

## Динамика кристаллизации твердого этанола

В.Б. Ефимов, А.Н. Изотов, О.Г. Рыбченко

*Институт физики твердого тела РАН, Черногловка, Московская обл., Россия*

E-mail: victor\_efimov@yahoo.co.uk,  
efimov@issp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 7 мая 2018 г., опубликована онлайн 28 августа 2018 г.

Экспериментальные исследования кинетики фазовых переходов образцов этилового спирта  $C_2H_5OH$  из аморфной в кристаллическую фазу показали, что скорость переходов и их энергетические характеристики сильно зависят от размеров и состава образцов (спирт-ректификат, абсолютный спирт). Массивные аморфные образцы спирта-ректификата размерами в несколько миллиметров кристаллизовались почти полностью в моноклинную фазу за несколько часов при температуре  $T \sim 125$  К, в то время как в аморфных нанокластерных образцах, состоящих из кластеров размерами порядка десятков нанометров, подобный переход наблюдали при  $T \sim 110$  К. Характерные времена перехода из одной кристаллической фазы в другую также сильно отличались. Температуры перехода из пластической фазы в моноклинную как массивных, так и нанокластерных образцов абсолютного спирта были ниже (100–105 К), и кристаллизация нанокластерных образцов происходила существенно быстрее. Показатели степени во временной зависимости  $x \sim t^n$  по модели ЖМАК (кристаллизация аморфного вещества) сильно зависели от температуры, и для нанокристаллитов составляли порядка единицы и менее, в то время как для массивных образцов показатель степени  $n$  оказался ближе к двум как для ректификата, так и для абсолютного спирта.

Ключевые слова: этанол, кристаллизация, аморфное состояние, рентгеновская дифракция.

### Введение

Проблема кристаллизации аморфного вещества и исследование динамики таких процессов имеют давнюю историю. Достаточно вспомнить классическую теоретическую работу Колмогорова [1], позднее и независимо подобные расчеты были проведены Jonson и Mehl [2] и популяризованы Avrami [3]. Теперь эта теория кратко называется ЖМАК — по именам всех причастных к ее созданию. Суть этих рассуждений сводится к двум последовательным процессам: первоначально из аморфной фазы возникает зародыш кристалла с некой вероятностью этого процесса, затем этот зародыш начинает расти за счет термоактивированного движения атомов или молекул вещества из хаотичного (аморфного) расположения в упорядоченное (кристаллическое) состояние. Оба эти процесса для термоактивированного формирования определяются температурой, при которой находится вещество. Количество закристаллизованного вещества будет зависеть от длительности ожидания и анизотропии роста кристалла [4].

Для формирования новой фазы внутри старой существенными являются поверхностная энергия раздела между старой и новой фазами, а также объемные на-

пряжения при разных плотностях фаз. Эти факторы выявляют принципиальное различие кинетики фазовых переходов для массивных и нанообразцов, скорость перекристаллизации в которых может резко различаться. Кроме того, в нанокластерах аморфного вещества возможно зарождение новой фазы и рост кристаллита с поверхности кластеров, что для массивного образца дает пренебрежимо малый эффект.

В последнее время появился ряд работ, в которых, в частности, было отмечено формирование нанокристаллитов в массивном аморфном веществе и проведены исследования кинетики фазовых переходов [5–8]. Однако во всех этих исследованиях проводились измерения (оценки) концентрации кристаллической фазы после перестройки из аморфного состояния, определялся размер зерен и изучалась кинетика такого перехода только для одного типа аморфных структур — такого, который получается для данного состава при имеющейся технологии формирования. Это были или сравнительно массивные образцы, полученные при быстром охлаждении, или тонкие ленты.

При проведении исследований мы изучали кинетику фазовых переходов в кристаллическое из аморфного состояния образцов с двумя разными размерами: с

размерами в несколько миллиметров и всего в несколько десятков нанометров. В качестве исследуемого вещества выбрали спирт абсолютный и ректификат с ~4% связанной воды. Образцы спирта становятся аморфными при быстром охлаждении [9]. Для приготовления нанокластерных образцов использована разработанная нами ранее методика [10].

### Кристаллизация этанола

Процессы фазовых переходов в этаноле достаточно хорошо изучены. Так, исследование фазовых переходов достаточно подробно проводилось методами рентгеновской дифрактометрии [11–14], рамановской спектроскопии [12], измерения удельной теплоемкости [13, 15–20], диэлектрической восприимчивости [21], рассеяния нейтронов [13, 15, 22–23], изучения теплопроводности [24] и отражения инфракрасного и видимого света [25, 26].

Стабильная кристаллическая фаза для абсолютного спирта существует в области температур ниже 160 К. Это моноклинная фаза (М):  $Pc$ ,  $a = 5,377 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,882 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,255 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,2^\circ$ ,  $V = 298,6 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1,025 \text{ г/см}^3$ . Однако при быстром охлаждении жидкости формируется аморфная фаза, поведение которой и последующие преобразования существенно зависят от состава исходного образца. Эксперименты проводили с двумя чистыми формами спирта: спирт-ректификат (СР) с азеотропным содержанием воды ~4% и абсолютный спирт (АС) с содержанием воды < 0,1%. Для АС температура плавления моноклинной фазы 159 К, в то время как для СР — 151 К. При быстром охлаждении со скоростями 1–15 К/мин моноклинная фаза не успевает сформироваться, и переохлажденная жидкость (SCL) формирует ориентационно неупорядоченную кристаллическую фазу (ODC) при температурах ниже 98 К. Только очень быстрое охлаждение (quench) до азотных температур со скоростями выше 30 К/мин приводит к формированию полностью неупорядоченного аморфного состояния [27]. Охлаждение до температур между 98 и 125 К приводит к формированию пластического кристалла (РС), который при росте температуры выше 125 К кристаллизуется в моноклинную фазу. Пластический кристалл представляет собой динамически разупорядоченную фазу с ОЦК решеткой,  $a = 5,381 \text{ \AA}$ . Спирт-ректификат достаточно легко формирует аморфное состояние, РС фаза для него не наблюдается [28], а переход осуществляется сразу в моноклинную фазу.

Процесс кристаллизации аморфной фазы, а в наших экспериментах для всех образцов начинали с аморфной фазы, описывается уравнениями ЖМАК. Рост кристаллической фазы, соответствующий переходу фазы  $\alpha$  в  $\beta$ , должен сопровождаться сохранением суммарного объема:

$$V = V_\alpha + V_\beta. \quad (1)$$

Относительное количество закристаллизовавшейся  $\beta$ -фазы запишем как

$$x = V_\beta / V. \quad (2)$$

В общем виде для произвольного соотношения анизотропии роста новой фазы можно записать

$$x = 1 - \exp(-kt^n), \quad (3)$$

где  $k$  — энергетическая характеристика процесса фазового перехода,  $t^n$  — временная зависимость зарождения и роста новой фазы. В конечном виде экспериментальную зависимость можно строить в логарифмических координатах:

$$\ln(-\ln(1-x)) = \ln k + n \ln t. \quad (4)$$

Приведенная выше зависимость скорости роста новой фазы дает информацию о физической природе процесса кристаллизации: первое слагаемое, зависящее от термоактивационных процессов, — о вероятности образования зародыша и скорости роста новой фазы (для трехмерного роста, например,  $k = \pi \dot{N} \dot{G}^3 / 3$ , где  $\dot{N}$  и  $\dot{G}$  — скорость нуклеации зародышей и скорость роста радиуса сферической частицы), второе слагаемое — о природе образования зародыша и анизотропии роста новой фазы, если она присутствует. Так, анизотропия кристаллизации, например, замедленный рост по одному из кристаллографических направлений или дендритная кристаллизация дадут величину  $n \sim 3$  или 2 [4]. Рост кристаллической фазы с поверхности без образования зародыша, например, уменьшит величину  $n$  еще на 1.

### Методика приготовления образцов и проведения измерений

#### Методика приготовления образцов

Массивные образцы готовились путем быстрого замораживания до температур жидкого азота небольшого количества спирта, заполнявшего углубление в измерительной подложке из монокристаллического германия или плавленого кварца. В дальнейшем подобные образцы называются bulk — абсолютный или обычный спирт-ректификат.

Для приготовления нанокластеров аморфного спирта использовалась методика формирования образцов при охлаждении до гелиевых температур смеси малого количества паров спирта с большим количеством гелиевого газа через образование примесь-гелиевых гелей [10, 29]. В процессе охлаждения смеси за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия атомы гелия окружают притягивающие центры примеси (в данном случае молекулы спирта), частично изолируя молекулы примеси. Такие кластеры слипаются в частицы размерами порядка нескольких десятков нанометров [30–32]. Эти частицы выглядят как рыхлая вата, мягкие волокна или даже дым в зависимости от использованной концентрации паров спирта.

В процессе отогрева происходит распад спиртового-гелиевой смеси, газ гелий из нанокластеров уходит, и гель превращается в белый порошок. На рис. 1 показаны температурные зависимости процесса распада дейтерированного этанол-гелиевого геля  $C_2D_5OD+He$  в процессе отогрева образца при измерении интенсивности прямого нейтронного пучка. На графике хорошо видно изменение интенсивности пучка в верхней и нижней частях ампулы с образцом при испарении гелия из рабочей ячейки. Образец оседает и уходит из верхней части ампулы, в то время как в нижней части он становится плотнее. При температуре выше 90 К, по-видимому, энергия связи молекулы этанола с атомом гелия становится меньше тепловой энергии и структура в нижней части ампулы рассыпается в аморфный порошок на дне ячейки, в результате чего интенсивность пучка и внизу резко возрастает.

Как показали предварительные исследования [23], размер частиц порошка дейтерированного спирта (рассчитанный по рассеянию нейтронов при гелиевых температурах) и абсолютного спирта (оцененный по размерам образовавшихся кристаллитов при температурах выше азотных) порядка нескольких десятков нанометров. В дальнейшем эти образцы обозначены как gel-образцы.

*Методика измерений кинетики фазовых переходов*

Для определения кинетики фазовых переходов в образцах был выбран изотермический метод измерения концентрации кристаллической фазы по рентгеновской дифракции.

Дифракционные измерения проводились на рентгеновском дифрактометре Siemens D500 с проточным азотным криостатом. Gel-образец из сосуда Дьюара с жидким азотом переносился на холодную подложку криостата дифрактометра. Глубина выемки под образец на подложке составляла 0,3 мм, диаметр 10 мм. На

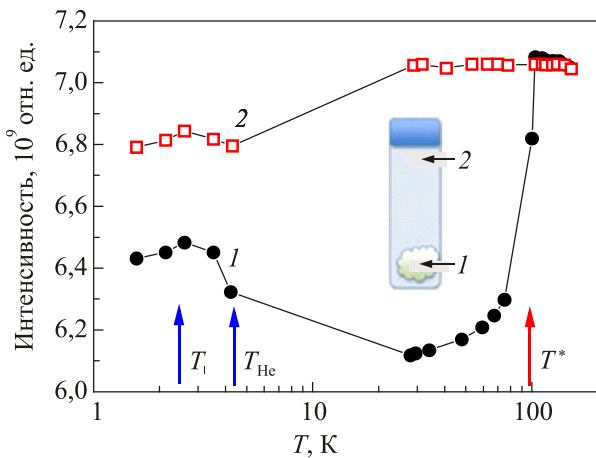


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности прохождения прямого пучка нейтронов в двух точках ампулы: внизу возле дна (1) иверху (2).

некоторых дифрактограммах присутствовали малоинтенсивные линии гексагонального льда *lh*, который мог образовываться из водяного пара, сконденсированного на поверхности образца в процессе его переноса в дифрактометр. Линии льда *lh* использовались дополнительно в качестве репера при обработке дифрактограмм.

Рентгеноструктурные исследования проводили при температуре, близкой к азотной ( $T_m \sim 85$  К), при которой перестройки структуры не наблюдалось. Проверка показала, что образцы, исходно имеющие аморфную структуру, остаются стабильными при азотных температурах более полугода, спектр не меняется, никаких линий, соответствующих кристаллическим фазам, не возникает.

Для инициирования фазового перехода из аморфного в кристаллическое состояние температуру образца повышали до температуры «отжига» и выдерживали при ней определенное время. Отжиги проводились в интервале температур 105–150 К. Температура при отжиге поддерживалась с точностью  $\pm 1$  К. Затем образец охлаждался до температуры измерения. Время измерения рентгеновской дифракции обычно составляло нескольких часов. Процедура отжига повторялась несколько раз до полного исчезновения аморфной фазы или завершения фазового перехода между фазами твердого этанола.

Низкотемпературные рентгеновские исследования проводились в криостате xrayCRYO205S, совмещенном с рентгеновской установкой [33]. Криостат был сконструирован для работы с гониометром дифрактометра Siemens D500. Узел крепления допускает применение держателей образца различных конструкций, в том числе кювет для сыпучих порошковых материалов. Контроль температуры образцов осуществлялся выше температуры жидкого азота. Жидкий азот подается к месту крепления образца через капилляр из вертикально расположенного внешнего резервуара в горизонтально расположенную шахту с образцом и испаряется на теплообменнике. Температура образца регулируется при помощи двухконтурной системы регулирования, которая включает в себя управление потоком паров азота и резистивным нагревателем на теплообменнике. Поток газа создается за счет избыточного давления в азотном резервуаре, которое устанавливается дифференциальным регулятором давления в маностате. Комбинированная система регулирования потока газа и температуры теплообменника позволяет получать высокую точность поддержания температуры и низкий расход жидкого азота. Замена образца осуществляется через боковой фланец шахты. Такая схема позволяет проводить холодную загрузку, быстро (за время меньше минуты) перемещая образец на подложку из жидкого азота в рабочую камеру при температуре рабочей камеры  $\sim 80$  К.

Как показали опыты, рабочая камера и образец при этой процедуре не успевают нагреться выше 90 К.

В экспериментах отогрев образца до температуры отжига обычно происходил со скоростью порядка 2–4 К/мин, охлаждение после отжига к температуре измерения (~ 85 К) — со скоростью 4–10 К/мин.

**Динамика кристаллизации аморфного этанола**

Динамика процесса кристаллизации аморфного этанола исследовалась путем оценки соотношения аморфной и кристаллической составляющих в образце в ходе последовательных отжигов при заданной температуре; размер кристаллитов оценивался по полуширине дифракционных линий. Измерения проводились при температуре немного выше азотной, что позволяло «заморозить» процесс формирования кристаллической фазы на время проведения дифракционного эксперимента. Процедура отжига повторялась на этом же образце, время обработки суммировалось.

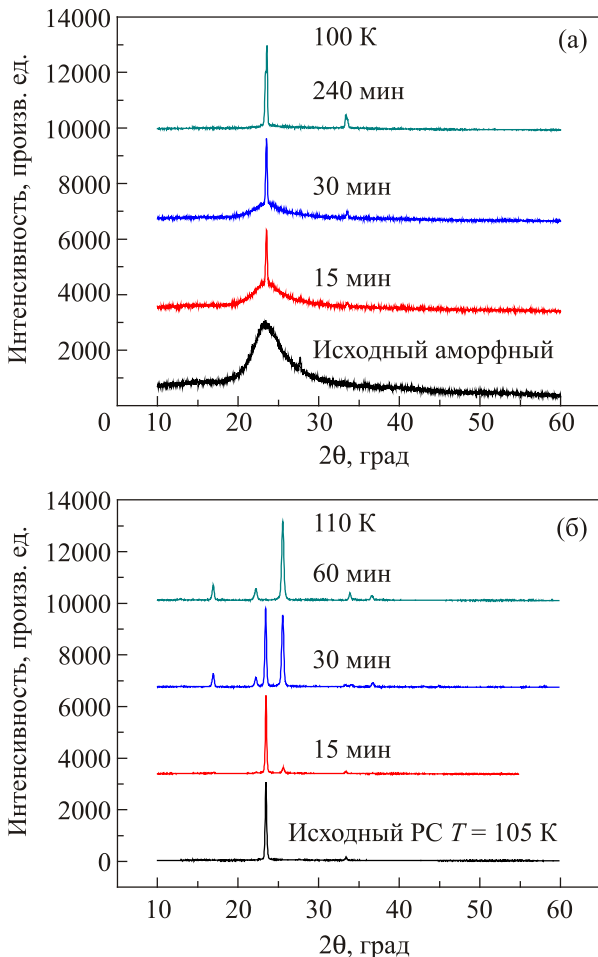


Рис. 2. Дифрактограммы, снятые после последовательных выдержек при температурах 100 и 110 К; абсолютный этанол, массивный образец: (а) кристаллизация аморфного этанола в РС фазу, (б) фазовый переход из РС фазы в моноклинную.

На рис. 2 приведены дифрактограммы, демонстрирующие характерные изменения аморфной фазы и рост кристаллов РС фазы при  $T = 100$  К, а также фазовый переход РС → М фаза при  $T = 110$  К для массивного образца абсолютного спирта; измерения выполнены на одном и том же образце. Как видно на рисунке, по мере отжига при  $T = 100$  К количество аморфной фазы убывает, в то время как увеличивается интенсивность линий кристаллической фазы РС (рис. 2(а)).

Для проведения временных исследований перекристаллизации из РС фазы в моноклинную, образец, прошедший отжиг при  $T = 100$  К в течение 4 часов, выдерживался еще один час при 105 К для полного формирования РС фазы из аморфного состояния. После этого проводились последовательные выдержки при температуре 110 К. Как видно на рис. 2(б), в процессе этих обработок на дифрактограмме появляются и растут линии, соответствующие моноклинной фазе, и убывает количество РС фазы. Также хорошо видно, что отжиг при 110 К в течение одного часа приводит к практически полному исчезновению РС фазы.

Кристаллизация gel-образцов происходит в общих чертах так же, однако есть различие в кинетике процессов. Сравнение скорости перехода из аморфной фазы в фазу пластического кристалла РС для двух температур приведено на рис. 3 для bulk- и gel-образцов. Обратим внимание на существенно различные наклоны временных зависимостей роста РС фазы для массивных и нанокристаллических образцов (рис. 3). Так, для массивных образцов коэффициент  $n$  в (4) находится ближе к 2, в то время как для нанокластеров  $n < 1$ , что явно указывает на разный механизм формирования и роста РС фазы в bulk- и gel-образцах для абсолютного спирта. Для bulk-образцов величина  $k$ , описывающая энергетические характеристики процесса перехода из аморфного в кристаллическое состояние, также

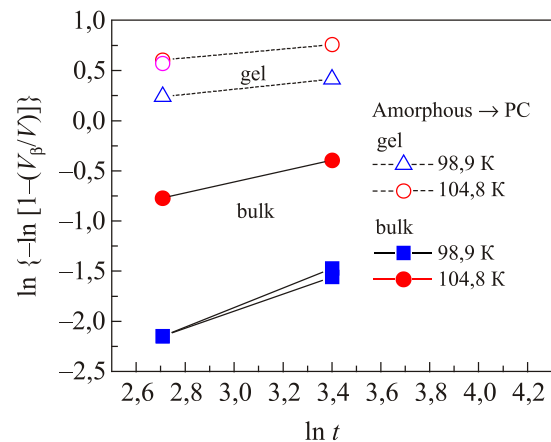


Рис. 3. Скорость формирования РС фазы для bulk- и gel-образцов при разных температурах.

сильнее зависит от температуры, чем для нанокластерных образцов. Это может означать, что термоактивированные процессы менее значимы для кристаллизации образцов малых размеров, для которых, например, рост кристалла может начинаться на внешних границах образца без образования зародыша конечных размеров.

*Спирт-ректификат*

Кристаллизация из аморфного состояния спирта-ректификата отличается от того же процесса в абсолютном спирте одним существенным обстоятельством: в ректификате происходит формирование моноклинной фазы непосредственно из аморфной, минуя стадию РС. На рис. 4 показаны характерные временные зависимости концентрации аморфной фазы в ходе процесса кристаллизации массивного образца спирта-ректификата при двух температурах. Скорость формирования моноклинной фазы резко возрастает при возрастании температуры, что указывает на термоактивационный характер процесса.

В нанокластерных образцах спирт-ректификат переходит из аморфной фазы в моноклинную также без прохождения РС фазы. Выяснилось, что аморфные gel-образцы почти полностью переходят в кристаллическое М состояние за время порядка часа при температуре 105–110 К, в то время как bulk-образцы для подобного перехода необходимо нагревать до температур 120–125 К. При более низких температурах процесс кристаллизации для bulk-образцов затягивается на неизмеримо долгое время.

Как показали результаты измерений, скорость кристаллизации резко различалась для образцов разной природы: массивных (bulk) и наноразмерных (gel), полученных из абсолютного спирта и ректификата. Температуры, при которых образцы практически полностью

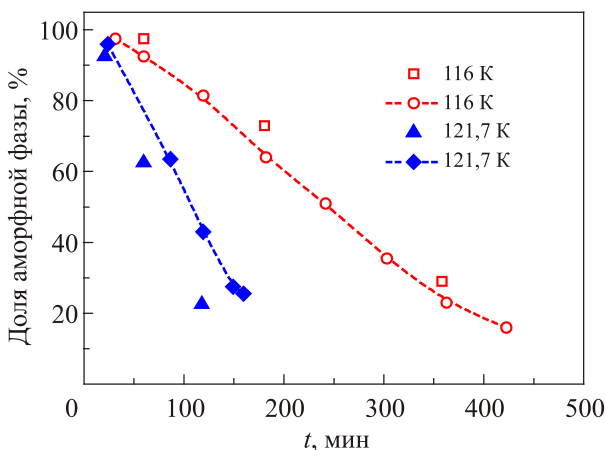


Рис. 4. Изменение доли аморфной фазы bulk-образца в ходе температурной обработки при 116 и 121,7 К. Температура рентгеновских измерений 82 К, спирт-ректификат. Разные значки соответствуют разным образцам.

кристаллизуются, так же существенно отличаются для нанокластерных и массивных образцов.

Абсолютный спирт, как описано выше, а также отмечалось ранее [14], кристаллизуется в РС, и лишь при более высоких температурах за разумное время (порядка нескольких часов) наблюдается фазовый переход между двумя кристаллическими фазами: РС → М. На рис. 5 приведены зависимости концентрации кристаллической фазы для абсолютного и спирта-ректификата для массивных и нанокластерных образцов. Конечно, фазовые переходы кристаллизации в РС и моноклинную фазу должны иметь существенно различные энергетические характеристики, тем не менее можно провести качественные оценки процессов кристаллизации для ректификата и абсолютного спирта в bulk- и gel-образцах.

Следуя соотношению (4), наклон временных зависимостей на рис. 5(а) указывает на схожий механизм кристаллизации РС фазы в случае абсолютного спирта и моноклинной в случае bulk-образцов спирта-ректификата. Можно предположить одинаковый механизм фор-

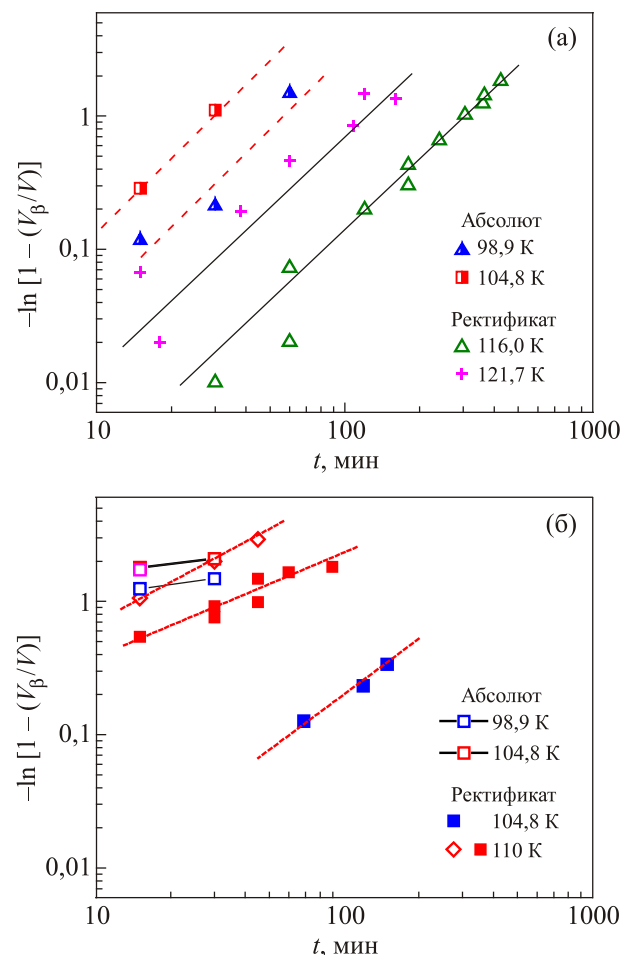


Рис. 5. Скорость формирования кристаллической фазы ( $V_\beta$ ) для bulk- (а) и gel- (б) образцов. Каждый набор значков — новый образец.

мирования зародышей и одинаковую геометрию роста (в отношении возможной анизотропии) в массивных образцах. Величина  $k$  в соотношении (4) для разных температур для абсолютного и спирта-ректификата существенно отличаются, что указывает на термоактивированный механизм динамических процессов (вероятность образования зародыша и скорость роста кристаллита) и разные скорости теплового движения для молекул спирта со связанной водой (спирт-ректификат) и без нее (абсолютный).

Для нанокластерных образцов наклоны временных зависимостей различаются более значительно для абсолютного и спирта-ректификата (рис. 5(б)). Это может быть связано с разными механизмами формирования зародышей для этих модификаций спирта или (и) с разной геометрией роста РС и М фаз.

Еще одна характеристика, полученная из проведенных рентгеновских исследований, — это размеры кри-

сталлитов при кристаллизации образцов из аморфной фазы. Данные оценок приведены на рис. 6 для спирта-ректификата. Видно, что размер кристаллитов *gel*-образцов практически не изменяется с температурой отжига. Сравнение с нейтронными исследованиями показало, что полученные (SANS измерения) размеры нанокластеров дейтерированного спирта порядка нескольких десятков нанометров [30], что близко к размерам кристаллитов на графике. Это позволяет сделать вывод, что при фазовом переходе нанокластеры кристаллизуются независимо друг от друга, при этом моноклинная фаза занимает весь объем частицы, а объединения соседних частиц не происходит.

Для образцов массивного аморфного этанола увеличение концентрации кристаллической фазы сопровождается также ростом размеров кристаллитов, что может быть объяснено обычным процессом роста зародыша за счет окружающей его аморфной фазы.

### Заключение

Проведены исследования фазовых переходов кристаллизации аморфного этанола на образцах разных размеров. Образцы, приготовленные путем быстрого охлаждения до температур жидкого гелия и состоящие из гелия и малого количества (2–4%) спирта-ректификата или абсолютного спирта, представляли собой нанокластеры с размерами порядка нескольких десятков нанометров. Другой тип образцов изготавливался путем резкого охлаждения этанола до температуры жидкого азота. Размеры таких массивных образцов несколько миллиметров.

Кристаллизация таких образцов вполне удовлетворительно описывается теорией ЖМАК. Количество новой фазы описывается степенной зависимостью от времени  $x = 1 - \exp(-kt^n)$ , где  $k$  — энергетическая характеристика процесса кристаллизации. При кристаллизации аморфного этанола  $k$  и  $n$  зависят от температуры кристаллизации и различны для абсолютного и обычного спирта-ректификата.

Температура интенсивной кристаллизации, при которой аморфная фаза исчезала за времена порядка часа, для нанокластеров спирта-ректификата была порядка 110 К, в то время как для массивных образцов  $T \sim 125$  К. Для спирта-ректификата аморфная фаза кристаллизовалась сразу в моноклинную фазу.

Кристаллизация аморфных образцов абсолютного спирта проходила стадию РС фазы, характерные времена для температур 100 и 105 К для *bulk*- и *gel*-образцов различались. Для массивных образцов времена были много больше, чем для нанокластерных, но различие не столь существенно, как для обычного спирта-ректификата с азеотропным содержанием воды  $\sim 4\%$ .

В случае нанокластерных образцов временной показатель степени порядка единицы для спирта-ректификата, для абсолютного — меньше единицы, в то

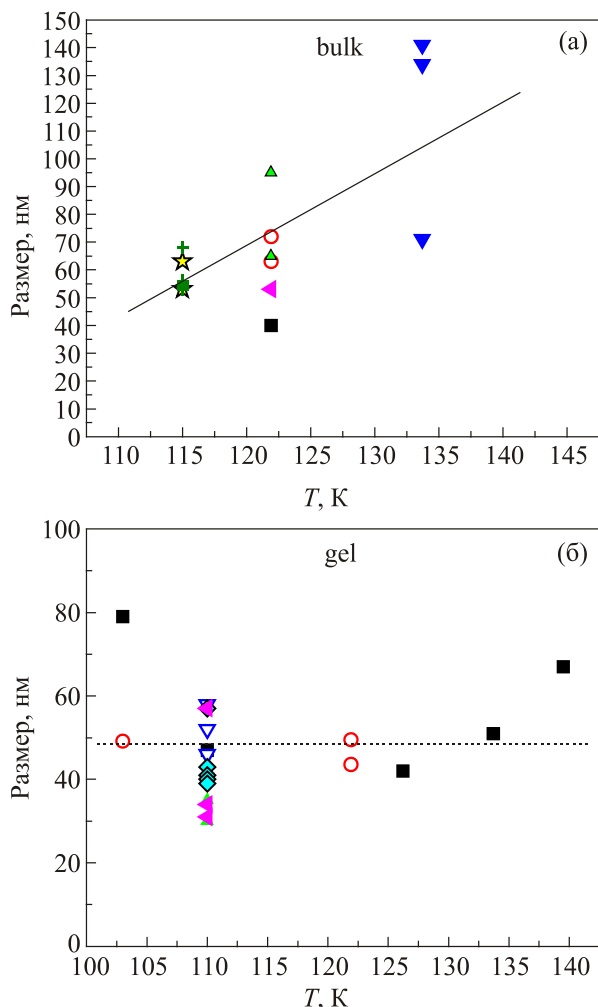


Рис. 6. Температурные зависимости оцененных размеров формируемой моноклинной фазы при ее кристаллизации из аморфного состояния для *bulk*- (а) и *gel*- (б) образцов, отжиге при разных температурах, спирт-ректификат. Разные значки соответствуют разным образцам.

время как для массивных образцов ректификата и абсолютного спирта  $n \sim 2$ . На основании этих наблюдений сделан вывод о различном характере зарождения кристаллической фазы для образцов разных размеров. Для нанокластерных образцов формирование зародышей кристаллической фазы, по-видимому, не зависит от времени, что можно объяснить ростом кристаллов с поверхности, а для массивного образца рост зерен начинается с образования зародышей в объеме образца и их последующего роста.

Однако для ответов на вопросы о природе образования зародышей, геометрии и возможной анизотропии роста кристаллитов в процессе кристаллизации аморфного этанола, об энергетических характеристиках процесса роста кристаллитов, их термоактивационные (а возможно, и барьерные) механизмы, о влиянии связанной воды в спирте на процессы кристаллизации требуются дополнительные исследования.

Авторы благодарны А.С. Аронину и Л.П. Межов-Деглину за полезные обсуждения и С.С. Хасанову за интерес к работе. Работа выполнена в рамках Госзадания и частично поддержана грантом РФФИ 17-02-00754.

1. А.Н. Колмогоров, *Изв. АН СССР, Сер. Матем.* **1** (3), 355 (1937).
2. W.A. Johnson and R.F. Mehl, *Trans. AIME* **135**, 416 (1939).
3. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939); M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940).
4. M. Celikbilek, A.E. Ersundu, and S. Aydin, *Crystallization Kinetics of Amorphous Materials*, In book: *Advances in Crystallization Processes*, Dr.Y. Mastai (ed.), InTech (2012).
5. S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, and S.S. Saremi, *J. Mater. Sci. & Techn.* **27**, 735 (2011).
6. S.A. Gridnev, A.G. Gorshkov, and A.V. Sitnikov, *Ferroelectrics* **374**, 50 (2008).
7. F.X. Qin, N.F. Zhang, B.Z. Ding, and Z.Q. Hu, *Intermetallics* **12**, 1197 (2004).
8. C. Tomasz, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **101**, 615 (2010).
9. O. Haida, H. Suga, and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 1133 (1977).
10. V. Efimov and L. Mezhev-Deglin, *Method of preparation of nanoparticles from gases and vapor of fluids*, Patent No. 2399581 (2010).
11. Per-Gunnar Joansson, *Acta Cryst. B* **32**, 232 (1976).
12. A. Srinivasan, F.J. Bermejo, A. De Andres, J. Dawidowski, J. Zúñiga, and A. Criado, *Phys. Rev. B* **53**, 8172 (1996).
13. F.J. Bermejo, A. Criado, R. Fayos, R. Fernández-Perea, H.E. Fischer, E. Suard, A. Gueyilah, and J. Zúñiga, *Phys. Rev. B* **56**, 11536 (1997).
14. M. 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).
15. M. Ramos, S. Vieira, F.J. Bermejo, J. Dawidowski, H.E. Fischer, H. Schober, M.A. Gonzalez, C.K. Loong, and D.L. Price, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 82 (1996).
16. V. Rodrigues-Mora and M. Ramos, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 263 (2008).
17. B. Kabtoul, R.J. Jimenez-Rioboo, and M. Ramos, *Philos. Mag.* **88**, 4197 (2008).
18. E. Perez-Enciso and M. Ramos, *Thermochemica Acta* **461**, 50 (2007).
19. C. Talon, M. Ramos, and S. Vieira, *Phys. Rev. B* **66**, 012201 (2002).
20. B. Kabtoul and M. Ramos, *Phys. Status Solidi A* **208**, 2249 (2011).
21. M.A. Miller, M. Jimenez-Ruiz, F.J. Bermejo, and N.O. Birge, *Phys. Rev. B* **57**, R13977 (1998).
22. R. Fayor, F.J. Bermejo, J. Dawidowski, H.E. Fischer, and M.A. González, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3823 (1996).
23. V. Efimov, A. Izotov, L. Mezhev-Deglin, V. Nesvizhevskii, O. Rybchenko, and A. Zimin, *Fiz. Nizk. Temp.* **41**, 603 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 473 (2015)].
24. A.I. Krivchikov, O.A. Korolyuk, and I.V. Sharapova, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 95 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 74 (2012)].
25. А. Дробышев, А. Алдияров, К. Катпаева, Е. Коршиков, В. Курносков, Д. Соколов, *ФНТ* **39**, 919 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 714 (2013)].
26. A. Aldiyarov, A. Drobyshev, and E. Korshikov, *Phys. Solid State* **54**, 1387 (2012).
27. O. Haida, H. Suga, and S. Seki, *J. Chem. Thermodynamics* **9**, 1133 (1977).
28. M. Ramos, V. Rodriguez-Mora, and R. Jimenez-Rioboo, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205135 (2007).
29. Л.П. Межов-Деглин, *УФН* **175**, 1115 (2005).
30. V.B. Efimov, L.P. Mezhev-Deglin, C.D. Dewhurst, A.V. Lokhov, and V.V. Nesvizhevsky, *Adv. High Energy Phys.* Article ID 808212 (2015).
31. L.P. Mezhev-Deglin, V.B. Efimov, A.V. Lokhov, E.V. Lychagin, A.Yu. Muzychka, A.V. Strelkov, and V.V. Nesvizhevsky, *J. Low Temp. Phys.* **148**, 833 (2007).
32. L.P. Mezhev-Deglin, V.B. Efimov, A.V. Lokhov, A.A. Levchenko, G.V. Kolmakov, L.V. Abdurakhimov, M.Y. Brazhnikov, E.V. Lebedeva, R. May, V.V. Nesvizhevsky, A.V. Muzychka, E.V. Lychagin, and A.V. Strelkov, *J. Low Temp. Phys.* **150**, 206 (2008).

## Динаміка кристалізації твердого етанолу

В.Б. Єфімов, А.Н. Ізотов, О.Г. Рибченко

Експериментальні дослідження кінетики фазових переходів зразків етилового спирту  $C_2H_5OH$  з аморфної у кристалічну фазу показали, що швидкість переходів та їх енергетичні характеристики сильно залежать від розмірів зразків та складу зразка (спирт-ректифікат, абсолютний спирт). Массивні аморфні зразки спирту-ректифікату розмірами в декі-

лька міліметрів кристалізуються майже повністю в моноклинну фазу за кілька годин при температурі  $T \sim 125$  К, в той час як в аморфних нанокластерних зразках, що складаються з кластерів розмірами порядку десятків нанометрів, подібний перехід спостерігали при  $T \sim 110$  К. Характерні часи переходу з однієї кристалічної фази в іншу також сильно відрізнялися. Температури переходу з пластичної фази в моноклинну як масивних, так і нанокластерних зразків з абсолютного спирту були нижче (100–105 К), і кристалізація нанокластерних зразків відбувалася значно швидше. Показники степені залежності  $x \sim t^n$  за моделлю ЖМАК (кристалізація аморфної речовини) сильно залежали від температури, і для нанокристалітів становили близько одиниці та менше, в той час як для масивних зразків показник степені  $n$  виявився ближчим до двох як для ректифікату, так і для абсолютного спирту.

Ключові слова: етанол, кристалізація, аморфні структури, рентгенівська дифракція.

## Dynamic of crystallization of solid ethanol

V. Efimov, A. Izotov, and O. Rybchenko

Experimental studies of the kinetics of phase transitions of samples of ethanol  $C_2H_5OH$  from amorphous to crystalline phase

have shown that the rate of transitions and their energy characteristics strongly depend on the size of the samples and the composition of the sample (rectified alcohol or absolute alcohol). Massive amorphous samples with a size of several mm of rectified alcohol crystallized almost completely into the monoclinic phase in a few hours at a temperature of  $T \sim 125$  K, while in amorphous powder samples consist of clusters of the order of tens of nm had a similar transition at  $T \sim 110$  K. The characteristic times of transition between two crystalline phase for absolute ethanol were also very different. The temperatures of transition from the plastic phase to the monoclinic for both bulk and nanoclusters samples were lower (100–105 K), though the crystallization of nanoclusters samples was much faster. The exponent in the time dependence  $x \sim t^n$  for the JMAK model (crystallization of the amorphous substance) strongly depended on the temperature, and for nanocrystallites was on the order of 1 or less, while for massive samples the exponent  $n$  turned out to be closer to 2, and for the rectificate and for the absolute ethanol.

Keyword: ethanol, crystallization, amorphous structures, x-ray diffraction.