

# 11

## К вопросу о существовании переохлажденной жидкой фазы у криовакуумных конденсатов этанола

© А. Алдияров, А. Дробышев, Е. Коршиков, В. Курносков, Д. Соколов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,  
Алма-Ата, Казахстан

E-mail: Andrei.drobyshev@kaznu.kz

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2011 г.)

Проведенные авторами ранее ИК-спектрометрические и термодесорбционные исследования тонких пленок криовакуумных конденсатов этанола и сравнение этих результатов с данными работ групп позволили сделать ряд заключений относительно температурных интервалов существования низкотемпературных состояний этанола. Полученные вновь экспериментальные данные указывают на то, что криовакуумные конденсаты этанола, образованные при температурах значительно ниже температуры стеклования  $T_g \approx 98$  К, в ходе последующих термостимулированных трансформаций проходят через состояние, которое можно охарактеризовать как переохлажденную жидкую фазу. Температурный интервал превращения твердое тело–жидкость (97–100 К) хорошо согласуется с данными авторов, исследовавших образцы этанола, полученные стеклованием из жидкой фазы.

### 1. Введение

Одной из интересных 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]. Характерными объектами исследований в этом плане являются низкотемпературные формы переохлажденных жидкостей и соответствующих им стеклообразных состояний. Современное состояние вопроса, новые теории релаксационных процессов и экспериментальные результаты представлены в обзорной работе [2].

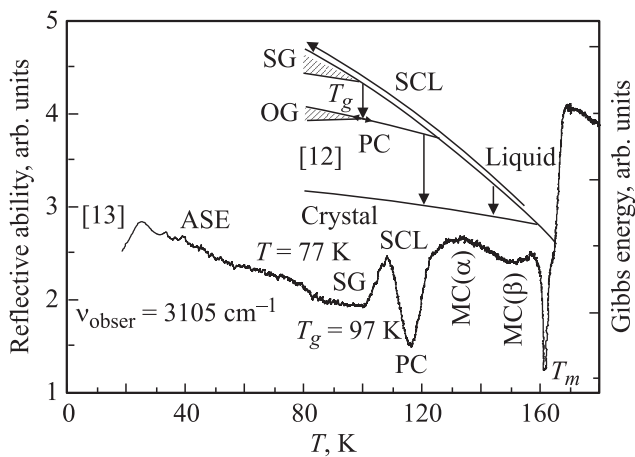
Особое место в ряду исследуемых стеклообразующих веществ занимают водородосвязанные системы, в частности вода и этанол. Несмотря на длительное время исследований этих материалов и обширную библиографию, до сих пор остаются невыясненными или находящимися в стадии дискуссии важнейшие вопросы, относящиеся к динамике стеклования и стеклопереходов [3–6]. Не останавливаясь на деталях дискуссий, отметим только тот факт, что до сих пор нет единого подхода к классификации понятия температуры стеклоперехода для аморфной твердой воды (ASW) и ее величине  $T_g$ . Наша точка зрения по этому поводу изложена в [7,8].

Не менее проблемной, на наш взгляд, представляется ситуация со структурно-фазовыми превращениями и процессами стеклования-плавления в твердых формах этанола. Текущее положение дел достаточно подробно изложено в большом числе публикаций [9–12], что позволяет нам не останавливаться на детальном описании проблемы в целом и перейти непосредственно к обсуждению наших результатов. Ранее нами были проведены исследования процессов газофазной конденсации этанола на охлажденных подложках при температурах конденсации  $T = 16$  К и выше. Давление газовой фазы при этом поддерживалось в интервале от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  Па. Полу-

ченные таким образом тонкие пленки твердого этанола традиционно определяются как „криовакуумные конденсаты“. Проведенные нами ИК-спектрометрические исследования, а также анализ термостимулированных релаксационных процессов в аморфных пленках этанола [13–15] свидетельствуют о следующем. При температурах выше  $T = 70–80$  К поведение аморфных криовакуумных конденсатов этанола весьма схоже с результатами тех работ, в которых исследовались образцы твердого этанола, полученного из жидкой фазы путем сверхбыстрого переохлаждения (quenching) [9–12]. В рамках принятой модели формирования стекла как результата сверхбыстрого замораживания жидкого состояния, основываясь на полученных нами данных, можно предположить, что низкотемпературные аморфные криовакуумные конденсаты этанола в процессе их отогрева также проходят стадии стекло–переохлажденная жидкость–пластический кристалл–моноклинный кристалл. Возникает вопрос, действительно ли существует промежуточное состояние — переохлажденная жидкость (SCL) — у стеклообразных образцов криоконденсатов этанола, в „биографии“ которых отсутствовала жидкая фаза как таковая. Настоящие исследования являются попыткой дать ответ на этот вопрос.

### 2. Результаты и обсуждение

Проведенные нами ранее ИК-спектрометрические и термодесорбционные исследования тонких пленок криовакуумных конденсатов этанола [13–15] и сравнение этих результатов с данными работ [12,16] позволили сделать ряд предположений относительно интервалов существования известных низкотемпературных форм этанола. На рис. 1 представлено сопоставление кривой отогрева тонкой пленки криоконденсата этанола [13] с диаграммой состояния монолитного образца этанола,



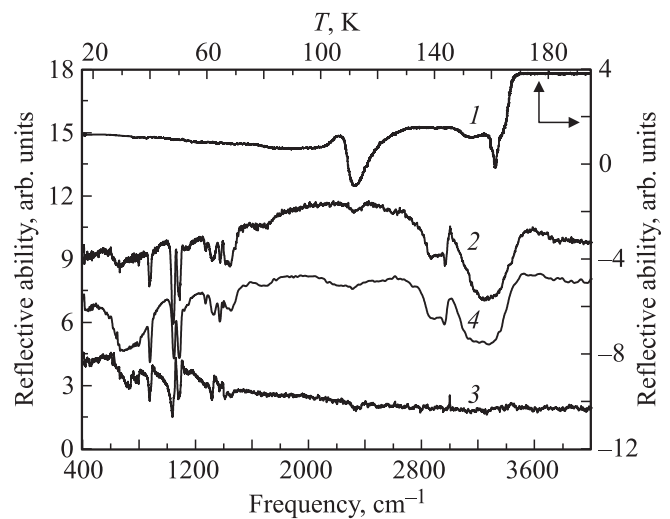
**Рис. 1.** Сравнение кривой отогрева тонкой пленки криоконденсата этанола [13] с диаграммой состояния монокристаллического этанола, полученного из жидкой фазы [12]. SG — структурное стекло, SCL — переохлажденная жидкость, OG — ориентационное стекло, ASE — аморфный твердый этанол, PC — пластический кристалл, MC( $\alpha$ ) — моноклинный кристалл ( $\alpha$ -фаза), MC( $\beta$ ) — моноклинный кристалл ( $\beta$ -фаза),  $T_g$  — температура стеклоперехода.

полученного из жидкой фазы в ходе сверхбыстрого охлаждения [12].

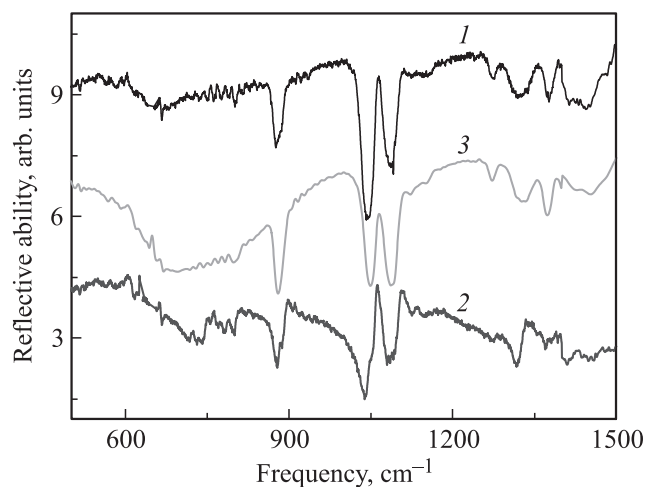
Частота наблюдения  $\nu = 3105 \text{ cm}^{-1}$  соответствует полупрозрачности поглощения O—H-связи молекулы этанола, которая весьма чувствительна к структурным превращениям в водородосвязанных криовакуумных конденсатах, в частности воде и этаноле. Таким образом, особенности поведения сигнала ИК-спектрометра на этой частоте наблюдения могут явиться индикаторами структурных превращений в изучаемой пленке. Как видно из сравнения диаграммы состояния и кривой отогрева, имеется четкая корреляция температур, отвечающих структурным превращениям на диаграмме, с особенностями поведения кривой отогрева, которые соответствуют или смещению частоты полосы валентных колебаний O—H-связи, или изменению амплитуды поглощения.

Основываясь на этих данных, мы измерили ИК-спектры тонких пленок этанола, образованных при температуре конденсации  $T = 16 \text{ K}$  (аморфное состояние) и последовательно отогретых до температур  $T = 112 \text{ K}$  (SCL или пластический кристалл) и  $T = 120 \text{ K}$  (моноклинный кристалл). В экспериментах использовался осушенный этанол с чистотой 99.99%. Эти данные вместе с кривой отогрева приведены на рис. 2. Верхняя кривая отражает характер поведения сигнала спектрометра в процессе отогрева (верхняя и правая шкала). Отличие ИК-спектров образцов, полученных при температуре конденсации  $T = 16 \text{ K}$  и отогретых до  $T = 120 \text{ K}$  обусловлено их различными структурными состояниями: аморфным и кристаллическим. Характер же кривой 3, на наш взгляд, обусловлен рассеянием высокочастотной части спектра на образце, который представляет собой или переохлажденную жидкость, или пластический кристалл.

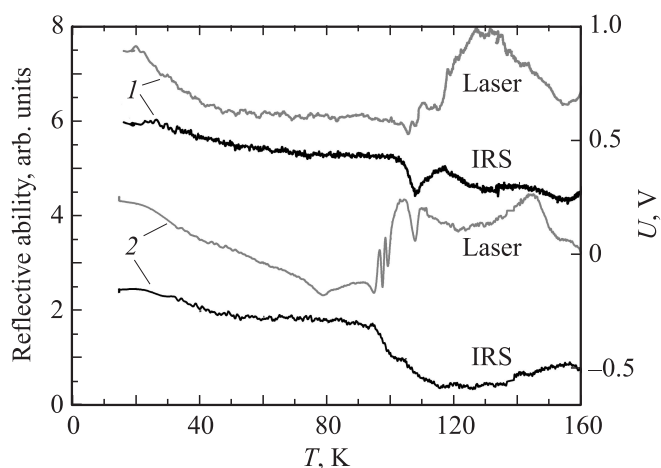
Фрагмент длинноволновой части спектра, приведенный на рис. 3, демонстрирует более детально существенные изменения в спектре образца, полученного при отогреве до температуры  $T = 112 \text{ K}$ . Они выражаются в значительном уширении полос поглощения, относящихся к комбинациям валентных колебаний  $\nu(\text{COO})$  с вращательными колебаниями метиловой  $r(\text{CH}_3)$  и метиленовой  $r(\text{CH}_2)$  групп и деформационными колебаниями  $\delta(\text{OH})$ -связи (группа полос в интервале  $1000\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ ). Кроме того, на спектре 2 эти полосы заметно смещены в область более низких частот. Заметно уширяется и смещается в „красную“ область



**Рис. 2.** Изменение ИК-сигнала на фиксированной частоте  $\nu = 3105 \text{ cm}^{-1}$  при отогреве (1) и ИК-спектры криоконденсата этанола толщиной  $0.75 \mu\text{m}$  после конденсации при  $T = 16 \text{ K}$  (2), после отогрева от  $T = 16$  до  $112 \text{ K}$  (3) и после отогрева от  $T = 16$  до  $120 \text{ K}$  (4).



**Рис. 3.** ИК-спектры криоконденсата этанола толщиной  $0.75 \mu\text{m}$ . 1 — после конденсации при  $T = 16 \text{ K}$ , 2 — после отогрева от  $T = 16$  до  $112 \text{ K}$ , 3 — после отогрева от  $T = 16$  до  $120 \text{ K}$ .



**Рис. 4.** Изменение сигналов ИК-спектрометра (IRS) на фиксированной частоте  $\nu = 3105 \text{ cm}^{-1}$  и сигналов лазерного интерферометра (laser) с ростом температуры. 1 — толщина пленки этанола  $3 \mu\text{m}$ , температура конденсации  $T = 16 \text{ K}$ ; 2 — толщина пленки этанола  $2.5 \mu\text{m}$ , толщина пленки воды  $0.25 \mu\text{m}$ , температура конденсации  $T = 16 \text{ K}$ .

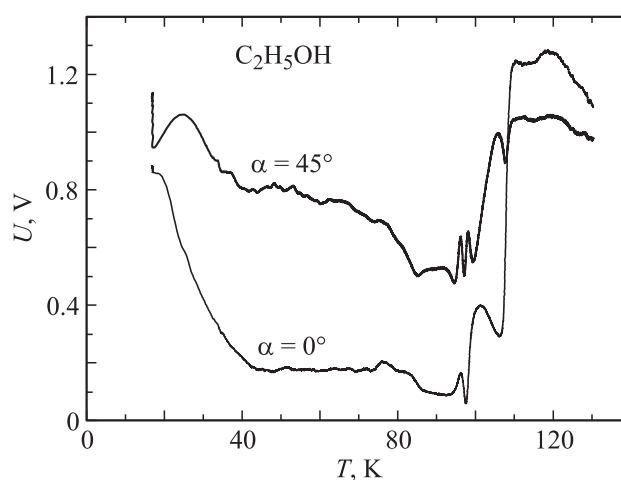
полоса с центром на частоте  $\nu = 880 \text{ cm}^{-1}$ , которая идентифицируется как валентные колебания ССО-связи. Кроме того, у этой полосы появляется тонкая структура в виде возмущений спектра. На основании изложенных особенностей можно сделать вывод, что для состояния этанола, отогретого до температуры  $T = 112 \text{ K}$ , характерно более слабое межмолекулярное взаимодействие и появление дополнительных степеней свободы, например за счет разможенной вращательной подсистемы пластического кристалла или переохлажденной жидкости.

На основании проведенных ИК-спектрометрических исследований можно сделать вывод о том, что в интервале температур от 96 до 116 K свойства отогретой пленки этанола существенно отличаются от таковых при более низкой температуре (стекло) и при более высокой температуре (кристалл). Однако только на основании проведенных исследований нельзя однозначно утверждать, какое из двух вероятных состояний — переохлажденная жидкость или пластический кристалл — является причиной наблюдаемых различий. В связи с этим нами проведены дополнительные исследования с одновременным использованием ИК-спектрометра и лазерного интерферометра (He-Ne), который мы используем для определения коэффициента преломления, толщины пленки и скорости ее образования. Предполагалось, что при прохождении этанолом последовательности состояний аморфное-стеклообразное-жидкое-кристаллическое процесс плавления стекла и образования переохлажденной жидкости должен сопровождаться изменением оптической плотности среды и интерференцией лазерного луча. Эти результаты приведены на рис. 4.

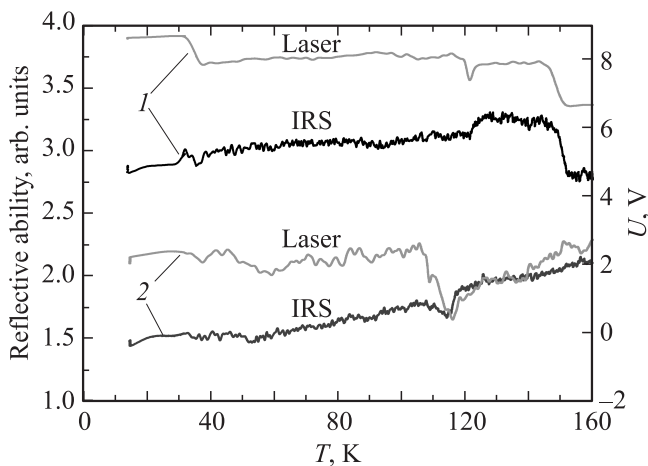
Как видно из рис. 4, данные термограмм хорошо коррелируют с предполагаемыми превращениями в эта-

ноле (рис. 1). Однако изменение интенсивности сигнала лазерного интерферометра в диапазоне температур предположительного существования SCL проявляется слабо (пара кривых 1 на рис. 4). Видимо, это связано с близостью значений коэффициентов преломления стеклообразного и жидкого состояний. В связи с этим в экспериментальную методику были внесены изменения, суть которых заключается в том, что на поверхность пленки этанола толщиной  $2.5 \mu\text{m}$ , конденсированной при  $T = 16 \text{ K}$ , дополнительно осаждался тонкий слой крио-конденсата воды толщиной  $0.25 \mu\text{m}$ . Предполагалось, что при прохождении такой двухслойной пленки через состояние SCL этанола возможно растворение льда в квазижидкой фазе этанола, что может вызвать интерференционный эффект. Результаты такого эксперимента приведены на нижних термограммах (пара кривых 2 на рис. 4). Верхняя термограмма — сигнал фотоумножителя на отраженное от образца излучение He-Ne-лазера, нижняя кривая — сигнал ИК-спектрометра на частоте наблюдения  $3115 \text{ cm}^{-1}$ .

Как видно, поведение верхней термограммы можно однозначно связать с характерными значениями температур структурных превращений в пленке этанола. Так, значение температуры  $T = 78 \text{ K}$  мы интерпретировали ранее [13] как температуру перехода от аморфного состояния ASW к состоянию Glass, аналогичному стеклу, получаемому в процессе переохлаждения жидкой фазы. Начиная с температуры  $T = 94 \text{ K}$  в соответствии с термограммой ИК-спектрометра происходит переход стекла в состояние переохлажденной жидкости. Этот процесс сопровождается ярко выраженной интерференцией лазерного излучения, которая имеет место вплоть до температуры  $T = 107 \text{ K}$ . Мы полагаем, что этот факт является прямым следствием плавления этанола-стекла с образованием SCL, в которой происходит растворение тонкой пленки твердой воды. Это приводит к



**Рис. 5.** Изменение сигналов лазерного интерферометра при различных углах наблюдения с ростом температуры. Температура конденсации  $T = 16 \text{ K}$ , толщина пленки этанола  $2.5 \mu\text{m}$ , толщина пленки воды  $0.25 \mu\text{m}$ .



**Рис. 6.** Изменение сигналов ИК-спектрометра (IRS) на фиксированной частоте  $\nu = 3115 \text{ cm}^{-1}$  и сигналов лазерного интерферометра (laser) с ростом температуры. 1 — толщина пленки  $2.5 \mu\text{m}$ , температура конденсации  $T = 130 \text{ K}$ , 2 — толщина пленки этанола  $2.5 \mu\text{m}$ , температура конденсации этанола  $T = 130 \text{ K}$ , толщина пленки воды  $0.25 \mu\text{m}$ , температура конденсации воды  $T = 16 \text{ K}$ .

существенному изменению оптической плотности среды, взаимодействующей с лазерным излучением.

На рис. 5 приведены результаты аналогичных наблюдений для различных углов падения лазерного излучения. Как видно, эти результаты хорошо согласуются с данными рис. 4. Различие между верхней и нижней кривыми является следствием разности оптической длины пути лазерного излучения для углов наблюдения  $0$  и  $45^\circ$ .

Согласно нашим предположениям, при конденсации образца этанола при температуре выше температуры стеклования никакие последующие термовариации не должны привести к изменениям сигнала ИК-спектрометра и лазерного интерферометра, соответствующим переходу стекло–жидкость. На рис. 6 представлены результаты эксперимента, подтверждающие данное положение. Верхние термограммы (пара кривых 1) соответствуют эксперименту, в ходе которого пленка этанола толщиной  $2.5 \mu\text{m}$  конденсировалась при температуре  $T = 130 \text{ K}$ , т.е. выше температуры стеклования  $T = 97 \text{ K}$ . После этого образец охлаждался до  $T = 16 \text{ K}$ , и осуществлялся медленный отогрев с наблюдением на фиксированной частоте ИК-спектрометра ( $\nu = 3115 \mu^{-1}$ ) и с помощью лазерного интерферометра. Пара кривых 2 представляет собой результат аналогичного эксперимента с той разницей, что после охлаждения до  $T = 16 \text{ K}$  на поверхность пленки конденсировался тонкий слой воды толщиной  $0.25 \mu\text{m}$ .

Как видно из приведенных на рис. 6 данных, в обоих случаях особенности в поведении термограмм вблизи температуры стеклования этанола  $T = 97 \text{ K}$  отсутствуют. Наблюдаемые же изменения в интервале температур  $110\text{--}120 \text{ K}$  относятся или к переходу ориентационное стекло–пластический кристалл, или к

полиморфным превращениям в кристаллических фазах этанола (переход пластический кристалл–моноклинный кристалл,  $\alpha\text{--}\beta$ -превращения в моноклинном кристалле) [12]. Данные процессы и их детальная интерпретация выходят за рамки настоящей работы.

### 3. Заключение

Проведенные нами исследования позволяют сделать предположение, что криовакуумные конденсаты этанола, образованные при температурах значительно ниже температуры стеклования (стеклования), в ходе последующих термостимулированных трансформаций проходят через состояние, которое можно охарактеризовать как переохлажденную жидкую фазу. Температурный интервал превращения стекло–жидкость составляет  $97\text{--}100 \text{ K}$  и хорошо согласуется с данными авторов, исследовавших полученные из жидкой фазы образцы твердого этанола. Подтверждением сделанного вывода могут служить следующие экспериментальные результаты, представленные в настоящей работе.

1. Наблюдаются изменения в ИК-спектре образца, полученном при отогреве до температуры  $T = 112 \text{ K}$  (рис. 3), что выражается в уширении полос поглощения, относящихся к комбинациям валентных колебаний  $\nu(\text{CCO})$  с вращательными колебаниями метиловой  $r(\text{CH}_3)$  и метиленовой  $r(\text{CH}_2)$  групп и деформационными колебаниями  $\delta(\text{OH})$ -связи (группа полос в интервале  $1000\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ ). Кроме того, эти полосы заметно смещены в область более низких частот. Заметно уширяется и смещается в „красную“ область полоса поглощения валентных колебаний  $\text{CCO}$ -связи, у этой полосы появляется тонкая структура в виде возмущений спектра. Видимо, это связано с тем, что для состояния этанола, отогретого до температуры  $T = 112 \text{ K}$ , характерно более слабое межмолекулярное взаимодействие и появление дополнительных степеней свободы, например, за счет размороженной вращательной подсистемы переохлажденной жидкости.

2. Анализ термограмм, приведенных на рис. 4 и 5, указывает на то, что начиная с температуры  $T = 94 \text{ K}$  происходит переход стеклообразного этанола в состояние переохлажденной жидкости. Этот процесс сопровождается ярко выраженной интерференцией лазерного излучения, что является следствием плавления стекла с образованием SCL и последующего растворения в ней тонкой пленки воды. Это приводит к существенному изменению оптической плотности среды. Результаты аналогичных наблюдений для различных углов падения лазерного излучения также могут служить подтверждением предположения о существовании метастабильной жидкой фазы этанола в данном интервале температур.

3. Исследования образцов, полученных при температурах выше температуры стеклования, не обнаруживают никаких особенностей в окрестности температуры стеклования, что косвенно подкрепляет сформулированные выше утверждения.

## Список литературы

- [1] P.W. Anderson. *Science* **267**, 1615 (1995).
- [2] M.D. Ediger, C.A. Angell, S.R. Nagel. *J. Phys. Chem.* **100**, 13 200 (1996).
- [3] P.G. Debenedetti. *J. Phys.: Cond. Matter.* **15**, 1669 (2003).
- [4] I. Kohl, L. Bachmann, A. Hallbrucker, E. Mayer, T. Loer-tingab. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3210 (2005).
- [5] G.P. Johar. *J. Chem. Phys.* **119**, 2935 (2003).
- [6] Y. Yue, C. Angell. *Nature* **427**, 717 (2004).
- [7] A. Drobyshev, A. Aldiyarov, V. Kurnosov, N. Tokmoldin. *Low Temp. Phys.* **33**, 355 (2007).
- [8] A. Drobyshev, K. Abdykalykov, A. Aldiyarov, V. Kurnosov, N. Tokmoldin. *Low Temp. Phys.* **33**, 699 (2007).
- [9] O. Haida, H. Suga, S. Seki. *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 1133 (1977).
- [10] M.A. Ramos, S. Viera, F.J. Bermejo, J. Davidowski, H.E. Fischer, H. Schober, M.A. Gonzales, C.K. Loong, D.L. Price. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 82 (1997).
- [11] C. Talon, M. Ramos, S. Vieira, G. Guello, F. Bermejo, A. Griado, M. Senent, S. Bennington, H. Fischer, H. Schober. *Phys. Rev. B* **58**, 745 (1998).
- [12] M.A. Ramos, I. Shmyt'ko, E. Arnautova, R. Jiménez-Riobóo, V. Rodriguez-Mora, S. Vieira, M.J. Capitán. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4769 (2006).
- [13] A. Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev, M. Kaikanov, V. Kurnosov. *Low Temp. Phys.* **35**, 251 (2009).
- [14] А. Алдияров, М. Арюткина, А. Дробышев, В. Курносов. *ФНТ* **37**, 6 (2011).
- [15] А. Алдияров, А. Дробышев. *ФНТ* **37**, 8 (2011).
- [16] C. Talon, M. Ramos, S. Vieira. *Phys. Rev. B* **66**, 012 201-1 (2002).