спектра реконденсата, а именно наличие большого числа локальных минимумов, позволяет еще раз высказать предположение о мелкодисперсном характере структуры образца.

Качественная информация о степени структурной однородности реконденсата этанола может быть получена на основе анализа ИК-спектров образцов, полученных из матриц с различными концентрационными соотношениями между этанолом и азотом. Если образец состоит из полиагрегатов различных размеров, то, учитывая различие в равновесных давлениях газа над поверхностью элементов различных размеров или соответствующих температур плавления [14–16], можно ожидать более сложного поведения реконденсата этанола в процессе повышения его температуры, чем для сплошных пленок криоконденсатов. Иными словами, в процессе медленного повышения температуры различные группы полиагрегатов, объединенные некоторым усредненным размером, будут претерпевать те или иные структурно-фазовые превращения при различных температурах. На рис. 8 приведены результаты таких экспериментов — кривые отогрева образцов при фиксированном значении частоты ИК-спектрометра.

Ранее нами детально изучен процесс структурно-фазовых превращений в чистом этаноле [7–9], так что ограничимся кратким комментарием рис. 8,а, чтобы иметь некую базу для сравнения с рис. 8,б и в. Объект исследования — пленка криоконденсата этанола толщиной 1,5 мкм, образованная при температуре конденсации $T = 16 \text{ К}$ и давлении газовой фазы этанола $P = 10^{-3} \text{ Па}$. После криосаждения осуществлялся медленный нагрев пленки (при указанных на рисунках температурах около 0,01 К/с) с одновременной регистрацией сигнала ИК-спектрометра на фиксированной частоте. В рассматриваемом случае $\nu = 3100 \text{ см}^{-1}$, что соответствовало частоте на полуширине полосы поглощения О–Н-связи. Изменение структуры пленки приводило к смещению этой полосы поглощения или изменению ее параметров, что находило отражение в величине сигнала. Таким образом, на рисунке отмечены следующие характерные температуры: $T = 82 \text{ К}$ — переход от аморфного этанола в стеклообразное состояние; $T = 98 \text{ К}$ — температура стеклования этанола; $T = 109\text{--}117 \text{ К}$ — переход в состояние сверхпереохлажденной (SCL) жидкости; $T = 117\text{--}136 \text{ К}$ — кристаллизация SCL в пластический кристалл.

Поведение реконденсатов этанола в процессе отогрева существенно отличается от пленки «чистого» этанола. Причем проявление этих особенностей в температурном интервале стеклоперехода позволяет сделать предположение о том, что наблюдаемые изменения кривых отогрева связаны именно с этими процессами.

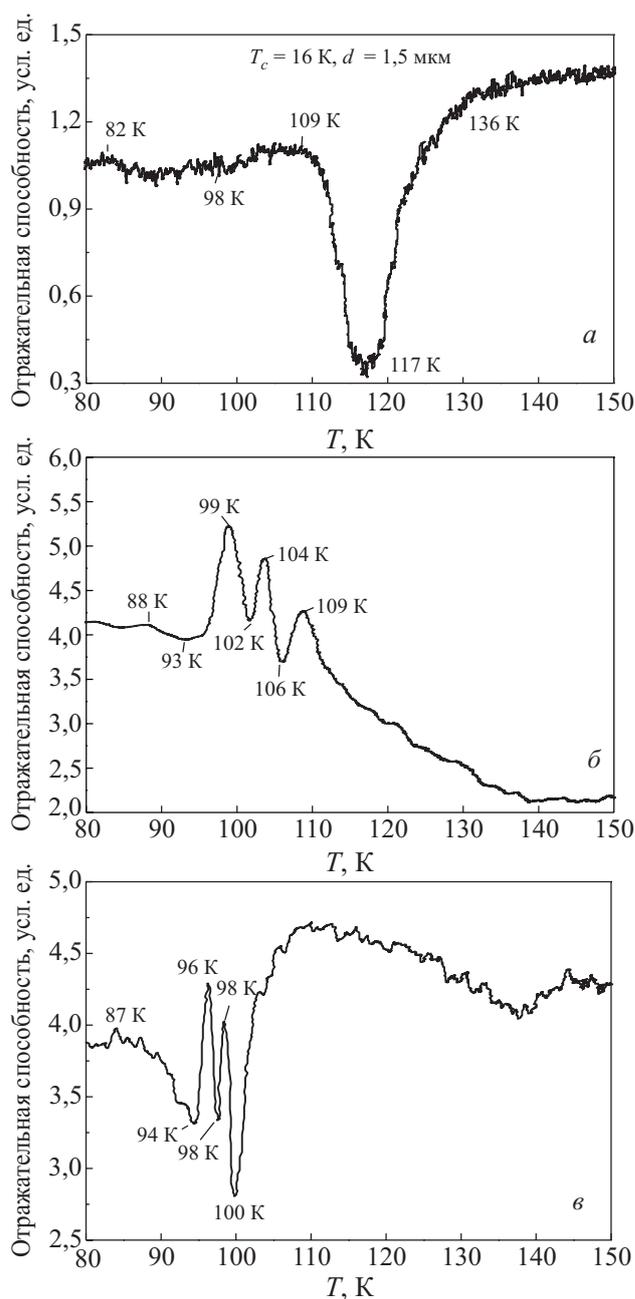


Рис. 8. Кривые отогрева образцов криоконденсата (а) и реконденсатов этанола при различных концентрациях в матрице азота в диапазоне температур стеклоперехода: $c = 1,5\%$ (б) и 3% (в).

То есть можно полагать, что находящиеся в матрице азота полиагрегаты этанола находятся в стеклообразном состоянии, и процесс реконденсации их на подложку после испарения азота не нарушает этого состояния. Процессы коалесценции после реконденсации или отсутствуют вообще, или не влияют на структурные особенности составляющих. Таким образом, можно предположить, что отогрев реконденсата проходит через стадию перехода из стеклообразного состояния в состояние переохлажденной жидкости. Можно также утверждать, что этот процесс перехода у реконденсата

тов начинается при существенно более низких температурах, чем у криоконденсатов этанола. И, наконец, характер кривых отогрева позволяет предположить, что структурно реконденсаты сгруппированы по неким множествам, параметром в которых выступает усредненный размер составляющих их частиц. Таким образом, чем меньше этот параметр, тем при более низких температурах для этих частиц начинается процесс растеклования, что приводит к поэтапному процессу превращений. Сделанные выводы применительно к рис. 8, б и в позволяют строить гипотезы как относительно числа предполагаемых множеств (опираясь на количество экстремумов кривой отогрева), так и о возможном присутствии более крупных частиц в ранее образовавшейся переохлажденной жидкой фазе этанола и их взаимодействии. Однако эти модели пока не имеют серьезных экспериментальных подтверждений.

Выводы

В результате сравнительного анализа колебательных спектров образцов криоконденсатов этанола, матрично-изолированного этанола в криоматрице азота и реконденсатов этанола можно сделать следующие выводы.

1. Молекулы этанола в процессе соконденсации с азотом образуют матрично-изолированные полиагрегаты. Испарение матрицы при температуре 35 К сопровождается процессом перекоденсации этанола из матрицы на подложку. Это приводит к образованию мелкодисперсной пленки (реконденсата), состоящей из агрегатов различных размеров, включая димеры и, возможно, мономеры, что следует из результатов сравнения соответствующих ИК-спектров на рис. 3, 5 и 7.

2. Особенности кривых отогрева реконденсатов вблизи температуры стеклоперехода криоконденсатов этанола ($T = 97$ К) можно объяснить тем фактом, что полиагрегаты, как находившиеся ранее в матрице, так и перекоденсированные на подложку, находятся в стеклообразном состоянии. Отогрев пленки приводит к соответствующим превращениям, которые осуществляются в несколько этапов при различных температурах. Такой характер кривой отогрева объясняется зависимостью от размера полиагрегатов температуры перехода из стеклообразного состояния в состояние переохлажденной жидкости. Существенное смещение начала перехода в диапазон более низких температур позволяет констатировать, что температура стеклоперехода тем ниже, чем меньше размер структурных элементов.

3. 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 преимуществен-

ными размерами, являющиеся энергетически оптимальными для данных условий. В нашем случае можно вполне говорить о существовании трех таких семейств, последовательно участвующих в стеклопревращениях.

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. А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Жумагалиулы, В. Курносков, Н. Токмолдин, *ФНТ* **33**, 627 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 472 (2007)].
9. А. Алдияров, М. Арюткина, А. Дробышев, В. Курносков, *ФНТ* **37**, 659 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, No. 6 (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. Суздаев, П.И. Суздаев, *Успехи химии* **70**, 203 (2001).
15. A.N. Goldstein, C.M. Echer, and A.P. Alivisatos, *Science* **256**, 1425 (1992).
16. B.G. Sumpter, K. Fukui, and M.D. Barnes, *Materials Today* **2**, 3 (2000).

Infrared spectroscopy of ethanol formed by its reconcondensation from nitrogen cryomatrix

A. Drobyshev and A. Aldiyarov

The processes of formation and the properties of ethanol reconcondensates 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 reconcondensation 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 $T_c = 12$ K. The gas phase pressure 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 transi-

tion 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.

PACS: **61.50.-f** Structure of crystals;
78.30.-j Infrared and Raman spectrums;
68.35.Rh Phase changes and critical phenomena.

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