

ИК спектрометрические исследования криовакуумных конденсатов метанола

А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Соколов, А. Шинбаева, А. Нурмуқан

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, НИИ экспериментальной и теоретической физики КазНУ им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, 050040, Республика Казахстан

E-mail: Abdurakhman.Aldiyarov@kaznu.kz;

yasnyisokol@gmail.com

Статья поступила в редакцию 8 августа 2018 г., после переработки 9 октября 2018 г., опубликована онлайн 25 февраля 2019 г.

Приведены результаты ИК спектрометрических исследований криовакуумных конденсатов метанола, образованных на металлическом зеркале в интервале температур 16–130 К. Проведено сравнение колебательных спектров метанола в газовом и конденсированном в твердую фазу состояниях. Показана существенная зависимость колебательных спектров образцов от их предистории и последующих изменений их температуры. На основании анализа полученных спектров определена температура перехода из стеклообразного состояния (GS) в состояние сверхпереохлажденной жидкости (SCL), $T_g = 102,6$ К. Определен температурный интервал существования SCL, соответствующий 103–118 К, и интервал температур 118–120 К, в котором реализуется процесс кристаллизации SCL.

Ключевые слова: метанол, кристаллизация, структурные трансформации, криовакуумные конденсаты.

1. Введение

Механизмы образования стеклообразных состояний материи, их связь с основными свойствами образующихся стекол представляют собой совокупность вопросов, ответы на которые позволят глубже понять природу формирования конденсированного состояния в целом [1–4]. Кроме того, стекла, как неравновесные аморфные твердые тела, играют важную роль в современных наукоемких технологиях, от создания оптоволоконных систем до органических полупроводников, получаемых методом физического газофазного криоосаждения [5]. Именно этот метод позволил в последнее десятилетие существенно расширить круг веществ, которые в процессе криоконденсации образуют неравновесные аморфные состояния. Более того, как отмечается в [6], получение стекол методом криовакуумной конденсации может существенно углубить наши знания относительно сверхпереохлажденных жидкостей и экстремальных свойств аморфных твердых тел.

Важным достоинством метода криовакуумной конденсации является возможность контроля условий образования криоконденсируемой пленки, таких как скорость роста и температура осаждения на протяжении всего времени эксперимента [7–9]. В свою очередь, это позволяет реализовать экспериментальную верификацию ряда теоретических моделей формирования не-

равновесных конденсированных состояний. В частности, речь может идти о проверке предположения Рамоса [9] о влиянии анизотропного строения молекул на формирование органических стекол различной степени стабильности. В качестве основных факторов рассматриваются подвижность и время нахождения молекул в адсорбслое, что определяется температурой подложки и скоростью осаждения — параметры, которые наиболее точно могут поддерживаться в экспериментах, когда образцы получают именно методом физической криовакуумной конденсации.

В качестве объектов исследования в последние десятилетия все чаще выбираются криовакуумные конденсаты, образованные из простейших органических газообразных веществ: спирты, фреоны, метан и метаноподобные, типа тетрахлометан, и т.д. Такой выбор обусловлен возможностью в рамках того или иного семейства изучать влияние степени сложности молекул на свойства образующихся аморфных стеклоподобных состояний, в том числе на их кинетическую стабильность. Одним из широко используемых в этом плане классов веществ являются спирты, представляющие линейку структурно однотипных веществ с различными размерами и массами молекул: метанол-этанол-пропанол-бутанол-пентанол и т.д. При этом в качестве одного из основных экспериментальных методов используется калориметрический метод. С его

помощью получены фазовые диаграммы этанола и других спиртов [11,12], измерены теплофизические свойства, в том числе теплоемкости и теплопроводности, твердых спиртов при низких температурах [13,14], изучены фазовые превращения и процессы стеклования [15,16]. Вместе с тем калориметрические методы имеют определенные ограничения, связанные с равновесными характеристиками (низкое давление насыщенных паров), а также с малым активационным барьером кристаллизации из жидкой фазы. Характерным примером этого могут служить результаты работы [15], в которой по причине склонности к кристаллизации не были получены данные по неравновесным состояниям твердого метанола, получаемого в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы. В этой связи метод газовой конденсации демонстрирует свои очевидные преимущества, предлагая широкий спектр исследований стеклообразующих органических веществ, включая метанол [9,16–18].

2. Эксперимент и результаты

В статье приведены результаты ИК спектрометрических исследований тонких пленок криовакуумных конденсатов метанола. Экспериментальная установка и методика измерений описаны ранее [18], в связи с чем остановимся более подробно на описании специфических данных, связанных непосредственно с метанолом. Пары метанола получались путем испарения осушенной жидкой фазы с исходной чистотой 99,2 %. Для повышения чистоты перед напуском газа колба с находящимся в ней метиловым спиртом откачивалась до давления 10^{-2} Торр. Для повышения точности измерения скорости роста пленки и ее коэффициента преломления He-Ne-лазеры интерферометра были заменены на диодные лазеры с длиной волны $(406 \pm 0,5)$ нм. Основные этапы и характеристики экспериментов можно обозначить следующим образом: первоначально вакуумная камера откачивалась до давления $P = 10^{-8}$ Торр.

Далее подложка охлаждалась до температуры $T = 16$ К, после чего в камеру осуществлялся напуск паров метанола до давления 10^{-5} Торр. Скорость конденсации пленки, ее толщина и коэффициент преломления измерялись двухлучевым лазерным интерферометром. Толщина образцов составляла 2,5 мкм. Колебательные спектры измерялись ИК спектрометром ИКС-29 в диапазоне частот $400\text{--}4200$ см^{-1} . В некоторых экспериментах первоначальный вакуум специально устанавливался на уровне $5 \cdot 10^{-7}$ Торр, чтобы остаточные газы (азот) захватывались растущими слоями метанола. Это позволяло в ходе нагрева пленки фиксировать процесс десорбции азота, сопровождающий структурные термостимулированные превращения в криодепозитах метанола.

На начальном этапе экспериментов непосредственно в процессе криоконденсации метанола проводились измерения скорости роста пленки V и ее коэффициента преломления n . При давлении газовой фазы 10^{-5} Торр и температуре подложки 16 К эти значения соответственно составили $V = 7,5$ нм/с, $n = 1,25$.

На рис. 1 приведены колебательные спектры метанола в газовой фазе ($T_{\text{gas}} = 300$ К) и в криоконденсированном состоянии (отмечен как $T_{\text{cond}} = 16$ К). Давление метанола-газа в камере в процессе измерения спектра составляло 20 Торр, что сравнимо с эффективной длиной поглощения при прохождении излучения глобара через пленку толщиной 2,5 мкм (нижний спектр). На рис. 1(б) представлены колебательные спектры в интервале частот от 1200 до 4000 см^{-1} , включающие характеристические частоты O–H-связи с максимумом поглощения на 3650 см^{-1} для газовой фазы и 3250 см^{-1} для конденсированного состояния. В диапазоне частот 2800–3000 см^{-1} расположены два пика валентных колебаний C–H-связи — симметричные с максимумом на частоте 2830 см^{-1} и асимметричные на частоте 2945 см^{-1} [19]. Полоса поглощения с максимумом на частоте 1410 см^{-1} относится к так называемым оборванным (dangling), или угловым $\delta(\text{OH})$ колебаниям O–H-связи.

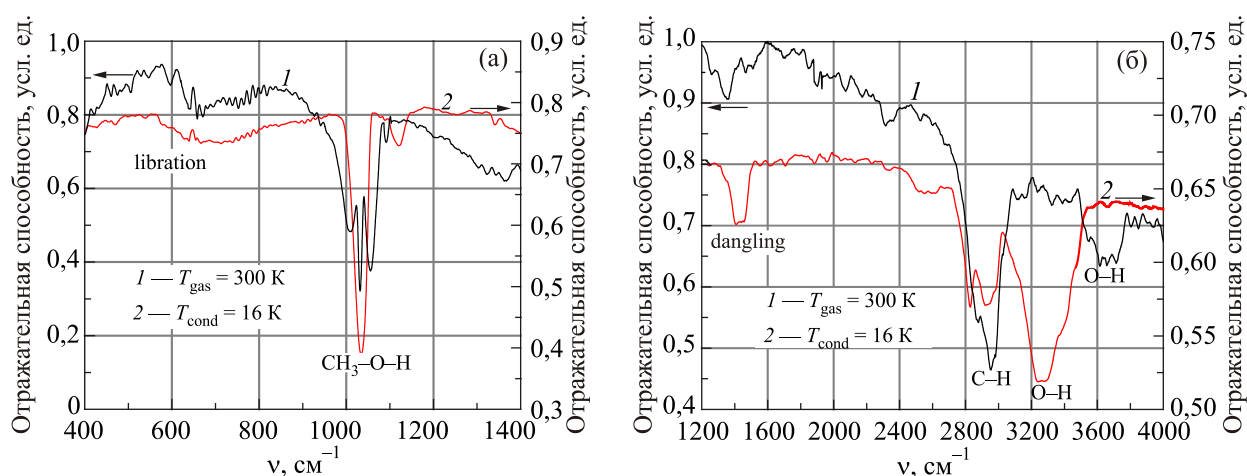


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Колебательные спектры метанола в газовой фазе (1) и в криоконденсированном состоянии (2).

Смещение в длинноволновую часть спектра полосы ОН-связи криопленки имеет известное объяснение, как и исчезновение тонкой структуры, характерной для газового состояния [20]. Что касается положения полосы поглощения СН-связи, то оно практически не меняется при переходе метанола в твердую фазу. Можно отметить только более выраженную тонкую структуру полосы поглощения криопленки, что, видимо, связано с пространственной анизотропией положения молекулы метанола в криоконденсате, однако в данной статье этот факт подробно не обсуждается. Важным для наших исследований является появление для криоконденсата метанола пика поглощения с максимумом на частоте $\nu = 1410 \text{ см}^{-1}$. На рисунке этот пик отмечен как «dangling», т.е. несвязанные угловые колебания $\delta(\text{OH})$ -связи, характеризующие отсутствие связи с соседней молекулой и соответствующие разупорядоченному состоянию молекулы. Именно наблюдение за состоянием этой полосы поглощения, положением и амплитудой поглощения дает нам возможность делать выводы относительно структурных превращений в криовакуумных конденсатах водородосвязанных веществ [16,18]. В частности, в нашем конкретном случае можно сделать вывод о том, что при температуре конденсации 16 К криоконденсат метанола образуется в аморфном состоянии, когда значительная часть молекул ориентационно и трансляционно разупорядочены.

На рис. 1(а) приведены аналогичные колебательные спектры в диапазоне частот от 400 до 1400 см^{-1} . Этот диапазон включает в себя деформационные колебания С–О-связи и заторможенные вращения относительно оси молекулы метилового группы CH_3 (1000–1200 см^{-1}). Как видно, при переходе из газовой фазы в твердое состояние два «газовых» пика с максимумами поглощения на частотах 1010 и 1031 см^{-1} за счет уширения полосы поглощения образуют единый пик с максимумом поглощения на частоте 1028 см^{-1} , в то время как «газовая» полоса с максимумом на частоте 1057 см^{-1} претерпевает «синее» смещение и имеет соответствующий минимум на частоте 1127 см^{-1} . Широкая полоса поглощения (спектр 2) в интервале частот 500–900 см^{-1} с максимумом поглощения в окрестности частоты 690 см^{-1} относится к либрационным колебаниям, которые связаны с внутримолекулярным и межмолекулярным протонным туннелированием в водородосвязанных молекулах в конденсированном состоянии. Эта полоса в газовой фазе имеет незначительную амплитуду поглощения.

В основе используемого нами ИК спектроскопического метода контроля изменений структурных состояний исследуемых образцов и определения температурных интервалов их существования лежит анализ термостимулированных изменений их колебательных спектров, положения и амплитуды поглощения полос, наиболее чувствительных к структурным трансформа-

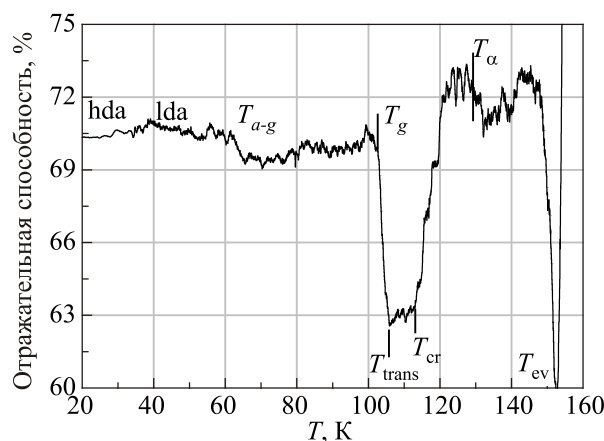


Рис. 2. Изменение сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения 1395 см^{-1} в процессе нагрева криоконденсата метанола от $T = 16 \text{ К}$ до испарения.

циям. Для определения более точных температурных границ существования этих состояний нами проведены исследования, суть которых заключается в следующем. Полагая, что структурные превращения в образцах в той или иной степени находят отражение в колебательных спектрах ИК диапазона, в непрерывном режиме проанализируем термостимулированные изменения спектров. Для этого ИК спектрометр устанавливается на фиксированной частоте наблюдения, равной, как правило, частоте на полуширине поглощения колебания, наиболее чувствительного к структурным трансформациям в криоконденсатах метанола. Ранее такой метод использовался нами неоднократно и эффективно при анализе структурных превращений криоконденсатов других газов [15,17]. На рис. 2 приведены результаты таких измерений. Образец конденсировался при $T = 16 \text{ К}$, после чего ИК спектрометр устанавливался на частоте 1395 см^{-1} , соответствующей полуширине поглощения $\delta(\text{OH})$ -колебаний. Далее образец начинали отогревать в непрерывном режиме, фиксируя при этом изменение сигнала спектрометра на выбранной частоте наблюдения. Скорость нагрева определялась естественным теплопритоком к подложке и составляла $V_{\text{heat}} = (0,1 \pm 0,05) \text{ К/с}$ в интервале температур 16–40 К и $V_{\text{heat}} = (0,01 \pm 0,005) \text{ К/с}$ в интервале 40–140 К.

Как видно из приведенной термограммы, существует несколько характерных значений температур, в окрестностях которых представленная зависимость имеет выраженные особенности, связанные, на наш взгляд, с термостимулированными превращениями в образце. В соответствии с нашими данными [21] и результатами исследований других авторов [5,22,23] мы интерпретируем эти особенности следующим образом. Интервал температур 16–40 К, отмеченный на рисунке как hda, соответствует интервалу температур существования высокоплотного аморфного метанола. Механизм образования такого состояния подробно описан в [5]. При

температуре $T = 40$ К образец переходит в состояние с низкой плотностью l_{da} и далее при 60 К в аморфную форму, эквивалентную стеклообразному состоянию, получаемому в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы (на рисунке отмечено как T_{a-g}). Далее на рисунке как T_g отмечена температура стеклоперехода, значение которой в наших измерениях составляет $T_g = 102,6$ К. Резкое уменьшение сигнала спектрометра на выбранной частоте наблюдения соответствует переходу в состояние сверхпереохлажденной жидкой фазы, которая при температуре около 115–118 К переходит в состояние пластического кристалла. При температуре 130 К пластический кристалл трансформируется в α -фазу [26,27].

Учитывая результаты, приведенные на рис. 2, для более детального изучения влияния температурного режима получения образцов на их колебательные спектры определены четыре значения температуры: 90, 110, 125 и 132 К. Ниже на рис. 3–6 приведены колебательные спектры образцов, находящихся при одинаковых температурах, но полученных двумя различными путями. В одном случае образцы конденсировались при 16 К и в дальней-

шем отогревались до заданной температуры T_{heat} . Во втором случае образец конденсировался при значении температуры, равном температуре отогрева, т.е. $T_{dep} = T_{heat}$, и далее криопленка охлаждалась до 16 К. При всех указанных значениях температуры измерялись ИК спектры и проводилось их сравнение.

На рис. 3 приведены результаты указанных измерений при температуре отогрева от $T_{dep} = 16$ К до $T_{heat} = 90$ К и непосредственно при температуре конденсации $T_{dep} = 90$ К с последующим охлаждением до $T_{cool} = 16$ К. Таким образом, на верхних двух рисунках приведены колебательные спектры образцов метанола, находящихся при одной и той же температуре 90 К, но полученные как в ходе криосоаждения при $T_{dep} = 90$ К (кривая 1), так и после отогрева от температуры криосоаждения $T_{dep} = 16$ К до температуры отогрева $T_{heat} = 90$ К (кривая 2). На нижних рисунках аналогичные данные для температуры образцов 16 К, выращенных как при $T_{dep} = 16$ К (кривые 1), так и в результате охлаждения образца, полученного при $T_{dep} = 90$ К (кривые 2).

Как видно из приведенных данных, ИК спектры образцов, конденсированных при $T_{dep} = 90$ К, существен-

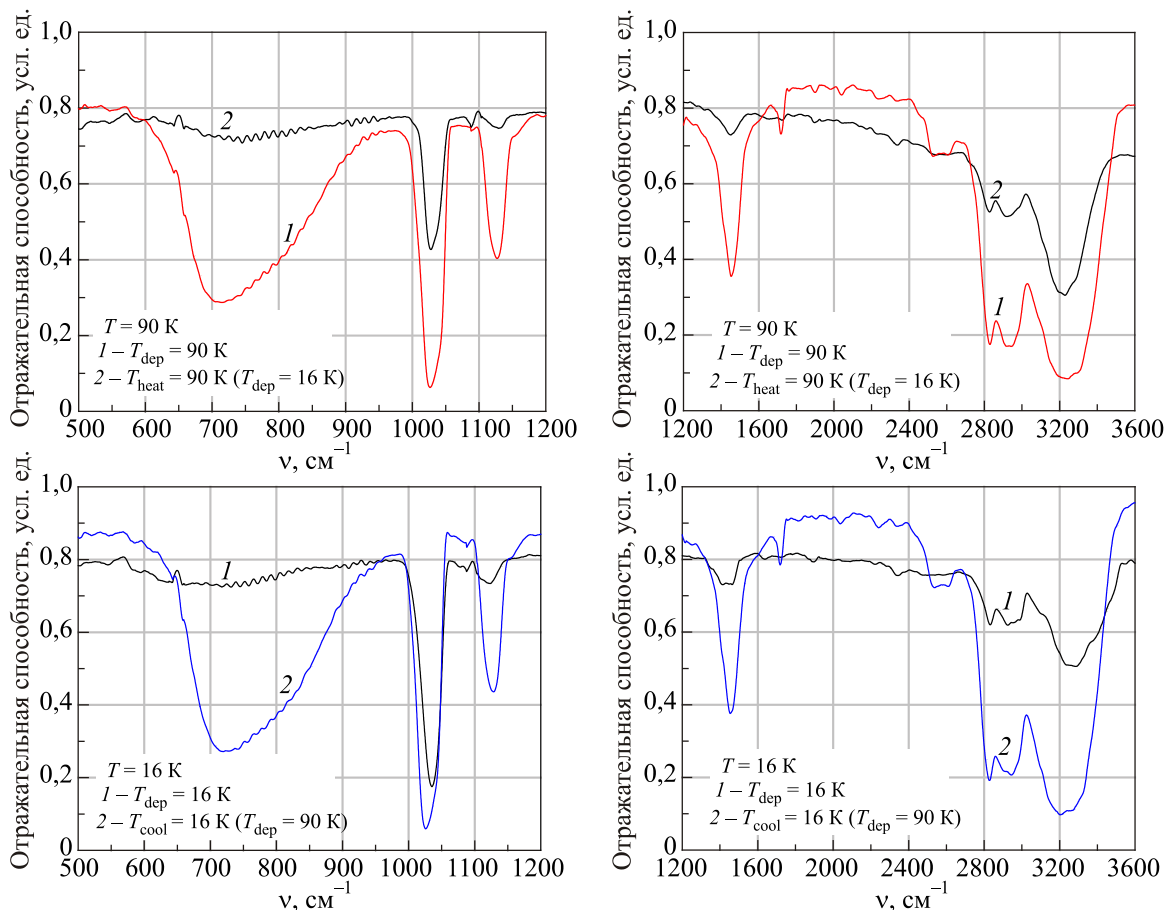


Рис. 3. (Онлайн в цвете) ИК спектры криопленок метанола $T = 90$ К (верхние графики) и 16 К (нижние графики). Образцы на верхних графиках получены в ходе конденсации при $T_{dep} = 90$ К (спектр 1), а также в ходе отогрева от температуры конденсации $T_{dep} = 16$ К (спектр 2) до $T_{heat} = 90$ К. Образцы на нижних графиках получены в ходе конденсации при $T_{dep} = 16$ К (спектр 1), а также в ходе охлаждения до $T_{cool} = 16$ К от температуры конденсации $T_{dep} = 90$ К (спектр 2).

но отличаются от осажденных при 16 К. Причем важно не значение температуры, при которой находится в данный момент образец, а то, при какой температуре он был образован. Сравнивая спектры 1 и 2 верхних и нижних графиков, можно констатировать, что характер спектров отражения образцов в основном (если не полностью) определяется температурой их криоосаждения, в данном случае $T_{\text{dep}} = 90$ К.

Можно выделить следующие основные отличия в спектрах образцов, полученных различным путем. Для верхних рисунков общим является то, что амплитуда поглощения для всех мод колебаний молекулы метанола значительно больше у образцов, полученных в ходе конденсации при 90 К по сравнению с образцами, отогретыми от температуры конденсации 16 К до 90 К. Аналогичный вывод можно сделать и для нижних графиков рис. 3, на которых сравниваются спектры поглощения образцов, конденсированных как при 16 К, так и охлажденных до 16 К после конденсации при 90 К. Кроме того, если сравнить соответствующие спектры

верхних (кривые 1) и нижних (кривые 2) рисунков, то можно сделать вывод, что охлаждение образцов от температуры конденсации $T_{\text{dep}} = 90$ К до 16 К практически не влияет на характер спектров отражения.

На рис. 4 приведены результаты аналогичных измерений при температуре отогрева от $T_{\text{dep}} = 16$ К до $T_{\text{heat}} = 110$ К и непосредственно при температуре конденсации $T_{\text{dep}} = 110$ К. Выбор температуры 110 К, кроме указанных выше причин, обусловлен известными данными о том, что увеличение температуры выше значения $T_g = 103$ К сопровождается неоднократными структурными превращениями в образце при температурах в окрестностях 105 и 115 К [25–27].

Как видно на рисунках, колебательные спектры криопленок метанола существенным образом зависят от температурных режимов их получения. Этот факт наглядно демонстрирует изменение амплитуды поглощения валентных колебаний СН- и ОН-связей, разорванных $\delta(\text{OH})$ -колебаний, а также либрационных колебаний и вращательных колебаний метиловой группы.

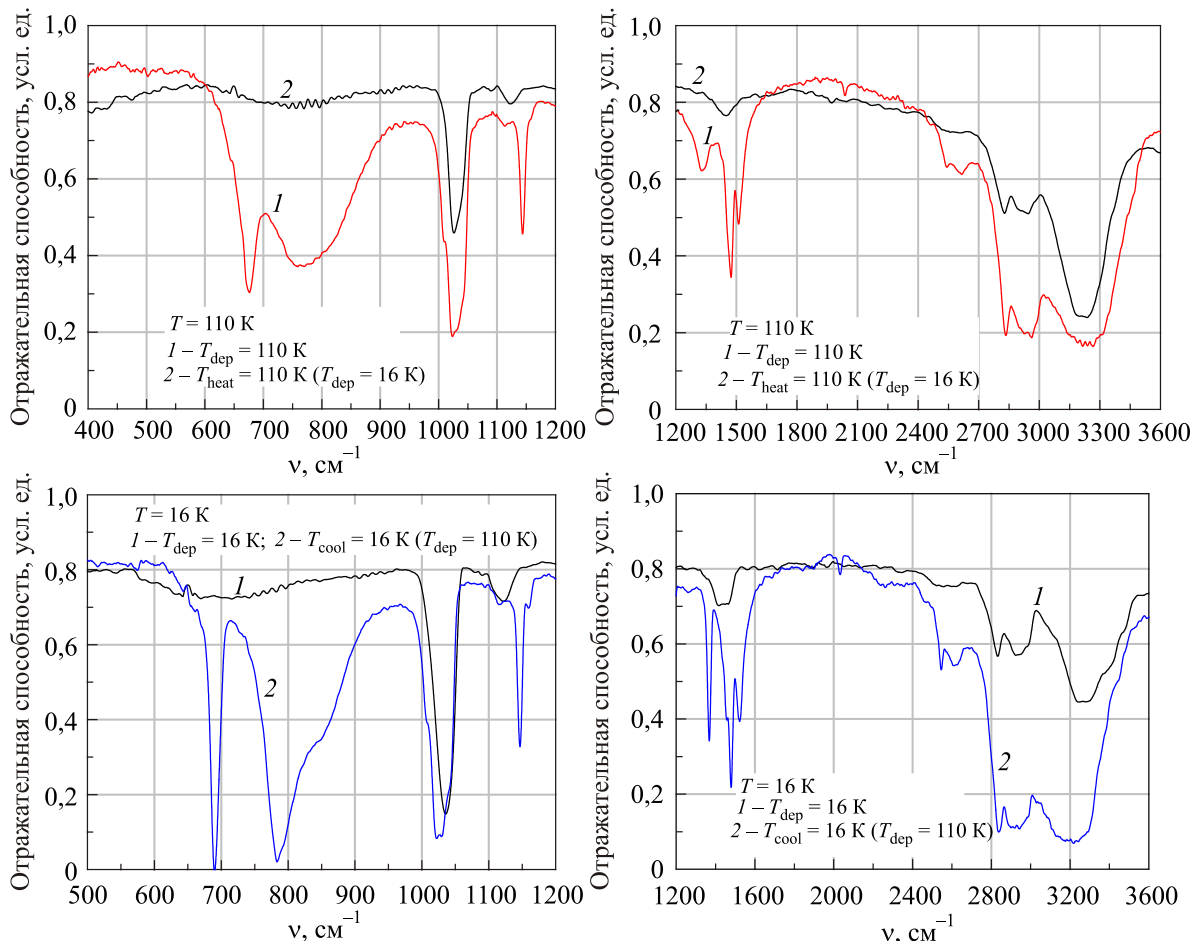


Рис. 4. (Онлайн в цвете) ИК спектры криопленок метанола при температуре 110 К (верхние графики) и 16 К (нижние графики). Образцы на верхних графиках получены в ходе конденсации при $T_{\text{dep}} = 110$ К (спектр 1), а также в ходе отогрева от $T_{\text{dep}} = 16$ К (спектр 2) до $T_{\text{heat}} = 110$ К. Образцы на нижних графиках получены в ходе конденсации при $T_{\text{dep}} = 16$ К (спектр 1), а также в ходе охлаждения до $T_{\text{cool}} = 16$ К от температуры конденсации $T_{\text{dep}} = 110$ К (спектр 2).

Отмечается существенное уширение полосы поглощения ОН-связи с повышением температуры. Амплитуды поглощения образцов, конденсированных при $T = 110$ К, значительно превосходят соответствующие параметры низкотемпературных криоконденсатов метанола. Кроме того, в отличие от данных, приведенных на рис. 3, охлаждение образцов от температуры криоосаждения 110 К до 16 К приводит к существенной трансформации спектров поглощения, что наглядно демонстрирует сравнение спектров 1 верхних рисунков со спектрами 2 нижних рисунков.

На рис. 5 приведены результаты измерений для температур 16 и 125 К. На верхних графиках сравниваются спектры образцов, находящиеся при 125 К, конденсированных непосредственно при 125 К (кривые 1) и образованных в результате отогрева от температуры конденсации $T_{\text{dep}} = 16$ К до $T_{\text{heat}} = 125$ К (кривые 2). На нижних рисунках приведены спектры образцов, конденсированных как непосредственно при $T_{\text{dep}} = 16$ К (кривые 1), так и полученных в результате охлаждения до 16 К от температуры первоначальной конденсации $T_{\text{dep}} = 125$ К (кривые 2). Как следует из сравнения спектров поглощения, приведенных на рис. 5, темпера-

турный режим получения образцов существенно сказывается на характере спектров поглощения: охлаждение образцов, полученных при $T_{\text{dep}} = 125$ К, до температуры 16 К приводит к резкому изменению спектральной отражательной способности криопленок. Это следует из сравнения спектров 1 на верхних графиках со спектрами 2 на нижних. Это же характерно и для температуры конденсации $T_{\text{dep}} = 110$ К. На наш взгляд, это связано с существованием в окрестности данных температур метастабильного состояния твердого метанола.

Вполне логично было провести измерения в температурном интервале, соответствующем существованию α -фазы метанола, хотя температурные границы перехода из метастабильного состояния в α -фазу различными авторами определяются по-разному [23,25–30]. Для таких экспериментов мы определили температуру 132 К, полагая, что при этой температуре криоконденсаты метанола будут определенно находиться в α -фазе. Эти данные приведены на рис. 6. Как видно на рис. 6, охлаждение конденсированного при 132 К образца так же, как и для температур конденсации 110 и 125 К, приводит к значительным изменениям колебательного спектра метанола. В особенности это касается либра-

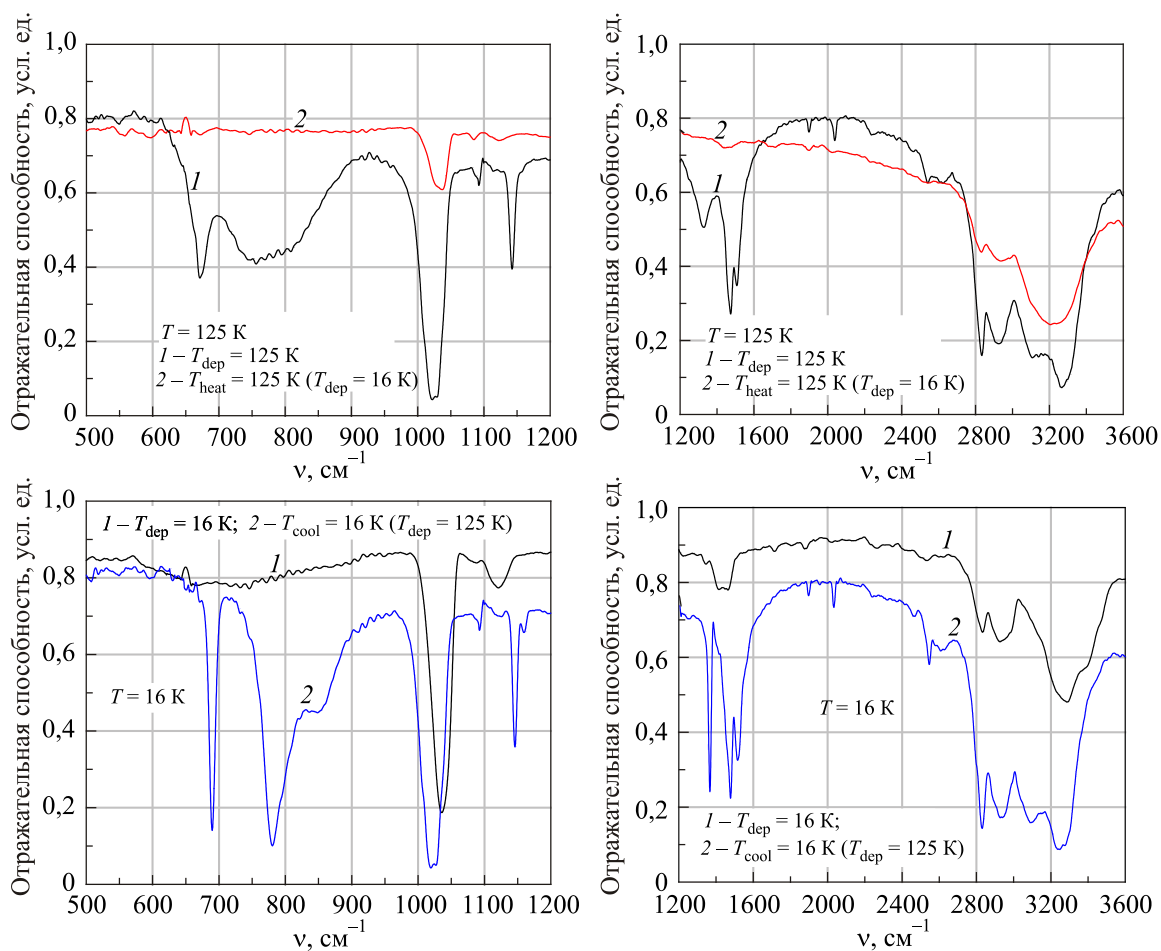


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Влияние температурного режима образования криоконденсатов метанола на их колебательные спектры. Образцы конденсировались при 125 К и далее охлаждались до 16 К, а также осаждались при 16 К с последующим отогревом до 125 К.

ционных колебаний, ротаций метиловой группы CH_3 относительно оси C-O , а также угловых колебаний $\delta(\text{OH})$ -связи (dangling). Вместе с тем группа валентных колебаний связей C-O и O-H практически не меняется в процессе нагрева, что ранее было отмечено в [24].

На рис. 3–6 приведены спектры образцов, находящихся при одной и той же температуре, но полученных разными путями. Сравним спектры образцов, конденсированных при разных температурах. На рис. 7 представлены такие данные по влиянию температуры криоосаждения на колебательные спектры криоконденсатов метанола (верхние рисунки), а также спектры образцов, конденсированных при указанных температурах и далее охлажденных до 16 К. Как видно из представленных результатов, колебательные спектры образцов и, соответственно, их структура во многом определяются условиями не только их образования, но и последующего температурного режима их существования. И если для диапазона частот валентных колебаний OH- и CH- связей эти изменения не носят радикального характера, то для деформационных $\delta(\text{OH})$ и либрационных колебаний эти изменения весьма существенны.

На рис. 7 кривая $T_{\text{dep}} = 16 \text{ K}$ соответствует аморфному состоянию; кривая $T_{\text{dep}} = 90 \text{ K}$ — состоянию стекла, кривая $T_{\text{dep}} = 110 \text{ K}$ — кристаллическому состоянию I; кривая $T_{\text{dep}} = 125 \text{ K}$ — кристаллическому состоянию II; кривая $T_{\text{dep}} = 132 \text{ K}$ — кристаллическому состоянию III.

Из полученных данных по трансформации колебательных спектров в ходе изменения температуры можно сделать вывод, что охлаждение образцов, конденсированных при высоких температурах, также приводит к резкому изменению положения и формы полос поглощения, соответствующих характеристическим частотам молекулы метанола. Этот факт особенно наглядно демонстрирует изменение формы и положения полосы либрационных колебаний. В этой связи нами была измерена термограмма охлаждения образца, конденсированного при 132 К и далее охлаждаемого до 16 К. В качестве частоты наблюдения выбрана $\nu = 715 \text{ cm}^{-1}$. Эти данные приведены на рис. 8. На рис. 8(б) показаны спектры в окрестности этой частоты, соответствующие начальной температуре 132 К и конечному значению 16 К.

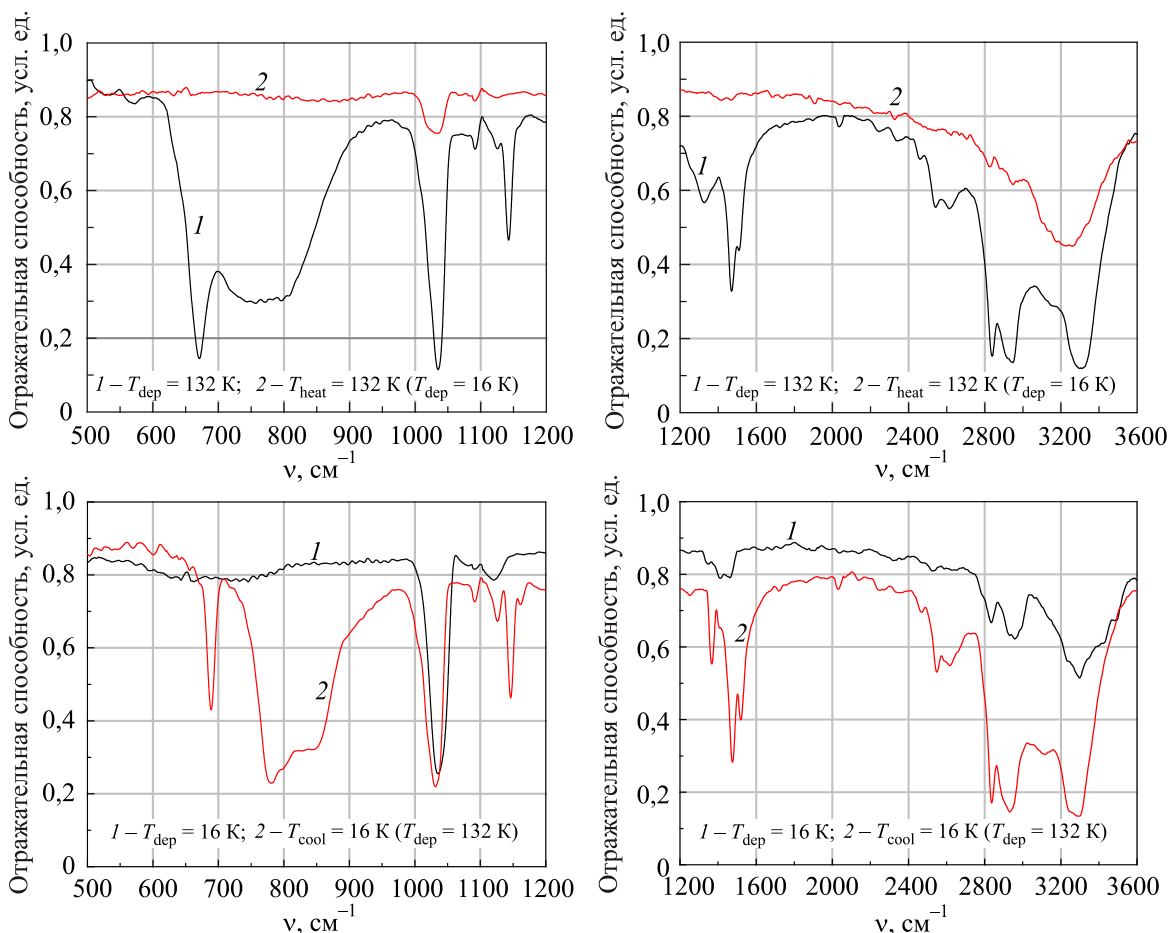


Рис. 6. (Онлайн в цвете) ИК спектры криопленок метанола при 132 К (верхние графики) и 16 К (нижние графики). Образцы на верхних графиках получены в ходе конденсации при $T_{\text{dep}} = 132 \text{ K}$ (спектр 1), а также в ходе отогрева от температуры конденсации $T_{\text{dep}} = 16 \text{ K}$ (спектр 2) до 132 К. Образцы на нижних графиках получены в ходе конденсации при $T_{\text{dep}} = 16 \text{ K}$ (спектр 1), а также в ходе охлаждения до 16 К от температуры конденсации 132 К (спектр 2).

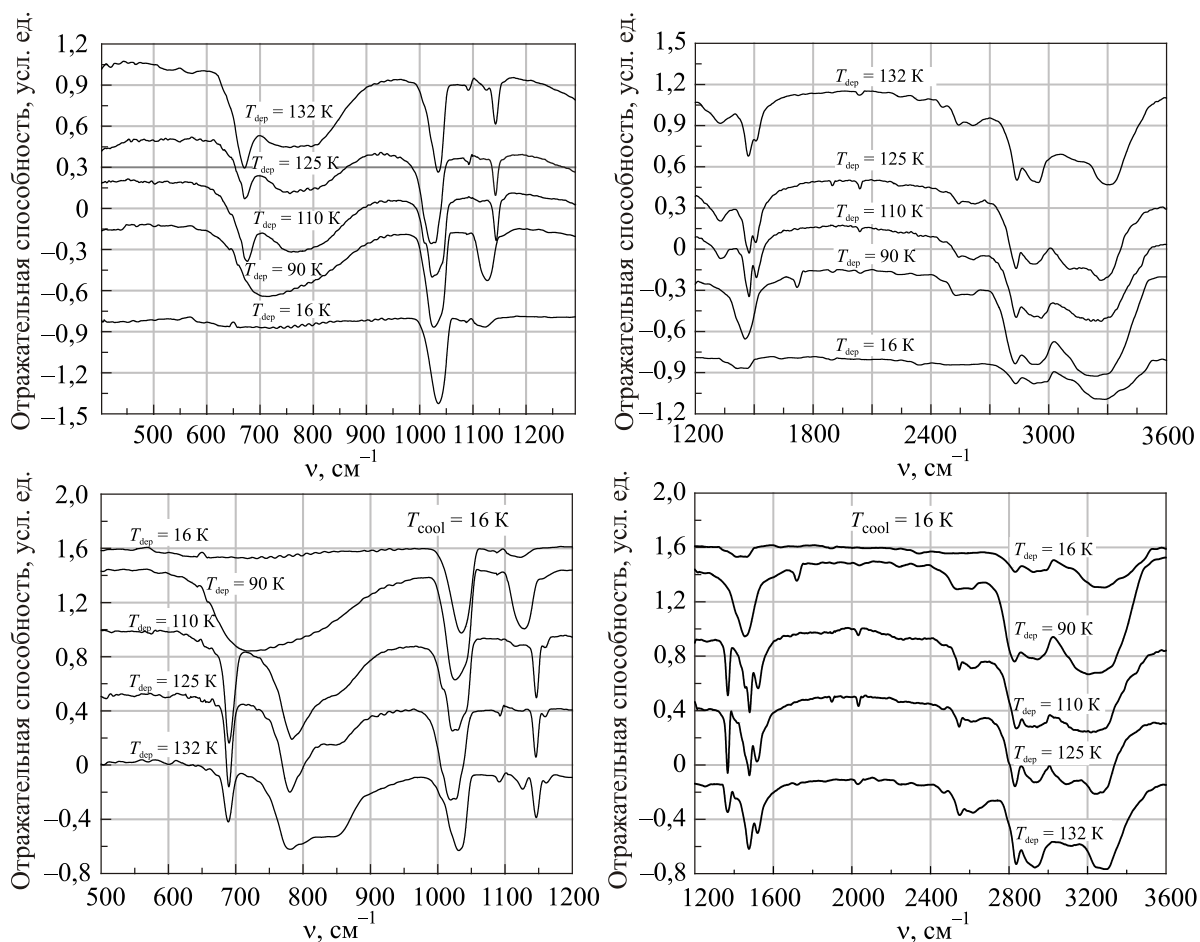


Рис. 7. ИК спектры криовакуумных конденсатов метанола, полученных при различных температурах криоконденсации (верхние графики) и после их охлаждения до 16 К (нижние графики).

Как видно на рисунках, понижение температуры образца приводит к существенным изменениям в спектре поглощения. При этом, судя по термограмме, эти изменения осуществляются монотонно, однако при 60 К наблюдается явный излом, что может свидетельствовать о том, что при данной температуре происходит переход между различными состояниями криопленки метанола.

Для более детальной трактовки полученных данных необходимо проведение дополнительных измерений.

Совокупность полученных данных позволяет предположить, что в исследованном интервале температур существует несколько структурных состояний метанола и соответствующих структурных переходов. Тот факт, что изменения колебательных спектров наблю-

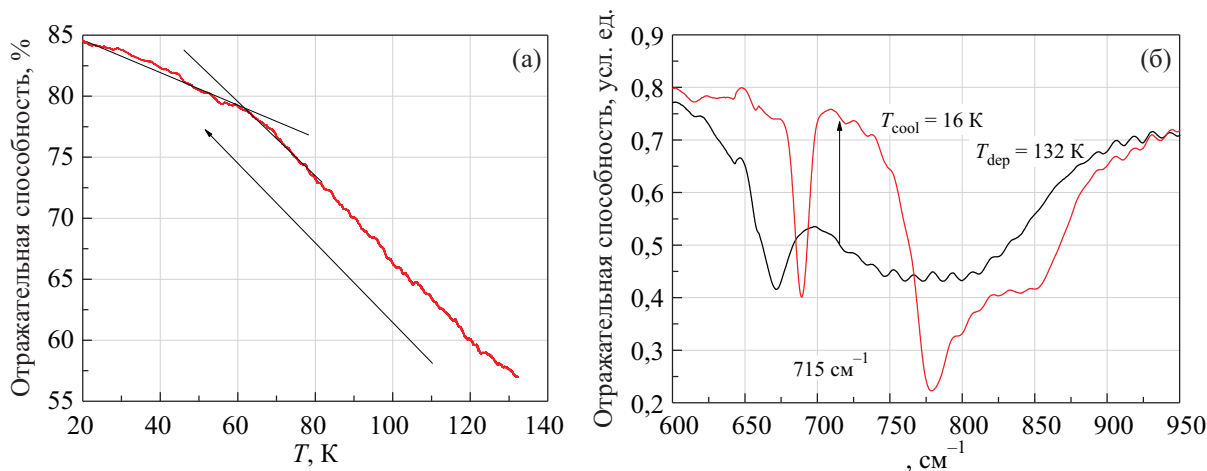


Рис. 8. (Онлайн в цвете) (а) Термограмма охлаждения образца, конденсированного при 132 К и охлаждаемого до 16 К, частота наблюдения $\nu = 715 \text{ см}^{-1}$. (б) Сравнение спектров поглощения криопленки, конденсированной при 132 К и охлажденной до 16 К.

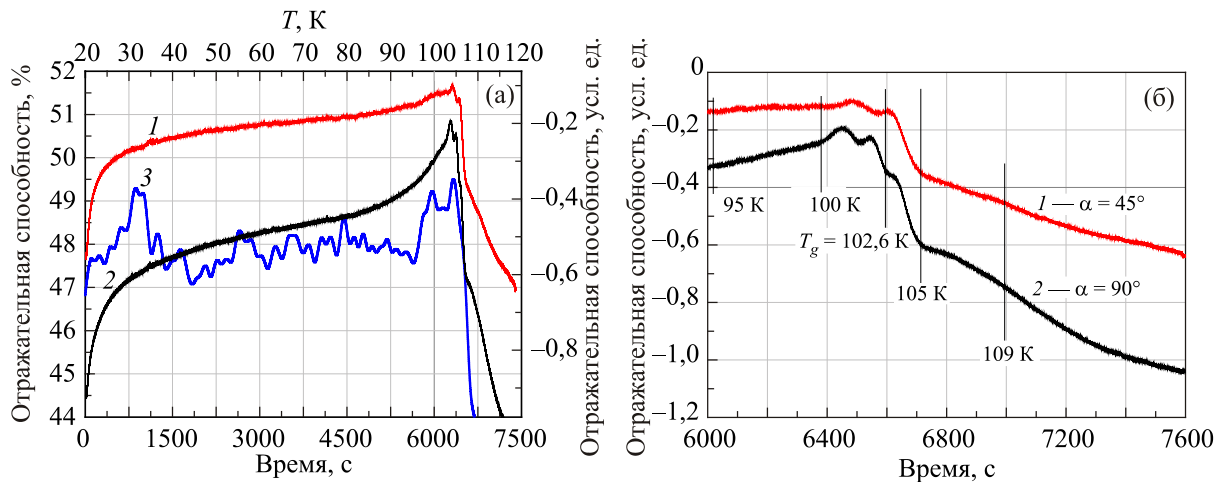


Рис. 9. (Онлайн в цвете) (а) Изменение отражательной способности на длине волны 406 нм для двух углов падения лазерного излучения ($\alpha = 45^\circ$ и 90°) в сравнении с данными ИК термограммы в процессе отогрева криопленки метанола. (б) Детальный фрагмент изменения отражательной способности в окрестности температуры стеклоперехода $T_g = 103\text{ K}$.

даются при понижении температуры, позволяет сделать вывод о возможном существовании в этом интервале температур обратимого перехода. Имеющиеся в настоящее время данные различных авторов не позволяют однозначно подтвердить данное предположение, хотя в ряде исследований указывается на уникальные свойства твердого метанола. Так, в [25] показано, что структура поверхности криопленки метанола претерпевает изменения от температуры осаждения 20 K вплоть до температуры стеклования $T_g = 103\text{ K}$. Это обусловлено увеличением с ростом температуры диффузионной активности молекул метанола на поверхности криоконденсатов. Кроме того, в [23] отмечается, что в интервале температур 103–118 K в сверхпереохлажденной жидкости наблюдается кристаллизация. В этой связи представляется интересным сравнить наши результаты в ИК диапазоне (термограмму) в указанном интервале температур с данными изменения поверхностной отражательной способности образца на длине волны лазерного излучения интерферометра. Эти данные для двух углов падения излучения $\alpha = 45^\circ$ и 90° приведены на рис. 9. Предполагается, что структурные превращения в криопленке метанола будут влиять на отражательную способность поверхности и, как следствие, будет меняться сигнал интерферометров, фиксирующих отраженный от поверхности луч лазера.

Как видно из приведенных результатов, данные ИК спектрометра и лазеров хорошо согласуются между собой, подтверждая существование структурных особенностей в интервале температур 16–30 K, в окрестностях температур 70–80 K, а также в интервале температур 100–120 K. На рис. 9(б) приведено более детально изменение сигналов лазерных интерферометров в температурном интервале 103–115 K, который, на наш взгляд, соответствует диапазону температур существования сверхпереохлажденной жидкой фазы метанола. Резкое

изменение характера отражения лазерного излучения от поверхности криоконденсата метанола подтверждает наш вывод о том, что значение температуры стеклоперехода расположено в окрестности температуры $T_g = 103\text{ K}$. Кроме того, наличие при температуре 105 K излома в динамике изменения сигналов лазерного интерферометра может указывать на существование структурных превращений в образце при 105 и 115 K, что согласуется с данными работ [23,31].

Следует также отметить обнаруженный нами факт необычного поведения образца в процессе кристаллизации сверхпереохлажденной жидкой фазы. Ранее нами был определен интервал температур, в котором реализуется этот процесс. Именно интервал температур, а не конкретное ее значение. Причина такой оценки становится понятной из анализа данных, приведенных на рис. 10, который является более детальным представлением термограммы рис. 2.

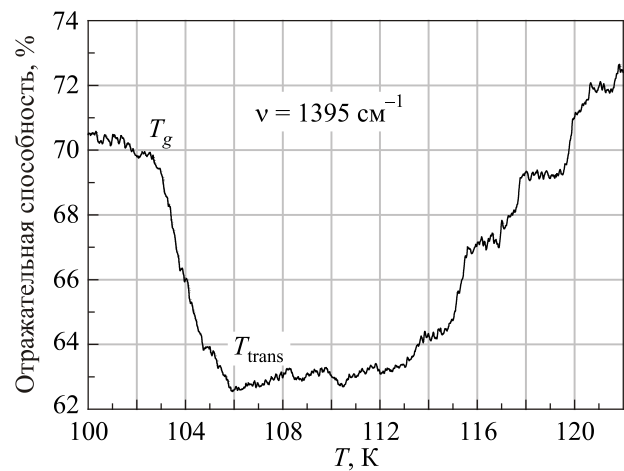


Рис. 10. Подробное представление термограммы отогрева криопленки метанола в интервале температур существования сверхпереохлажденной жидкой фазы.

Как видно на рис. 10, процесс кристаллизации сверхпереохлажденной жидкой фазы метанола осуществляется существенно немонотонным образом, что особенно ярко проявляется в интервале температур от 114 до 120 К. Это может свидетельствовать о многостадийности процесса кристаллизации, когда образование последующего состояния метанола лимитируется образованием предыдущего его состояния. Это означает, что между жидкой и кристаллической фазами метанола в данном интервале температур могут существовать промежуточные метастабильные состояния. Этот вывод вполне согласуется с результатами работы [31], хотя в ней и исследовались очень тонкие пленки метанола.

3. Обсуждение результатов и выводы

Анализ колебательных спектров метанола в газовой фазе и в конденсированном состоянии (рис. 1) позволяет сделать некоторые предположения о том, что из себя представляет твердая фаза метанола, образованная в ходе криоосаждения при 16 К. Так, симметричная, близкая к гауссовской, форма полосы поглощения ОН-связи говорит об аморфном состоянии данного криоконденсата, т.е. об отсутствии дальнего порядка, а следовательно, об изотропном пространственном распределении потенциала взаимодействия молекул метанола. На такого рода связь указывает также появление интенсивной полосы поглощения с максимумом на частоте 1410 см^{-1} , отмеченной на рисунке как «dangling». Полоса относится к несвязанным угловым колебаниям $\delta(\text{OH})$ -связи, возникновение которой обусловлено отсутствием взаимодействия между соседними молекулами по ОН-связи. Таким образом, амплитуда поглощения этой полосы связана со степенью ориентационной разупорядоченности молекул метанола, т.е. с уровнем аморфизации криопленки. Что касается либрационной полосы поглощения (рис. 1(а)), то ее появление свидетельствует о том, что в конденсированной фазе метанола все-таки сохраняется некоторый ближний порядок, позволяющий реализовываться процессу протонного туннелирования не только внутри молекулы, но и на межмолекулярном уровне с образованием дефектов Бьеррума.

Из анализа данных, приведенных на рис. 2, можно сделать вывод о существовании различных аморфных состояний, возникающих в процессе конденсации и последующего нагрева образцов. Так, интервал температур 16–40 К, отмеченный на рисунке как hda , обозначает диапазон температур, в котором возможно существование высокоплотного аморфного состояния метанола. Этот вывод можно сделать по аналогии с результатами, полученными для криовакуумных конденсатов воды [21,22], а также нашими данными для криоконденсатов воды и этанола [8,32]. Также мы предполагаем, что при 40 К образец переходит в низ-

коплотное аморфное состояние lda и далее в интервале температур 60–80 К — в аморфную форму, эквивалентную стеклообразному состоянию, получаемому в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы. В таком случае становится понятным, почему значения температур стеклования T_g стеклообразного метанола, полученного в результате криовакуумного осаждения, и образцов, полученных в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы, совпадают.

Резкое изменение сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения 1395 см^{-1} в процессе нагрева криоконденсата метанола (рис. 2) интерпретируется нами как переход аморфного стеклообразного метанола в состояние сверхпереохлажденной жидкости. Эти результаты находятся в полном соответствии с данными по изменению в этом диапазоне температур отражательной способности криопленки на длине волны лазерного излучения (рис. 8(б)). В соответствии с этими результатами мы определили значение температуры стеклования криоконденсатов метанола $T_g = (102,6 \pm 0,2)\text{ К}$.

С точки зрения структурных превращений в криоконденсатах метанола необходимо отметить изменения, наблюдаемые в интервале от температуры стеклования $T_g = 103\text{ К}$ до температуры начала перехода в SCL в метастабильную кристаллическую фазу. На существование этой фазы указывает ряд исследователей [23–30]. В частности, в [23] отмечается, что при температурах 105 и 115 К реализуются некие структурные превращения с участием сверхпереохлажденной жидкой фазы. Этот факт согласуется с результатами настоящих исследований.

Как видно на рис. 9, при температуре 105 К имеет место очевидный излом в характере изменения во времени отражательной способности образца. Имея в виду очень медленное изменение температуры, можно предположить, что мы наблюдаем релаксационные процессы, относящиеся к двум различным состояниям твердого метанола. Первому состоянию образца, находящемуся в интервале температур 103–105 К, соответствует скорость изменения измеряемого сигнала интерферометра $V_{\text{rel}} = 4 \cdot 10^{-3}$ (усл.ед.)/с, в то время как скорость релаксационного процесса при $T \geq 105\text{ К}$ составляет $V_{\text{rel}} = 5 \cdot 10^{-4}$ (усл.ед.)/с, т.е. в 8 раз меньше.

Дальнейшее повышение температуры от 105 до 114 К сопровождается периодическими изменениями термограммы (рис. 10), что отражает периодическое смещение или изменение амплитуды поглощения полосы деформационных колебаний $\delta(\text{OH})$. Учитывая, что эта полоса коррелирует со степенью связанности молекул метанола, можно предположить, что в рассматриваемом интервале температур в силу незначительной энергии активации происходят процессы последовательного образования и распада метастабильных состояний. Это также объясняет ступенчатый характер термограммы в интервале температур 114–122 К, соот-

ветствующей процессу кристаллизации SCL в метастабильную кристаллическую фазу. Такая модель прекрасно согласуется с работой [31]. В ней указывается на протекающие в твердом метаноле процессы самоорганизации и распада, которые имеют место в интервалах 107–108 К и 112–116 К, что находится в согласии с нашими данными (рис. 10).

Сравнение колебательных спектров криопленок метанола, образованных при 16 и 90 К (рис. 3), позволяет сделать вывод, что эти два образца находятся в различных структурных состояниях. Это наглядно демонстрируют изменения спектров в диапазонах частот всех характеристических колебаний молекулы метанола. Особенно ярко это выражается для деформационных $\delta(\text{OH})$ -колебаний, либрационных колебаний, а также вращательных колебаний метиловой группы. Основываясь на данных термограммы на рис. 2, можно предположить, что это превращение осуществляется в окрестности 60 К. Однако при этом следует отметить, что криопленки, полученные непосредственно конденсацией при данной температуре, и те, которые получены путем отогрева или охлаждения до указанной температуры, могут находиться в различных структурных состояниях. Приведенная на рис. 8 термограмма охлаждения от 132 до 16 К также указывает на то, что температура 60 К имеет некое особое значение для криовакуумных конденсатов этанола. Мы предполагаем, что в окрестности этой температуры происходит превращение аморфного состояния криоконденсата метанола в стеклообразное, приближенное к получаемому в результате сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы.

Сказанное выше относится и к другим температурам конденсации и нагрева, данные которых приведены на рис. 4–7. Однако для температур 110, 125 и 132 К имеется информация о процессах, происходящих в данных температурных режимах, а именно формирование кристаллических состояний метанола, как метастабильных, так и стабильной α -фазы при 132 К. Именно этим можно объяснить появление более резких пиков в спектрах отражения, отражающих появление кристаллических структур (рис. 7). Вместе с тем остаются без объяснения резкие изменения в спектрах при охлаждении образцов. Как видно на рис. 7, для температур конденсации выше 110 К характерно расщепление полосы поглощения либрационных колебаний. Мы это связываем с формированием линейных структур молекулы метанола по водородным связям, а также упорядочением по плоскостям валентных C–O-связей [23–30]. Таким образом создается пространственная анизотропия по отношению к процессам внутримолекулярного и межмолекулярного протонного туннелирования, что находит свое отражение в положении и форме полосы поглощения либрационных колебаний.

На основании полученных данных определено значение температуры стеклования $T_g = 102,6$ К, которое

находится в согласии с данными других авторов. Сделано предположение, что интервал температур 103–118 К соответствует существованию сверхпереохлажденной жидкой фазы метанола. Мы также предполагаем, что при $T = 125$ К образец находится в метастабильном состоянии, а при температуре 132 К криопленка находится в кристаллическом состоянии, соответствующем α -фазе. Охлаждение криоконденсатов, образованных при указанных температурах, приводит к изменениям спектров поглощения, что свидетельствует о структурных превращениях. В общем случае можно сказать, что при одном и том же значении температуры образец криоконденсата метанола может находиться в трех различных состояниях, в зависимости от температурной предыстории его формирования: прямой конденсации, отогрева от низкотемпературного состояния или охлаждения от более высокой температуры конденсации. Хочется отметить, что проведенные исследования поставили больше вопросов, чем дали ответов, что является стимулом для дальнейших исследований.

Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан, грант AP05130123.

1. P.G. Debenedetti and F.H. Stillinger, *Nature* **410**, 259 (2001).
2. A. Cavagna, *Phys. Rep.* **476**, 51 (2009).
3. M.D. Ediger, C.A. Angell, and Sidney R. Nagel, *J. Phys. Chem.* **100**, 13200 (1996).
4. I.M. Hodge, *J. Non-Cryst. Solids* **169**, 211 (1991).
5. D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **21**, 19187 (2011).
6. M.D. Ediger, *J. Chem. Phys.* **147**, 210901 (2017).
7. Y.Z. Chua, M. Tyllinski, S. Tatsumi, M.D. Ediger, and C. Schick, *J. Chem. Phys.* **144**, 244503 (2016).
8. A. Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev, M. Kaikanov, and V. Kurnosov, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 333 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 251 (2009)].
9. R.L. Hudson, M.J. Loeffler, and P.A. Gerakines, *J. Chem. Phys.* **146**, 024304 (2017).
10. L.L. M. Ramos, A.K. Chigira, and M. Oguni., *J. Phys. Chem. B* **119** (10), 4076 (2015).
11. O. Haida, H. Suga, and S. Seki, *J. Chem. Thermodynamics* **9**, 1133 (1977).
12. M.A. Ramos, I.M. Shmut'ko, E.A. Arnautova, R.J. Jimenes-Rioboo, V. Rodrigues-Mora, S. Viera, and M.J. Capitan, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4769 (2006).
13. M.A. Ramos, R.J. Jimenes-Rioboo, and V. Rodrigues-Mora, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205135 (2007).
14. M.A. Ramos, C. Talon, J. Jimenes-Rioboo, and S. Viera, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S1007 (2003).
15. M.A. Ramos, M. Hassaine, B. Kaptoul, R.J. Jimenes-Rioboo, I.M. Shmut'ko, A.I. Krivchikov, I.V. Sharapova, and O.A. Korolyuk, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 600 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 468 (2013)].
16. А. Дробышев, А. Алдияров, *ФНТ* **37**, 903 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 718 (2011)].

17. S.F. Swallen, K.L. Kearns, M.K. Mapes, Y.S. Kim, R.J. McMahon, M.D. Ediger, T. Wu, L. Yu, and S. Satija, *Science* **315**, 353 (2007).
18. А. Алдияров, М. Арюткина, А. Дробышев, В. Курносов, *ФНТ* **37**, 659 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 524 (2011)].
19. A. Peremans, F. Maseri, J. Darville, and J.M. Gilles, *J. Vac. Sci. Techn. A: Vacuum Surface and Films* **8**, 3224 (1990).
20. V.F. Petrenko and R.W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, New York (1999).
21. А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Жумагалиули, В. Курносов, and Н. Токмолдин, *ФНТ* **33**, 355 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 355 (2007)].
22. P. Jenniskens and D.F. Blake, *Astrophys. J.* **473**, 1104 (1996).
23. O.A. Korolyuk, A.I. Krivchikov, I.V. Sharapova, O.O. Romantsova, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 380 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 290 (2009)].
24. B.H. Torrie, O.S. Binbrek, M. Strauss, and I.P. Svainson, *J. Solid State Chem.* **166**, 415 (2002).
25. R. Souda, *J. Phys. Chem. B* **114**, 11127 (2010).
26. R. Souda, *Phys. Rev. B* **72**, 115414 (2005).
27. R. Souda, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 235502 (2004).
28. B.H. Torrie and S.-X. Weng, *Mol. Phys.* **67**, 575 (1989).
29. S. Lucas, D. Ferry, B. Demirdjian, and J. Suzanne, *J. Phys. Chem. B* **109**, 18103 (2005).
30. A.B. Dempster and G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **54**, 3600 (1971).
31. X. He, C. Wu, and D.-S. Yang, *J. Chem. Phys.* **145**, 171102 (2016).
32. А.С. Дробышев, Н.В. Атарина, Д.Н. Гарипоглы, С.Л. Максимов, Е.А. Самышкин, *ФНТ* **19**, 567 (1993) [*Low Temp. Phys.* **19**, 404 (1993)].

ІЧ спектроскопічні дослідження кріовакуумних конденсатів метанолу

А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Соколов,
А. Шинбаева, А. Нурмуқан

Наведено результати ІЧ спектроскопічних досліджень кріовакуумних конденсатів метанолу, утворених на металевому дзеркалі в інтервалі температур 16–130 К. Проведено порівняння коливальних спектрів метанолу в газовому та конденсованому в тверду фазу станах. Показано суттєву залежність коливальних спектрів зразків від історії їх утворення та подальших змін їх температури. На підставі аналізу отриманих спектрів визначено температуру переходу зі склоподібного стану (GS) в стан надпереохолодженої рідини (SCL), $T_g = 102,6$ К. Визначено температурний інтервал існування SCL, відповідний 103–118 К, та інтервал температур 118–120 К, в якому реалізується процес кристалізації SCL.

Ключові слова: метанол, кристалізація, структурні трансформації, кріовакуумні конденсати.

IR spectrometry studies of methanol cryovacuum condensates

A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Sokolov,
A. Shinbaeva, and A. Nurmukan

The results of IR spectrometric studies of cryovacuum condensates of methanol formed on a metal mirror in the temperature range of 16–130 K are presented. The oscillation spectra of methanol in gas and condensed in the solid state are compared. The substantial dependences of the vibrational spectra of the samples on the history of their formation and subsequent changes in their temperature are shown. Based on the analysis of the obtained spectra, the temperature of transition from the glassy state (GS) to the state of supercooled liquid (SCL) was determined, $T_g = 102.6$ K. The temperature range for the existence of SCL, corresponding to 103–118 K, and the temperature range of 118–120 K, in which the crystallization process of SCL is realized, were determined.

Keywords: methanol, crystallization, structural transformations, cryovacuum condensates.