

Трансформации криовакуумных конденсатов этанола в окрестностях температуры стеклования

А. Дробышев, А. Алдияров, К. Катпаева, Е. Коршиков, В. Курносков, Д. Соколов

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

E-mail: Andrei.drobyshev@kaznu.kz

Статья поступила в редакцию 11 марта 2013 г., после переработки 4 апреля 2013 г.

Проведены ИК спектрометрические и термодесорбционные исследования тонких пленок криовакуумных конденсатов этанола, образующихся в процессе конденсации газа при различных температурах и давлениях на охлаждаемой металлической подложке. Основная цель исследования — 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. Дальнейший нагрев до $T = 97$ К сопровождается превращением структурного стекла в сверхпереохлажденную жидкость и далее при $T = 105$ К к образованию пластического кристалла.

Проведено ІЧ спектрометричні та термодесорбційні дослідження тонких плівок криовакуумних конденсатів етанолу, що утворюються в процесі конденсації газу при різних температурах і тисках на металевій підкладці, яка охолоджується. Основна мета дослідження — вивчення динамічних релаксаційних процесів поблизу температури склування та переходів від орієнтаційно-розупорядкованих до впорядкованих станів в тонких плівках криоконденсатів етанолу. Виявлено, що плівки криоконденсатів етанолу, які утворено при температурі конденсації $T = 16$ К, знаходяться в аморфному стані (ASE). Підвищення температури зразків призводить при $T = 80$ К до трансформації ASE в структурне скло. Подальший нагрів до $T = 97$ К супроводжується перетворенням структурного скла на надпереохлоджену рідину і далі при $T = 105$ К до утворення пластичного кристалла.

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

Ключевые слова: переохлажденная жидкость, пластический кристалл, моноклинный кристалл, температура стеклования, ИК спектр, криокристалл, лазерный интерферометр.

Введение

Одной из интересных нерешенных фундаментальных проблем физики твердого тела является создание теории стекла и процессов стеклования. Ее решение будет означать интеллектуальный прорыв с далеко идущими эвристическими и индустриальными последствиями [1]. Исключительно интересными объектами исследований в этом плане являются низкотемпературные формы сверхпереохлажденных жидкостей и соответствующих им стеклообразных состояний. Особое место среди интенсивно исследуемых стеклообра-

зующих веществ занимают водородосвязанные системы, в частности вода и этанол. Несмотря 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 [2–5]. 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

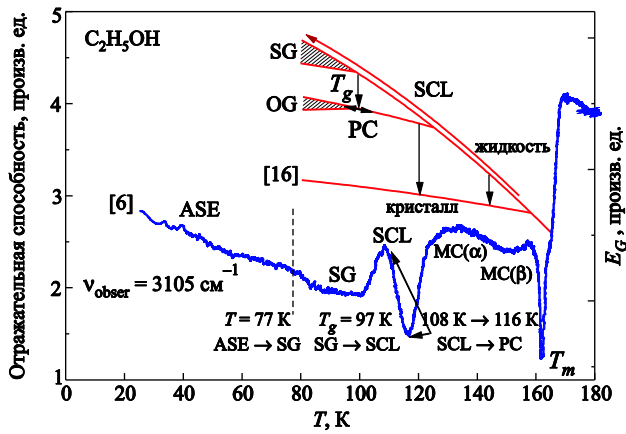


Рис. 1. Сравнение кривой отогрева тонкой пленки криоконденсата этанола [11,12] (нижняя кривая) с диаграммой состояния монокристаллического образца, полученного из жидкой фазы [9] (диаграмма в верхней части рисунка).

твердого этанола, полученных в ходе криовакуумной конденсации из газовой фазы на подложках с различными температурами криоосаждения [6–8]. 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 [9,10]. Как можно видеть на рис. 1, характерные изменения сигнала интерферометра, регистрируемого на частоте отогрева $\nu = 3105 \text{ см}^{-1}$ [11,12] (нижняя кривая), находятся в хорошем согласии с температурными интервалами структурных превращений в монокристаллическом образце (диаграмма в верхней части рисунка). Образец представляет собой пленку толщиной $d = 4 \text{ мкм}$, конденсированную из газовой фазы этанола при температуре подложки $T = 16 \text{ К}$. Давление конденсации $P = 4 \cdot 10^{-5} \text{ Торр}$. Частота наблюдения в процессе отогрева $\nu = 3105 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемая корреляция поведения сигнала интерферометра с диаграммой состояния этанола дает нам основание при интерпретации полученных ИК спектрометрических данных соотносить их с приведенной на рисунке диаграммой.

Диаграмма состояния этанола, приведенная на рис. 1, наглядно демонстрирует одно из его необычных свойств, которое заключается в том, что в окрестностях температуры $T = 97 \text{ К}$ существует несколько состояний твердого этанола и переходов между ними, имеющих различную природу. На рисунке приняты следующие обозначения: SG — стекло; SCL — переохлажденная жидкость; OG — ориентационное стекло; ASE — аморфный твердый этанол; PC — пластиче-

ский кристалл; MC(α) — моноклинный кристалл (α -фаза); MC(β) — моноклинный кристалл (β -фаза); T_g — температура стеклования; T_m — температура плавления.

В соответствии с данными структурных и термодинамических исследований [9,10,13–16] для криоконденсатов этанола также можно прогнозировать наличие следующих состояний и превращений.

1. Аморфный твердый этанол (ASE). Мы вводим данное определение по аналогии с общепринятым обозначением аморфной твердой воды (ASW). ASE образуется в результате конденсации этанола из газовой фазы на подложку с температурой ниже 80 К. В наших экспериментах температура конденсации составляла $T_c = 16 \text{ К}$.

2. В процессе нагрева образца при температуре в окрестностях $T = 80 \text{ К}$ мы предполагаем [11,12], что аморфный этанол ASE трансформируется в состояние структурного стекла (SG), аналогичное структурному состоянию, которое образуется в процессе сверхбыстрого охлаждения жидкого этанола.

3. В окрестностях температуры стеклования $T_g = 97 \text{ К}$ осуществляется динамический релаксационный переход стеклообразного состояния этанола в состояние сверхпереохлажденной жидкости (SG–SCL). При этом не лишне еще раз напомнить, что этот переход не является фазовым переходом первого рода, так как и стекло, и переохлажденная жидкость структурно идентичны.

4. Повышение температуры SCL до значений порядка 105–110 К приводит к образованию пластического кристалла (PC) — метастабильного структурного состояния с кубической решеткой и наличием как трансляционной, так и вращательной степеней свободы. Данный переход является необратимым и представляет собой классический пример фазового перехода первого рода жидкость–кристалл.

5. Пластический кристалл при дальнейшем повышении температуры в интервале 120–130 К трансформируется в основное кристаллическое состояние твердого этанола — моноклинный кристалл.

6. Пластический кристалл PC, находящийся при температуре 105–110 К, в процессе охлаждения превращается при $T = 97 \text{ К}$ в ориентационное стекло (OG), отличающееся от PC вымороженными вращательными степенями свободы. Отметим, что этот переход является обратимым.

С учетом приведенной информации возникает вопрос, каким образом будут вести себя в окрестностях T_g образцы криовакуумных конденсатов этанола. В какой степени поведение тонких пленок криоконденсатов соответствуют образцам, полученным из жидкой фазы в ходе высокоскоростного охлаждения (quenching). Некоторые результаты исследований в этом направлении изложены в настоящей статье.

Эксперимент и результаты

В статье приведены результаты ИК спектрометрических и термодесорбционных исследований тонких пленок криовакуумных конденсатов этанола, образующихся в процессе конденсации газа при различных температурах и давлениях на охлаждаемой металлической подложке. Температура конденсации составляла $T = 16$ К. Давление газовой фазы в процессе криоосаждения варьировалась от $P = 4,5 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-6}$ Торр. Толщина пленки устанавливалась в интервале от 1 до 4 нм. Спектральный диапазон измерений составил $400\text{--}4200 \text{ см}^{-1}$.

Исследования проводили на экспериментальной установке по методикам, которые ранее были описаны в работах [6–8]. В этой связи отметим только основные методы получения данных: лазерно-интерферометрический метод измерения скорости конденсации, толщины и коэффициента преломления тонких пленок криовакуумных конденсатов этанола; ИК спектрометрический метод анализа процессов трансформаций в образцах этанола; термодесорбционный метод определения параметров превращений в твердом этаноле. В экспериментах использовался осушенный этанол с чистотой 99,99%.

Порядок проведения экспериментов был следующим. Вакуумную камеру (цилиндр диаметром 420 мм и высотой 400 мм) откачивали с помощью турбомолекулярного насоса Turbo-V 301 до давления около 10^{-8} Торр. Зеркальную подложку (медь, покрытая серебром) диаметром 40 мм, закрепленную на второй ступени микрокриогенной системы Гиффорда–Мак-Магона, охлаждали до $T = 16$ К. С помощью натекателя в камеру напускался газообразный этанол до давления конденсации $P = 5 \cdot 10^{-5}$ Торр. По достижении необходимой толщины пленки напуск газа прекращали и измеряли ИК спектр

отражения образца. Далее на спектрометре устанавливали фиксированную частоту, соответствующую значениям в интервале характеристических колебаний молекулы этанола, и начинали медленный отогрев образца с одновременным измерением сигнала спектрометра на частоте наблюдения. Скорость нагрева образцов составляла $0,05 \text{ К/с}$.

В большинстве наших экспериментов спектрометр устанавливался на частоте наблюдения $\nu = 3105 \text{ см}^{-1}$, что соответствовало полуширине поглощения полосы O–H связи молекулы этанола. Эта частота весьма чувствительна к структурным превращениям в водородо-связанных криовакуумных конденсатах, в частности воды и этанола. Тем не менее нами были проведены измерения и на других частотах, соответствующих различным типам колебаний молекулы этанола. Эти данные приведены на рис. 2 в сравнении с диаграммой состояния этанола. На рис. 2(а) показано поведение термограммы отогрева пленки криоконденсата этанола на частоте 1290 см^{-1} . Полоса на частоте 1290 см^{-1} соответствует крутильным и веерным колебаниям группы CH_2 молекулы этанола. На рис. 2(б) изображено изменение интенсивности сигнала на частоте 2890 см^{-1} . Пик на этой частоте соответствует валентным симметричным колебаниям CH_2 . Как видно на рисунках, общий характер температурной зависимости сигнала интерферометра на рассмотренных трех частотах наблюдения вполне согласован как между собой, так и с диаграммой состояния монокристаллического этанола.

На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что изменение частот характеристических колебаний молекулы этанола находится в согласии с диаграммой превращений в твердом этаноле. То есть проходящие в процессе отогрева образца его структурные изменения оказывают влияние на все основные внутри- и межмолекулярные колебания молекулы этанола.

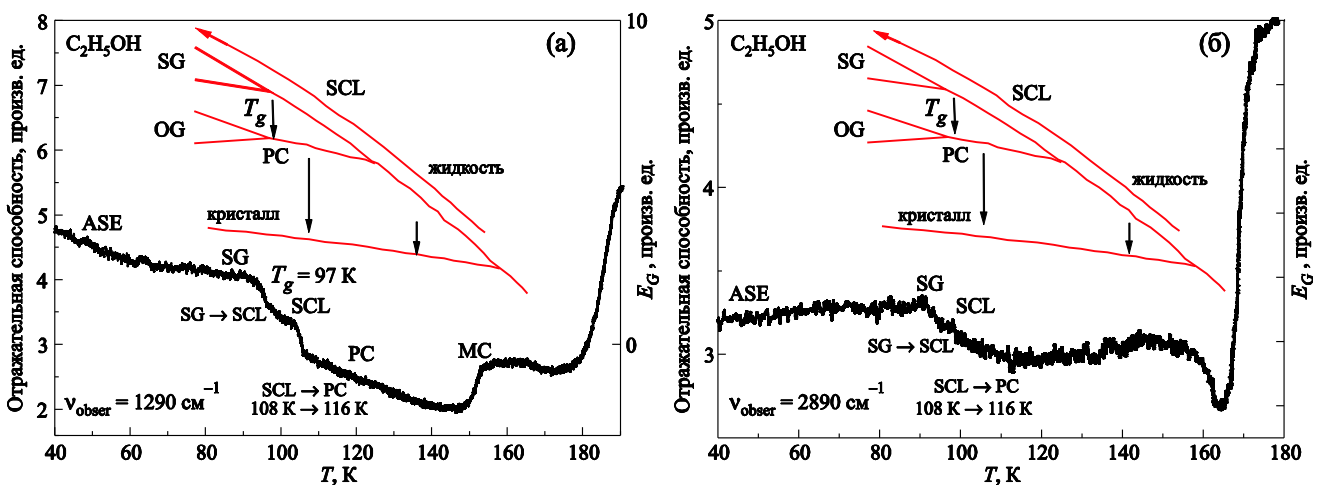


Рис. 2. Изменение сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения $\nu = 1290 \text{ см}^{-1}$ (а) и $\nu = 2890 \text{ см}^{-1}$ (б) при повышении температуры пленки этанола. $T_c = 16 \text{ К}$, $d = 1,5 \text{ нм}$, давление конденсации $P = 5 \cdot 10^{-5}$ Торр.

Основная задача настоящих исследований — изучение термостимулированных превращений криоконденсатов этанола в окрестностях температуры стеклования. При этом необходимо было учитывать указанные выше особенности поведения образцов вблизи T_g . Следовательно, необходимо максимально точно фиксировать конечную температуру нагрева, достигая определенного состояния твердого этанола. В приведенных ниже данных общим для всех экспериментов являлись температура конденсации $T = 16$ К, толщина образцов $d = 3,7$ мкм, частота наблюдения $\nu = 3105$ см⁻¹ и давление конденсации $5 \cdot 10^{-5}$ Торр.

На рис. 3 приведены температурные зависимости сигнала интерферометра, соответствующие указанным ниже этапам образования и изменения образца. Цель эксперимента — выяснить обратимость перехода Glass-SCL-Glass; подтвердить наличие перехода ASE-Glass в окрестностях $T = 80$ К.

Позиция 1. Пленка криоконденсата этанола конденсировалась из газовой фазы на подложку при $T = 16$ К. После конденсации на ИК спектрометре устанавливалась частота наблюдения $\nu = 3105$ см⁻¹.

Интервал наблюдения 1–2. Отогрев образца до температуры $T = 98$ К со скоростью 0,05 К/с. В процессе отогрева измерялся сигнал ИК спектрометра на частоте наблюдения. По достижении температуры $T = 98$ К, соответствующей температурному интервалу перехода стекло-SCL, нагрев прекращался.

На основании анализа данного этапа можно предположить, что в интервале температур 80–90 К аморфный твердый этанол (ASE) переходит в состояние структурного стекла (SG). Кроме того, в интервале температур 95–98 К предположительно осуществляется переход структурное стекло-сверхпереохлажденная жидкость (SG-SCL).

Интервал наблюдения 2–3. Осуществляется охлаждение образца, находящегося в состоянии SCL, от $T =$

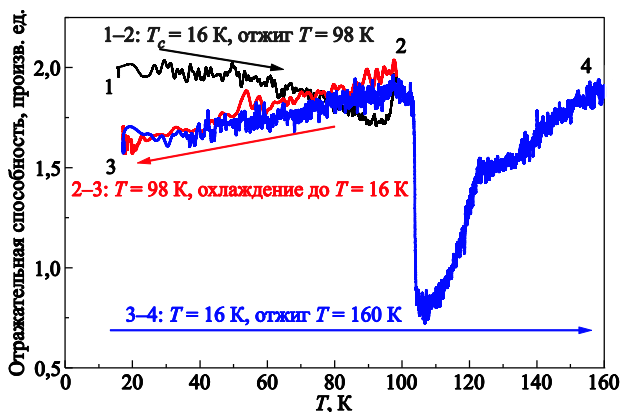


Рис. 3. Температурная зависимость сигнала ИК спектрометра. Температура конденсации $T = 16$ К. Давление конденсации $P = 4 \cdot 10^{-5}$ Торр. Толщина $d = 3,7$ мкм. Частота наблюдения $\nu = 3105$ см⁻¹. Конечная температура отогрева $T = 98$ К.

$= 98$ К до 16 К со скоростью 0,1 К/с. Плавное падение сигнала интерферометра означает смещение полосы поглощения О–Н-связи в область более низких частот, что связано, возможно, с процессом замораживания SCL-этанола в состояние структурного стекла SG.

Интервал наблюдения 3–4. Отогрев структурного стекла SG от $T = 16$ К до температуры плавления $T = 160$ К, минуя без остановки характерные значения температур трансформаций пленки этанола. Как видно, в интервале температур 16–98 К температурные зависимости сигнала интерферометра, соответствующие захлаждению и отогреву (2–3 и 3–2), совпадают. Можно предположить, что это связано с обратимостью перехода SCL → SG → SCL.

Скачкообразное изменение сигнала спектрометра при $T = 103$ К соответствует переходу сверхпереохлажденной жидкости в состояние пластического кристалла. В свою очередь, плавное изменение сигнала в интервале 105–120 К в соответствии с диаграммой состояния твердого этанола означает переход пластического кристалла в состояние моноклинного кристалла.

На рис. 4 приведены температурные зависимости сигнала интерферометра на частоте наблюдения при максимальной температуре отогрева $T = 105$ К. Эта температура соответствует образованию пластического кристалла из SCL, что сопровождается резким падением сигнала интерферометра. Как ранее нами было показано в [6], это соответствует значительному уширению полосы поглощения и уменьшению отражательной способности поверхности пленка-подложка в случае, когда пленка этанола представляет собой пластический кристалл. Именно эти факты отражают изменение сигнала спектрометра на указанной частоте наблюдения.

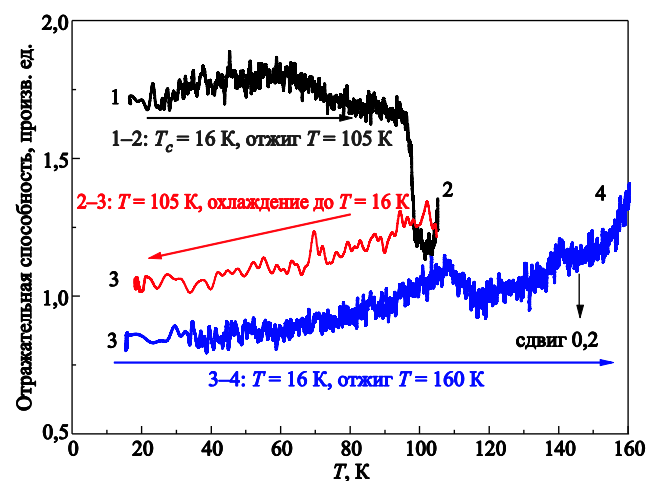


Рис. 4. Температурная зависимость сигнала ИК спектрометра. Температура конденсации $T = 16$ К. Давление конденсации $P = 5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Толщина пленки $d = 3,7$ мкм. Частота наблюдения $\nu = 3105$ см⁻¹. Температура конечного отогрева и стабилизации подложки $T = 105$ К.

Начало эксперимента соответствует положению 1, в котором пленка криоконденсата этанола толщиной $d = 3,7$ мкм конденсировалась из газовой фазы на подложку при $T = 16$ К. После конденсации измерялся ИК спектр и на ИК спектрометре устанавливалась частота наблюдения $\nu = 3105 \text{ см}^{-1}$, соответствующая амплитуде на полуширине поглощения О–Н-связи.

Интервал наблюдения 1–2. Отогрев образца до температуры $T = 105$ К со скоростью $0,05$ К/с. По достижении $T = 105$ К, соответствующей температуре существования РС, нагрев прекращается. Незначительное увеличение сигнала интерферометра соответствовало началу процесса перехода пластического кристалла в моноклинный кристалл. Этот процесс затормозился при охлаждении образца.

Общий анализ температурной зависимости сигнала интерферометра в интервале 1–2 приводит к следующим выводам. В интервале температур $80\text{--}90$ К ASE переходит в состояние SG. В интервале температур $95\text{--}98$ К наблюдается переход SG–SCL, а при $T = 98$ К — скачкообразное изменение сигнала спектрометра, ассоциирующееся с переходом сверхвязкая жидкость–пластический кристалл (SCL–PC).

Интервал наблюдения 2–3. Охлаждение образца в состоянии РС до $T = 16$ К со скоростью $0,1$ К/с. В соответствии с диаграммой состояния моноклинного образца при $T = 97$ К должен осуществляться переход РС–/OG. Этот процесс сопровождается «вымораживанием» вращательных степеней свободы молекул этанола в кубической решетке, что не должно сказываться на наблюдаемых частотах.

Интервал наблюдения 3–4. Отогрев ориентационно-го стекла OG от $T = 16$ К до температуры плавления 160 К. В связи с наложением термограмм 2–3 и 3–4 для удобства рассмотрения термограмма 3–4 смещена от-

носительно 2–3 на $0,2$ условных единицы (стрелка сдвиг).

Как видно, термограммы захлаживания и отогрева в интервале $16\text{--}105$ К совпадают. Таким образом, мы наблюдаем обратимость перехода $PC \rightarrow OG \rightarrow PC$. Скачкообразное изменение сигнала спектрометра при температуре 110 К соответствует переходу РС в состояние моноклинного кристалла.

Учитывая динамический характер процессов, протекающих в твердом этаноле в окрестностях температуры стеклования, можно прогнозировать существенную зависимость свойств образцов от времени выдержки при фиксированной температуре. Результаты такого рода эксперимента приведены на рис. 5 и 6.

Представлены температурные зависимости сигнала интерферометра для двух образцов с различной термической историей. Один из образцов (рис. 5) при нагреве от температуры конденсации $T = 16$ К до температуры $T = 100$ К сразу охлаждался, а другой (рис. 6) выдерживался при $T = 100$ К в течение 25 минут, после чего начинался процесс охлаждения. Комментируем характеристики сразу обоих рисунков, при необходимости отмечая их особенности.

Положение 1. Конденсация образца при $T = 16$ К. **Интервал наблюдения 1–2.** Отогрев до температуры $T = 100$ К.

Положение 2. Рисунок 5 — отжиг отсутствует, сразу начинается охлаждение. Рисунок 6 — отжиг при $T = 100$ К в течение 25 минут. **Интервал наблюдения 2–3.** Охлаждение до $T = 16$ К. **Интервал наблюдения 3–4.** Отогрев до $T = 160$ К.

Из сравнения рис. 5 и 6 можно сделать вывод, что общий характер кривых отогрева 1–2 для обоих рисунков похож, что говорит о хорошей повторяемости экспериментов. Вместе с тем за время отжига (рис. 6) сиг-

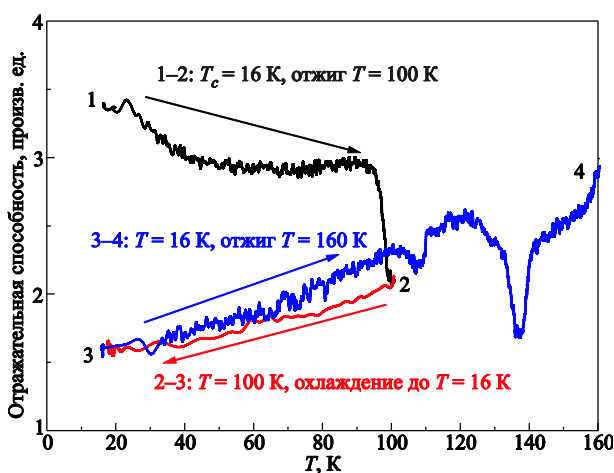


Рис. 5. Температурная зависимость сигнала ИК спектрометра. Температура конденсации $T = 16$ К. Давление конденсации $P = 7 \cdot 10^{-5}$ Торр. Толщина образца $d = 3,25$ мкм. Частота наблюдения $\nu = 3105 \text{ см}^{-1}$. Температура отогрева $T = 100$ К.

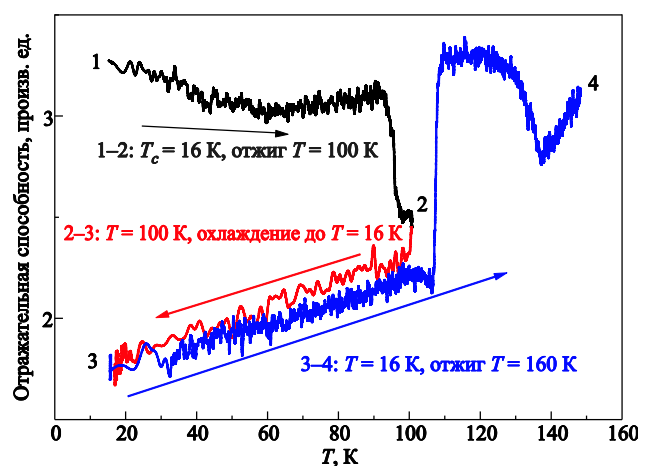


Рис. 6. Температурная зависимость сигнала ИК спектрометра. Температура конденсации $T = 16$ К. Давление конденсации $P = 7 \cdot 10^{-5}$ Торр. Толщина пленки $d = 3,25$ мкм. Частота наблюдения $\nu = 3105 \text{ см}^{-1}$. Температура отогрева $T = 100$ К. Время выдержки при $T = 100$ К, $t = 25$ мин.

нал интерферометра значительно изменился (положение 2 на рис. 6 существенно сместилось вниз), что свидетельствует об интенсивном протекании релаксационных процессов в образце при фиксированной температуре 100 К. Таким образом, можно сделать вывод, что процесс превращения сверхпереохлажденной жидкости в пластический кристалл (SCL-PC) не является скачкообразным, а существенно растянут во времени. Представленные на рис. 5 и 6 результаты испытаний могут соответствовать образцам с различными концентрационными соотношениями между SCL и PC.

Совпадение кривых охлаждения 2–3 и отогрева 3–4 до $T = 100$ К свидетельствует об обратимости наблюдаемых процессов, учитывая при этом, что в результате отжига это могут быть различные образцы. Поведение температурной зависимости сигнала интерферометра при отогреве от $T = 100$ К и до испарения демонстрирует качественную схожесть процессов при существенном различии в их амплитудах. Плавное и незначительное изменение сигнала интерферометра при температуре около 110 К на рис. 5 и резкое скачкообразное возрастание сигнала при той же температуре на рис. 6 — это один и тот же процесс перехода пластического кристалла в моноклинный кристалл образцов с различным концентрационным соотношением (SCL+PC). Значительное падение сигнала в интервале 130–140 К отражает, на наш взгляд, превращения в моноклинном кристалле, что для моноклинных образцов твердого этанола ранее отмечалось в [16].

Выводы

Основным выводом проведенных исследований является тот факт, что поведение тонких пленок криоконденсатов этанола, полученных в ходе конденсации из газовой фазы на криоподложке, находится в хорошем соответствии с диаграммой состояния образцов твердого этанола, полученных из жидкой фазы в ходе сверхбыстрого охлаждения (quenching). Это дает нам основание использовать данную диаграмму в качестве верификационной основы интерпретации обсуждаемых в настоящей работе результатов и сделать следующие заключения.

1. Пленки криовакуумных конденсатов этанола, образованные из газовой фазы при давлении $P = 10^{-3}$ Па на подложке при температуре конденсации 16 К, находятся в аморфном состоянии. Повышение температуры образцов до $T \approx 80$ К приводит к трансформации ASE в структурное стекло, которое по своим свойствам близко стеклоподобному состоянию, образуемому из жидкой фазы в ходе ее сверхбыстрого охлаждения. Этот факт подтверждается схожим поведением этих двух веществ в процессе дальнейшего повышения их температуры.

2. Анализ температурных зависимостей сигнала интерферометра, полученных на различных частотах наблюдения ($\nu = 3105 \text{ см}^{-1}$ — O–H-связь; $\nu = 1290 \text{ см}^{-1}$ — крутильные и веерные колебания; $\nu = 2890 \text{ см}^{-1}$ — валентные симметричные колебания), указывает 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.

3. Нагрев аморфной пленки этанола до $T = 97$ К приводит к началу превращения структурного стекла в состояние сверхпереохлажденной жидкости. Охлаждение образца от температуры, не превышающей 98 К, приводит к реализации обратимого перехода SCL-SG-SCL.

4. Нагрев образцов до температуры в окрестностях $T = 105$ К приводит к образованию пластического кристалла — кубический кристалл с наличием вращательной степени свободы молекул в узлах решетки. Если образец в дальнейшем охлаждать, то пластический кристалл в результате вымораживания вращательной подсистемы переходит в состояние ориентационного стекла (PC-OG). Этот переход в интервале температур 16–105 К является обратимым, как и для классических образцов твердого этанола.

5. Исследования поведения во времени образцов, находящихся при фиксированной температуре незначительно выше температуры стеклования (в наших экспериментах $T = 100$ К), указывают на то, что в образце при постоянной температуре продолжают интенсивные релаксационные процессы. Процесс перехода переохлажденной жидкости в пластический кристалл оказывается существенно растянутым во времени. Это приводит к тому, что в зависимости от времени «отжига» могут быть получены образцы с различными концентрационными соотношениями между SCL и PC. Кроме того, на состав образца может влиять также и скорость нагрева образцов, что должно сказаться на характере последующих трансформаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан, Грант № 1130/ГФ

1. P.W. Anderson, *Science* **267**, 1615 (1995).
2. P.G. Debenedetti, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1669 (2003).
3. I. Kohl, L. Bachmann, A. Hallbrucker, E. Mayer, and T. Loertingab, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3210 (2005).
4. G.P. Johari, *J. Chem. Phys.* **119**, 2935 (2003).
5. Y. Yue and C. Angell, *Nature* **427**, 717 (2004).
6. Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev, M. Kaikanov, and V. Kurnosov, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 333 (2009) [*LowTemp. Phys.* **35**, 251 (2009)].

7. А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Жумагалиулы, В. Курносов, Н. Токмолдин, *ФНТ* **33**, 627 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 472 (2007)].
8. А. Алдияров, М. Арюткина, А. Дробышев, В. Курносов, *ФНТ* **37**, 659 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 524 (2011)].
9. М. Ramos, S. Viera, F. Bermejo, J. Davidowski, H. Fischer, H. Schober, H. Gonzales, C. Loong, and D. Price, *Phys. Rev.* **78**, 82 (1997).
10. O. Haida, H. Suga, and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 1133 (1977).
11. А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Жумагалиулы, В. Курносов, Н. Токмолдин, *ФНТ* **33**, 479 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 355 (2007)].
12. А. Дробышев, К. Абдыкалыков, А. Алдияров, В. Курносов, Н. Токмолдин, Д. Жумагалиулы, *ФНТ* **33**, 916 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 699 (2007)].
13. C. Talon, M. Ramos, S. Vieira, G. Guello, F. Bermejo, A. Griado, M. Senent, S. Bennington, H. Fischer, and H. Schober, *Phys. Rev. B* **58**, 745 (1998).
14. C. Talon, M. Ramos, and S. Vieira, *Phys. Rev. B* **66**, 012201 (2002).
15. J.M. Bakke and L.H. Bjerkeseth, *J. Mol. Struct.* **60**, 333 (1980).
16. M.A. Ramos, I. Shmyt'ko, E. Arnautova, R. Jiménez-Riobóo, V. Rodriguez-Mora, S. Vieira, and M.J. Capitán, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4769 (2006).

Transformation of cryovacuum condensates of ethanol near the glass transition temperature

A. Drobyshev, A. Aldiyarov, K. Katpaeva,
E. Korshikov, V. Kurnosov, and D. Sokolov

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.

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

Keywords: supercooled liquid, plastic crystal, monoclinic crystal, glass transition temperature, IR spectrum, cryocrystal, laser interferometer.