

УДК 539.2; 539.216; 538.91-405

А. АЛДИЯРОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ЭТАНОЛА В КРИОМАТРИЦЕ АЗОТА

Измерены колебательные спектры тонких пленок криовакуумных конденсатов смеси этанол – азот, образующихся на охлаждаемой металлической подложке при температуре конденсации $T_c = 16,0$ К. Давление газовой фазы в процессе криоосаждения $P = 10^{-5}$ Торр. Диапазон концентраций этанола в азоте от 0,5 до 10%. Толщина пленок варьировалась от 1,0 до 30,0 мкм. Спектральный диапазон измерений составил $400\text{--}4200$ см^{-1} . На основании анализа полученных спектров и сопоставления результатов с данными других авторов делаются выводы о кластерном составе молекул этанола в матрице азота при различных концентрационных соотношениях. Обнаруженные особенности колебательных спектров объясняются с позиции строения молекулы этанола, учитывающей ее *anti*-и *gauche* изомеризм.

Введение. Известно [1-3], что в диапазоне температур ниже своей точки плавления ($T_m = 159$ К) этанол существует в различных состояниях: стеклообразное состояние (структурное стекло SG), образующееся в процессе быстрого охлаждения жидкой фазы до температуры, ниже температуры стеклоперехода $T_g = 97$ К; пластический кристалл PC (bcc), который образуется через промежуточную суперохлажденную жидкую фазу (SCL) в результате нагрева SG выше T_g ; ориентационно-разупорядоченный кристалл (ODC), образующийся в ходе охлаждения пластического кристалла PC до температуры ниже $T = 97$ К; моноклинный кристалл MC, являющийся основным устойчивым состоянием твердого этанола. Результатом последовательных целенаправленных исследований последних десятилетий [2-5] явилось формирование диаграммы состояния твердого этанола, представленной на рис. 1.

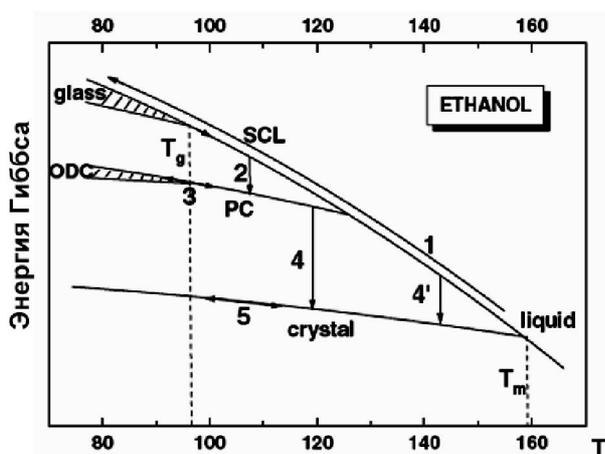


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний твердого этанола. Зависимость энергии Гиббса фазы от температуры [2]

На этой диаграмме указан основной для большинства исследований способ получения стеклообразного состояния из жидкой фазы путем ее сверхбыстрого охлаждения (*quenching*) и последующих термостимулированных трансформаций. Вместе с тем существует еще один очевидный путь получения аморфного состояния, в том числе структурного стекла – конденсация из газовой фазы на охлажденную ниже температуры стеклоперехода подложку. Более того, на наш взгляд, именно такой путь является наиболее контролируемым экспериментально с точки зрения скорости и степени переохлаждения. При этом, правда, возникает вопрос о соответствии конденсированных состояний, находящихся при одинаковых условиях, но полученных различными путями. Полагаем, что этот факт имеет самостоятельный научный интерес.

Ранее нами был проведен цикл исследований, посвященный термостимулированным превращениям в криовакуумных конденсатах различных газов, в том числе паров воды и этанола [6-8]. В рамках этих исследований был поставлен вопрос о роли процессов кластерообразования в формировании тонких пленок криоконденсатов на охлажденной подложке. Для этого нами использовался метод криоматричной изоляции с азотом в качестве криоматрицы. Полученные результаты для случая криоосаждения паров воды изложены в работе [9]. Естественным следующим шагом в данном направлении является проведение подобных исследований при конденсации этанола. В целом, эти исследования были осуществлены на установке и по методике, использованной в [9], а имеющиеся особенности будут обсуждены ниже.

Постановка задачи и эксперимент

Основной целью проведенных исследований явилось изучение процессов криоосаждения газовой смеси этанол-азот в различных концентрационных соотношениях, а также свойств образующихся криоконденсатов. Объектом исследований являются тонкие пленки криоконденсатов азота (матрицы), содержащие молекулы этанола в различных кластерных состояниях. Изменяя концентрацию этанола в азоте, можно ожидать изменения кластерного состава молекул этанола, иммобилизованных в матрице азота. Предположения и выводы формулируются на основании анализа ИК-спектров поглощения образцов и сопоставления этих результатов с данными других авторов.

По сравнению с исследованиями, осуществленными в [9], в данной работе были проведены некоторые изменения в методике. Они коснулись, в основном, технологии приготовления смеси азот-этанол. В [9] осуществлялся параллельный напуск компонентов в камеру с помощью двух калиброванных натекателей. С одной стороны, это избавляло от необходимости учета разделения смеси при напуске, но с другой стороны, не позволяло с необходимой точностью измерять концентрации компонентов. Исследования показали, что потенциальное разделение смеси в ходе напуска даст заведомо меньший вклад в погрешность определения концентрации, нежели погрешность, основанная на необходимости измерения давлений компонентов смеси в ходе напуска и расчета на их основе концентраций. В связи с этим и с учетом приобретенного необходимого оборудования (MKS-PR4000), нами была применена методика с предварительным приготовлением смеси заданной концентрации и ее напуска в камеру через один натекатель (рис. 2).

Порядок подготовки и проведения экспериментов был следующим. Пары этанола из сосуда 1 через вентиль 8 напускались в объем баратрона 4 (Baratron-626). Измерялось давление паров этанола (10-20 Торр) с погрешностью не более 3%. Далее вентиль 8 закрывался и открывался вентиль 6 напуска азота из объема 2 (чистота азота 99,998). Давление азота устанавливалось в соответствии с планируемой концентрацией этанола, после чего открывался вентиль 7 и с помощью натекателя 3 в камере устанавливалось рабочее давление над подложкой (10^{-4} – 10^{-7} Торр).

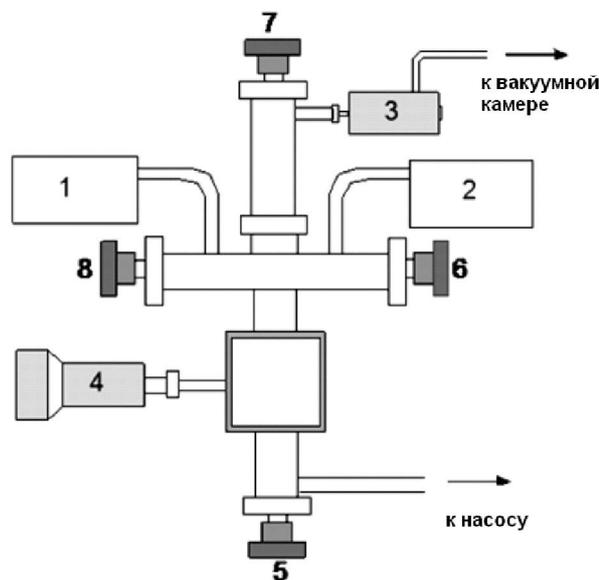


Рис. 2. Принципиальная схема системы подготовки смеси:
1 – исследуемый газ «1»; 2 – исследуемый газ «2»;
3 – натекатель; 4 – баратрон; 5–8 – вентили

После этого защитная пластина с помощью магнитного привода отводилась в сторону от подложки (подробно в [9]) и начинался процесс криоосаждения смеси. Скорость конденсации и толщина контролировались двухлучевым лазерным интерферометром. После осаждения планируемой толщины пленки напуск газа прекращался и проводились измерения ИК-спектров отражения системы пленка-подложка. Основные параметры эксперимента поддерживались следующими: температура подложки $T = 16$ К; давление напуска смеси $P = 10^{-5}$ Торр; концентрация этанола в азоте от 0,5 до 10%; интервал частот спектра от 4200 до 400 см^{-1} .

Результаты

На рис. 3 приведена типичная интерферограмма осаждения пленки смеси этанола и азота. Температура конденсации $T = 12$ К; концентрация этанола в азоте $C_э = 5\%$; давление конденсации $P = 5 \cdot 10^{-5}$ Торр; скорость конденсации $v = 0,01$ мкм/с; толщина пленки $d = 10,0$ мкм.

На рис. 4 и 5 приведены колебательные спектры тонких пленок криоконденсатов смеси азот-этанол с различными концентрациями этанола. Интервал частот 4200–400 см^{-1} . Температура конденсации образцов $T = 12$ К. Толщина образцов устанавливалась в соответствии с

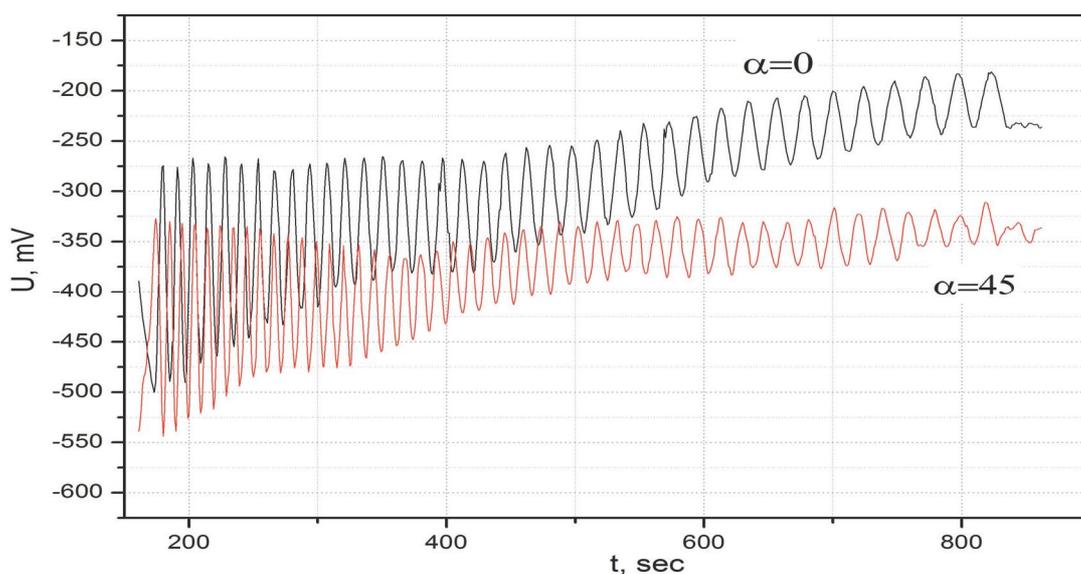


Рис. 3. Интерферограмма двухлучевого лазерного интерферометра в процессе роста пленки этанола в криоматрице азота. $T = 12 \text{ K}$; $C_3 = 5\%$; $P = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$; $v = 0,01 \text{ мкм/с}$; $d = 10,0 \text{ мкм}$

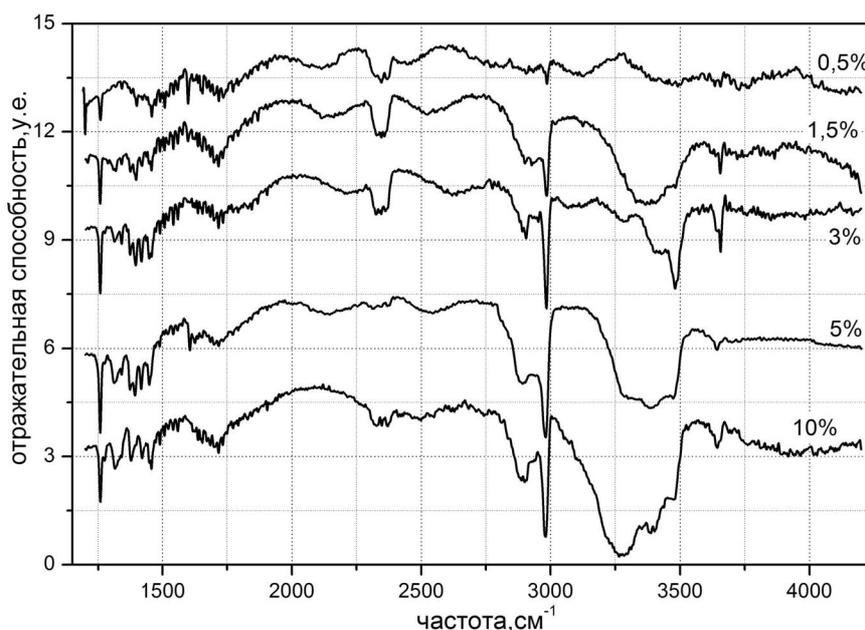


Рис. 4. Колебательные спектры тонких пленок криоконденсатов смеси азот-этанол с различными концентрациями этанола. Интервал частот $1200\text{--}4200 \text{ см}^{-1}$. Температура конденсации $T = 12 \text{ K}$. Толщина образцов устанавливалась в соответствии с концентрациями этанола в матрице азота: ($C = 10\%$, $d = 5,0 \text{ мкм}$); ($C = 5\%$, $d = 7,5 \text{ мкм}$); ($C = 3\%$, $d = 10,0 \text{ мкм}$); ($C = 1,5\%$, $d = 10,0 \text{ мкм}$); ($C = 0,5\%$, $d = 12,5 \text{ мкм}$)

концентрациями этанола в матрице азота: ($C = 10\% - d = 5,0 \text{ мкм}$); ($C = 5\% - d = 7,5 \text{ мкм}$); ($C = 3\% - d = 10,0 \text{ мкм}$); ($C = 1,5\% - d = 10,0 \text{ мкм}$); ($C = 0,5\% - d = 12,5 \text{ мкм}$). Таким образом, при уменьшении концентрации этанола увеличивалась толщина пленок, с тем чтобы число молекул этанола, взаимодействующих с излучением глобара, значительно не изменялось для различных

концентраций. Кроме того, для удобства анализа и сравнения спектров, полученных при разных концентрациях этанола, соответствующие базы данных были умножены на постоянную величину.

Молекула этанола отличается большим разнообразием связей и соответствующих колебаний. В нашу задачу не входит их детальный анализ. Кроме того, на данном этапе мы не акцентируем

внимание на различии характеристических частот этанола, находящегося в различных агрегатных и структурных состояниях, и тем более различных конформных модификациях. На том или ином типе колебаний мы будем подробно останавливаться в случае необходимости при анализе особенностей спектров.

При более детальном обсуждении полученных результатов целесообразно разбить диапазон рассматриваемых частот на интервалы, соответствующие характеристическим колебаниям молекулы этанола. Интервал 3000–3700 см^{-1} соответствует валентным колебаниям О-Н связи в свободном и связанном состоянии молекул.

Диапазон частот от 2800 до 3000 см^{-1} соответствует симметричным и асимметричным валентным колебаниям С-Н связи метиловой CH_3 и метиленовой CH_2 группы. Интервал 1300–1500 см^{-1} (рис. 5) вмещает в себя частоты деформационных и веерных колебаний CH_3 и CH_2 групп. Комбинации валентных, вращательных и колебательных частот расположены в интервале 1200–1000 см^{-1} . Полоса поглощения в интервал частот 880–900 см^{-1} относится к валентным С-О колебаниям и их комбинациям с вращательными колебаниями метиловой и метиленовой группы. Полоса на 415–420 см^{-1} соответствует деформационному колебанию по С-О-связи.

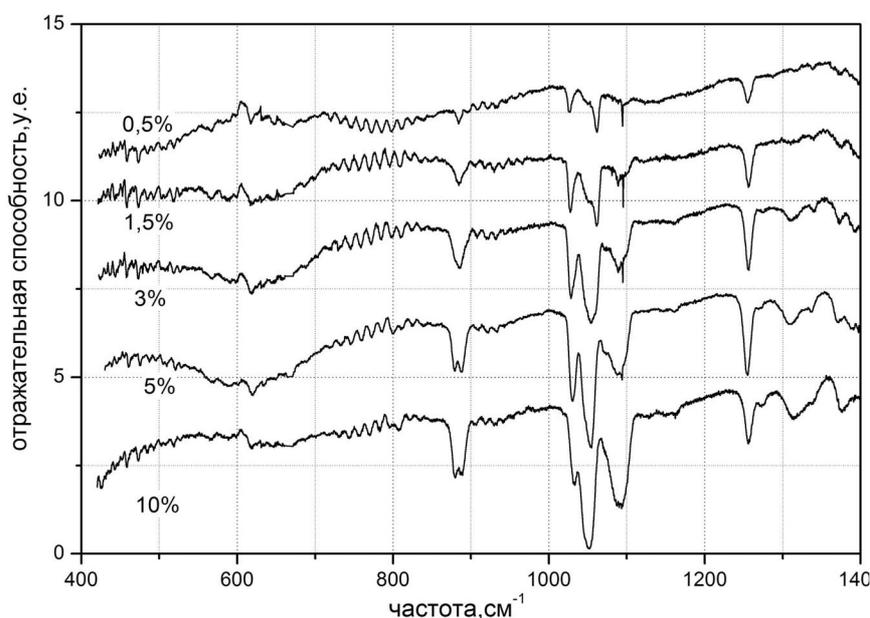


Рис. 5. Колебательные спектры тонких пленок криоконденсатов смеси азот-этанол с различными концентрациями этанола. Интервал частот 400–1400 см^{-1} . Температура конденсации $T = 12$ К. Толщина образцов устанавливалась в соответствии с концентрациями этанола в матрице азота: ($C = 10\%$ – $d = 5,0$ мкм); ($C = 5\%$ – $d = 7,5$ мкм); ($C = 3\%$ – $d = 10,0$ мкм); ($C = 1,5\%$ – $d = 10,0$ мкм); ($C = 0,5\%$ – $d = 12,5$ мкм)

Для детального анализа полученных спектров необходимо сравнить полученные данные с ИК-спектрами чистых пленок образцов этанола соответствующей температуры конденсации и толщины. На рис. 6 приведены спектры сравнения двух образцов – пленки чистого этанола и образца, состоящего из 3% этанола и 97% азота. Выбранная концентрация этанола $C = 3\%$ содержит все характерные особенности спектра этанола в матрице азота по сравнению с чистым образцом. Толщина пленки чистого этанола равна 1,0 мкм, толщина пленки смеси азота и этанола равна 10,0 мкм. Рассматриваемый интервал

частот 4200–1200 см^{-1} характерен для валентных колебаний О-Н связи в свободном и связанном состоянии, симметричным и асимметричным валентным колебаниям С-Н связи метиловой CH_3 и метиленовой CH_2 группы, а также вмещает в себя частоты деформационных и веерных колебаний CH_3 и CH_2 групп. На рис. 11 будут приведены результаты анализа аналогичных образцов для интервала частот, включающего комбинации валентных, вращательных и колебательных частот, валентные С-С-О колебания, а также деформационные колебания по связи С-С-О.

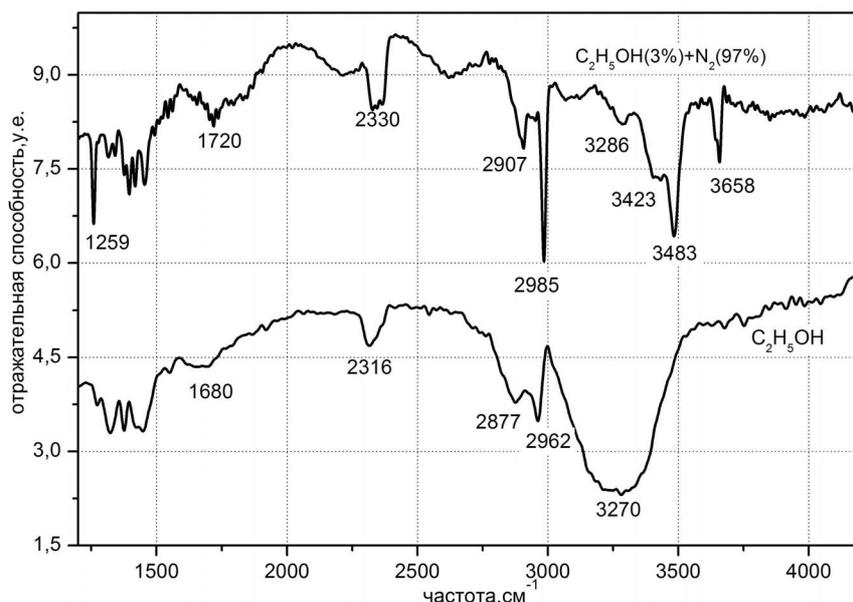


Рис. 6. Сравнение колебательных спектров тонких пленок криоконденсатов чистого этанола и смеси этанол-азот. Верхняя кривая – смесь 3% этанола и 97% азота, температура конденсации $T = 12$ К, толщина образца $d = 10$ мкм. Нижняя кривая – этанол, температура конденсации $T = 12$ К, толщина образца $d = 1$ мкм

1. Интервал частот $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, соответствующий валентной О-Н связи. Очевидное различие обусловлено отсутствием водородной связи в агрегатах этанола, находящихся в матрице азота. Полоса поглощения на 3658 см^{-1} соответствует колебаниям О-Н связи мономеров и димеров этанола [10]. Особый интерес представляет более детальное рассмотрение этой полосы (рис. 7). Как видно из рисунка, полоса имеет локальные минимумы на частотах 3645 и 3658 см^{-1} .

Мы полагаем, что это связано с наличием у молекулы этанола двух конформационных состояний, *anti* (3658 см^{-1}) и *gauche* (3645 см^{-1}), обусловленных различием положения и, соответственно, энергий атома водорода в О-Н связи [11-13]. Из рисунка видно, что различие в энергиях конформеров составляет 13 см^{-1} , что хорошо согласуется с данными других авторов [12, 14]. Кроме того, несимметричный вид рассматриваемой полосы поглощения совпадает с данными [15] –

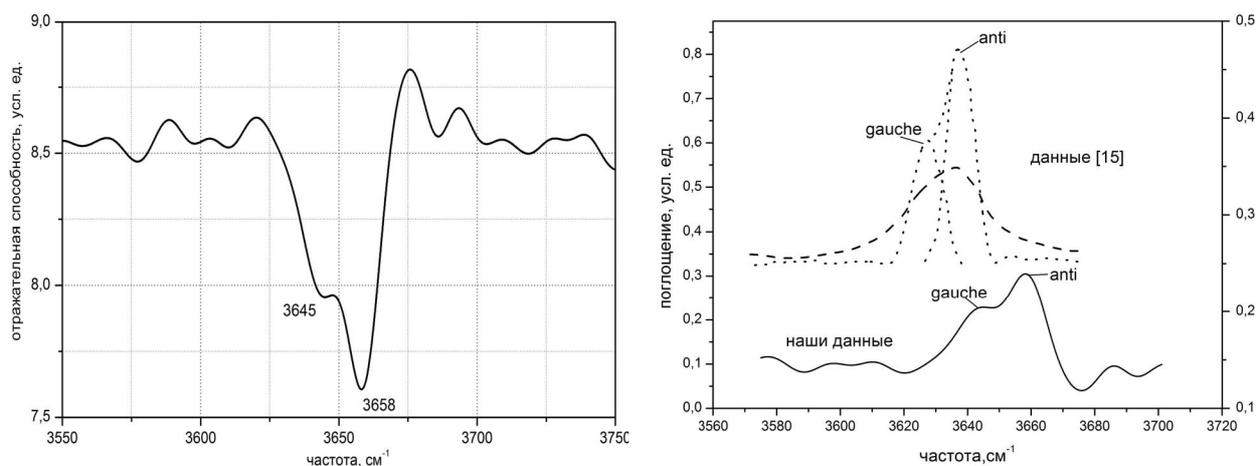


Рис. 7. Слева – спектральное проявление конформационных особенностей строения молекулы этанола. Локальные минимумы соответствуют *anti* (3658 см^{-1}) и *gauche* (3645 см^{-1}) изомерам этанола относительно положения атома водорода в О-Н связи. Справа – сравнение с результатами ИК-спектральной деконволюции несимметричного профиля полосы поглощения О-Н связи [15]

результатами ИК-спектральной деконволюции несимметричного профиля полосы поглощения О-Н связи, представленными на рисунке справа. Незначительное расхождение в частотах является следствием неоднородности кластерного состава этанола в матрице азота, т.е. рассматриваемая полоса относится к квазисвободным мономерам или димерам этанола.

Анализ тонкой структуры полосы поглощения О-Н связи в интервале $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (рис. 8) также указывает на наличие локальных минимумов, соответствующих различным кластерным состояниям молекул этанола в матрице азота. Основываясь на расчетах и экспериментальных

данных других авторов [10, 16], мы делаем вывод о наличии в матрице азота кластеров этанола различного размера. На рис. 8 указаны частоты локальных минимумов и их интерпретация в соответствии с данными, приведенными в [17]. При этом приняты следующие сокращенные обозначения: m – мономер, d – димер, cycl. d – циклический димер, cycl. trim. – циклический тример, cycl. tetr. – циклический тетрамер, hex – гексомер. Кроме того, появление широкой полосы в интервале $3250\text{--}3330\text{ см}^{-1}$ может означать появление в матрице крупных полиагрегатов, в которых молекулы этанола находятся в водородосвязанном состоянии – они обозначены как multimer.

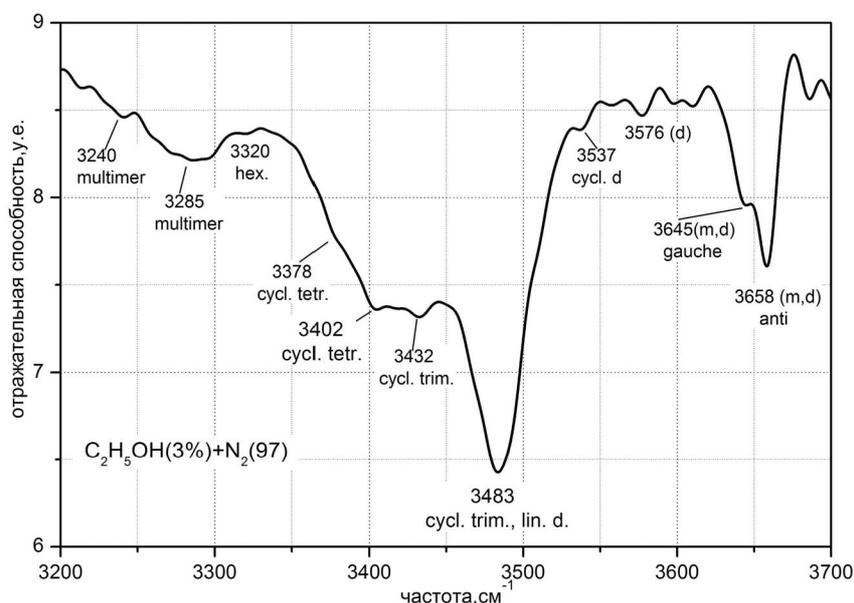


Рис. 8. Особенности полосы поглощения О-Н связи этанола (3%) в криоматрице азота (97%). Обозначения: m – мономер, d – димер, cycl. d – циклический димер, cycl. trim. – циклический тример, cycl. tetr. – циклический тетрамер, hex – гексомер

Не лишне отметить, что в цитируемых нами публикациях агрегаты размером более димеров являются преимущественно циклическими. Это свойство молекул этанола циклично замыкать водородные связи, образуя наиболее устойчивые кластерные образования, может оказаться фундаментальной причиной способности этанола образовывать устойчивые полиморфные и полиаморфные, включая стеклообразное, состояния. По сути, подобного рода результирующее утверждение и было одной из целей проведенных нами исследований.

2. Интервал $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ включает валентные колебания СН-связи метиловой и метиленовой

группы этанола. На рис. 9 приведены колебательные спектры пленок чистого этанола (нижний график) и 3% смеси этанола и азота (верхний график) в этом интервале частот. Очевидным отличием является наличие более тонкой структуры спектра, относящегося к матрично изолированному состоянию этанола. Ярко выраженный узкий пик поглощения на частоте $\nu = 2985\text{ см}^{-1}$ относится к валентным асимметричным колебаниям СН-связи метиловой группы $\nu_a(\text{CH}_3)$ мономеров и димеров [17].

К этому же типу колебаний относится слабая полоса на частоте $\nu = 2950\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения на частоте $\nu = 2907\text{ см}^{-1}$ отражает

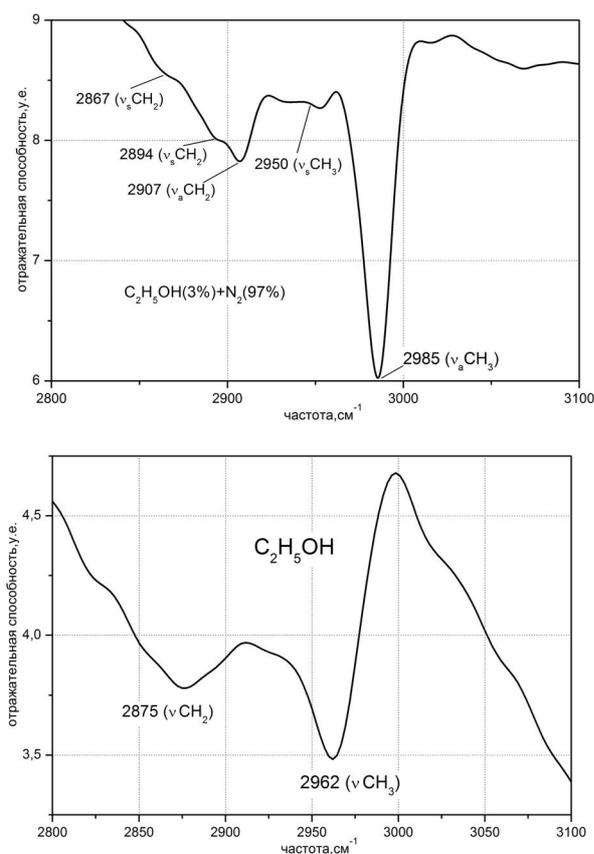


Рис. 9. Колебательные спектры пленок чистого этанола и 3% смеси этанола и азота в интервале частот валентных колебаний СН-связи этанола

СН-валентные асимметричные колебания метиленовой группы $\nu_a(\text{CH}_2)$, а локальные экстремумы на частотах 2894 и 2867 см^{-1} относятся к симметричному типу данных колебаний.

На нижнем графике приведен спектр поглощения в диапазоне валентных СН-колебаний криоконденсата чистого этанола. По сравнению с верхним спектром наблюдается значительное уширение полос поглощения, что приводит к исчезновению тонкой структуры, отражающей различные типы колебания молекулы этанола. Две широкие полосы с центрами на частотах 2962 и 2875 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям СН-связи метиловой и метиленовой групп соответственно.

Кроме уширения полос поглощения, наблюдается значительное смещение их центров в низкочастотную область по сравнению с верхним рисунком. Это смещение составляет $\Delta\nu = 23 \text{ см}^{-1}$ для метиловой группы и $\Delta\nu = 32 \text{ см}^{-1}$ для метиленовой группы. Как уширение полос СН-валентных

колебаний, так и их «красное» смещение является проявлением межмолекулярных взаимодействий этанола и появлением среднего и дальнего порядка структуры криоконденсатов.

3. Интервал 1200–1500 см^{-1} включает в себя частоты различного рода деформационных колебаний. На рис. 10 более детально приведены характерные спектры колебаний молекул этанола в матрице азота (3% + 97%) (верхняя кривая) в сравнении с ИК-спектром пленки криоконденсата чистого этанола (нижняя кривая) в диапазоне частот деформационных (д) и всерных (W) колебаний этанола, а также комбинаций этих колебаний.

Как видно, структура спектра смеси 3% этанола с азотом более сложная, нежели спектр чистого криоконденсата.

Из 9 характерных пиков верхнего спектра в рассматриваемом интервале частот для чистой пленки остается только 5 характерных полос поглощения. Исчезает полоса со средней частотой $\nu = 1493 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует деформационному колебанию метиленовой группы $\delta(\text{CH}_2)$

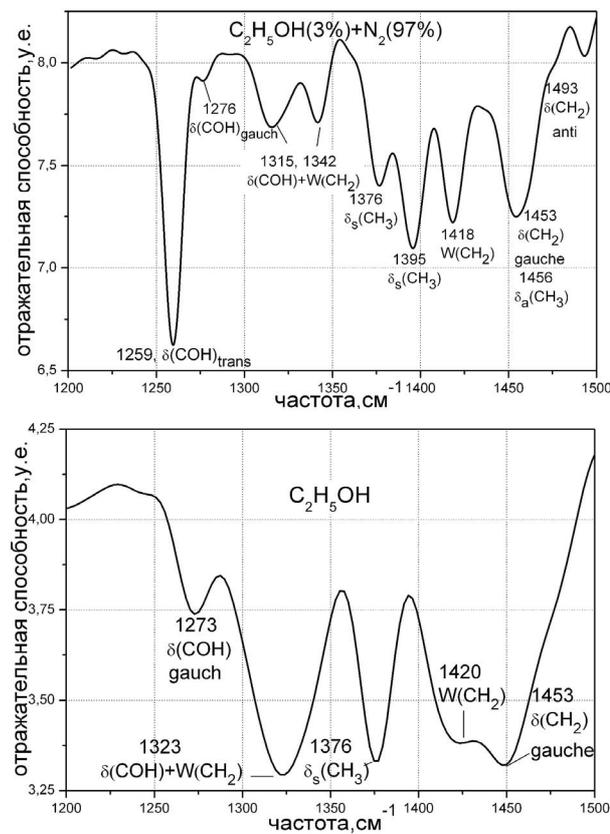


Рис. 10. Характерные частоты колебаний молекул этанола в матрице азота (3% + 97%) и в пленке криоконденсата чистого этанола

anti-изомеров. Две разделенные полосы симметричных деформационных колебаний метиловой группы $d(\text{CH}_3)$ с центрами частот 1376 и 1395 см^{-1} образуют, видимо, в процессе уширения, одну полосу с частотой $\nu = 1376 \text{ см}^{-1}$. То же самое происходит с двумя разделенными частотами (1315 и 1342 см^{-1}) комбинации деформационных колебаний по связи $(\text{C}-\text{O})$ и вращательных колебаний метиленовой группы $W(\text{CH}_2)$, в результате чего образуется одна широкая полоса с центром на частоте $\nu = 1323 \text{ см}^{-1}$. Интересным образом ведет себя полоса поглощения, соответствующая деформационным колебаниям $d(\text{C}-\text{O})$ anti- и gauche изомеров с частотами на 1259 и 1276 см^{-1} . Полоса, соответствующая колебанию anti-изомера этанола (1259 см^{-1}), полностью исчезает, в то время как gauche-изомерное колебание сохраня-

ется и становится более выраженным. Природа данного явления заключается, видимо, в том, что по связи $d(\text{C}-\text{O})$ -anti осуществляется межмолекулярное формирование циклических полиагрегатов этанола с последующим затормаживанием данного типа колебаний. Таким образом, можно сделать предположение, что связь $d(\text{C}-\text{O})$ -gauche не участвует в кластерообразовании молекул этанола.

На рис. 11 приведено сравнение аналогичных обсуждаемым выше образцов для интервала частот, включающего комбинации валентных, вращательных и колебательных частот, валентные $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ колебания, а также деформационные колебания по связи $\text{C}-\text{C}-\text{O}$. Как видно, наблюдается существенное различие матрично-изолированных и чистых криоконденсатов этанола.

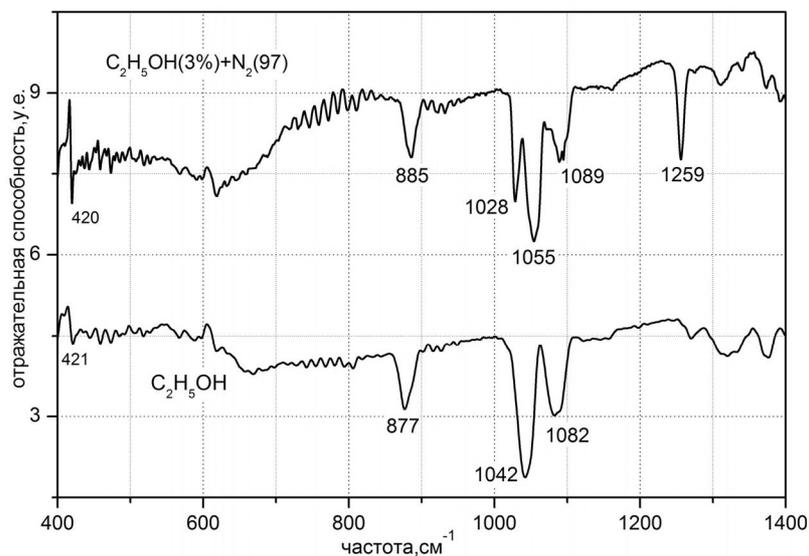


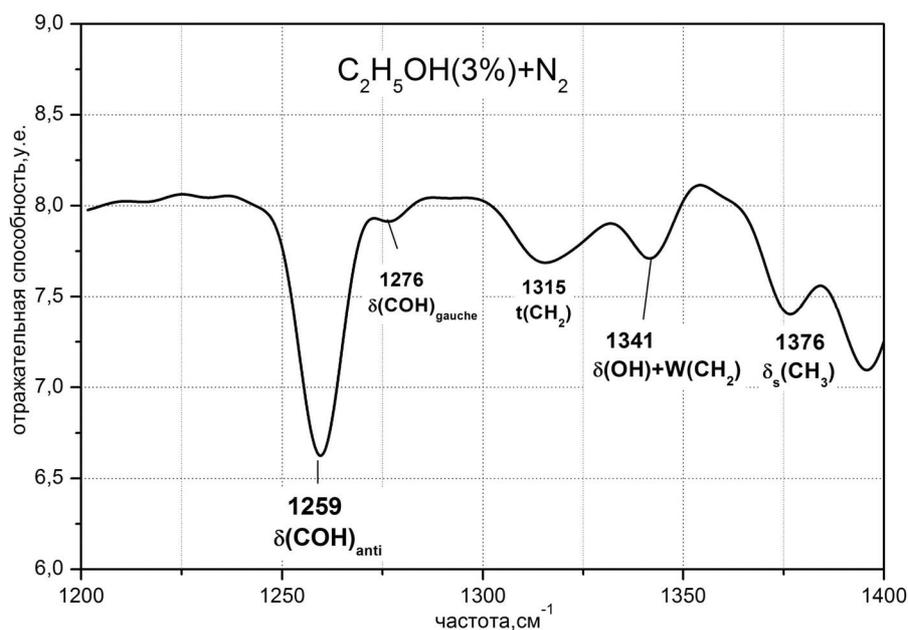
Рис. 11. Сравнение колебательных спектров тонких пленок криоконденсатов чистого этанола и смеси этанол-азот. Интервал частот $400\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$. Верхняя кривая – смесь 3% этанола и 97% азота, температура конденсации $T = 12 \text{ К}$, толщина образца $d = 10 \text{ мкм}$, нижняя кривая – чистый этанол, температура конденсации $T = 12 \text{ К}$, толщина образца $d = 1 \text{ мкм}$

Как уже отмечалось выше, одним из наиболее ярких отличий рассматриваемых спектров является полоса поглощения на частоте 1259 см^{-1} . В соответствии с [17], она характеризует деформационное колебание $d(\text{C}-\text{O})$. Как видно, эта полоса полностью отсутствует в спектре криоконденсата чистого этанола. С учетом склонности молекул этанола к циклическости в формировании агрегатов, эта полоса должна исчезнуть для агрегатов с размером более димеров, так как в ходе образования циклических агрегатов колебательная степень свободы $\text{O}-\text{H}$ связи станет невозможной ввиду ее включения в процесс

циклического кластерообразования. Это предположение находит подтверждение в данных, представленных в [17]. Таким образом, данная полоса может быть соотнесена с присутствием мономеров и димеров этанола в матрице азота.

Кроме того, как видно из более детального представления этой полосы (рис. 12), она имеет также две составляющие (anti – 1259 см^{-1} и gauche – 1256 см^{-1}), являющиеся проявлением конформности строения молекулы этанола. Наши экспериментальные данные находятся в прекрасном согласии с рядом исследований других авторов, процитированных выше. Таким образом, наличие

Рис. 12.
Полоса поглощения деформационного $\delta(\text{COH})$ колебания с *anti*(1259) и *gauche*(1276) конформационными проявлениями



и амплитуда поглощения данной полосы должно очень сильно зависеть от концентрации этанола в азоте. Этот анализ будет приведен ниже.

4. Интервал частот 1000–1120 cm^{-1} представлен на рис. 13 системой полос поглощения, относящихся к комбинациям валентных $\nu(\text{CCO})$ колебаний с вращательными колебаниями метиловой $\tau(\text{CH}_3)$ и метиленовой $\tau(\text{CH}_2)$ группы и деформа-

ционными колебаниями $\delta(\text{OH})$ связи. Как видно, для смеси этанола и азота спектр поглощения имеет более сложную структуру, чем у чистого криоконденсата этанола.

Как видно из рис. 13, спектр смеси 3% этанол-азот имеет в рассматриваемом интервале три широких ярко выраженных пика поглощения, а также резкую и узкую полосу поглощения на

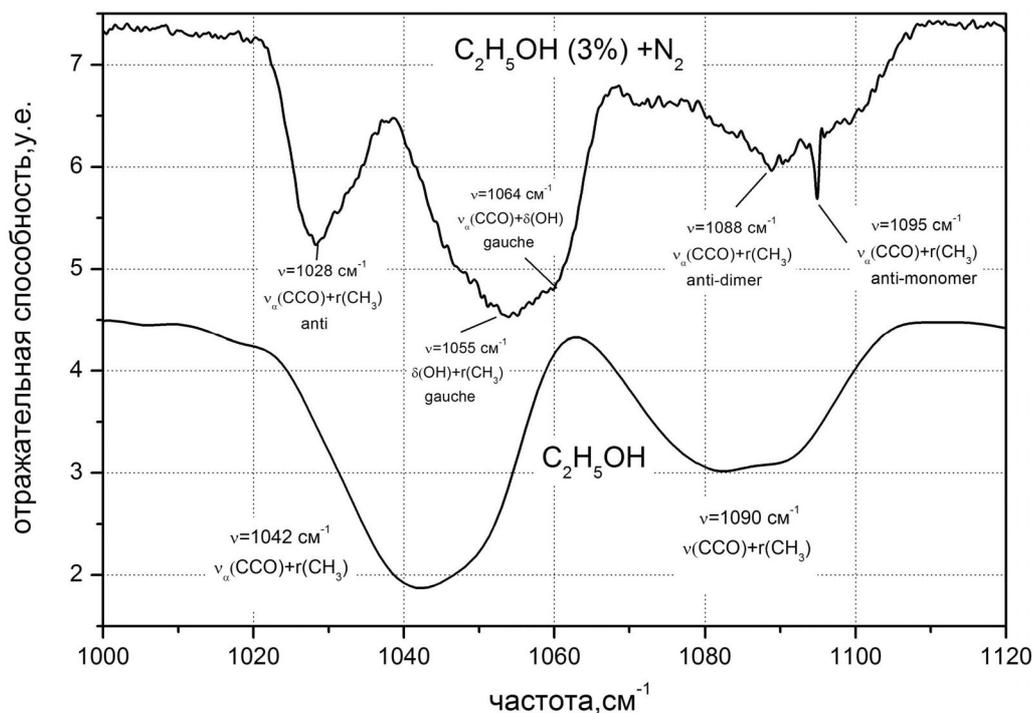


Рис. 13. Спектры поглощения пленки смеси 3% этанол-азот и чистого этанола в интервале частот комбинаций валентных $\nu(\text{CCO})$ колебаний с вращательными колебаниями метиловой $\tau(\text{CH}_3)$ и метиленовой $\tau(\text{CH}_2)$ группы, а также деформационными колебаниями $\delta(\text{OH})$ связи

частоте $\nu = 1095 \text{ см}^{-1}$. Основываясь на анализе, приведенном в работах [12, 14, 17, 18], можно с достаточной уверенностью определить следующим образом природу этих колебаний.

Полоса с максимумом поглощения на $\nu = 1028 \text{ см}^{-1}$ соответствует комбинации валентных колебаний $\nu(\text{C-O})$ с вращательными колебаниями метиловой группы $\tau(\text{CH}_3)$. Для случая чистой пленки этанола эта полоса значительно уширяется с одновременным смещением центра до $\nu = 1028 \text{ см}^{-1}$. И то и другое является следствием взаимодействия молекулы этанола с внутренним полем решетки.

Широкий и ярко выраженный пик с центром на $\nu = 1055 \text{ см}^{-1}$ связан с комбинацией валентных $\nu(\text{C-O})$ колебаний с деформационными колебаниями $\delta(\text{C-OH})$ связи. При этом данные колебания относятся к *gauche*-конформам этанола. Учитывая склонность к циклическому кластерообразованию молекул этанола, становится понятным уменьшение амплитуды этого колебания при росте концентрации этанола в матрице азота и полное исчезновение этой полосы у чистых образцов.

Имеется в виду участие C-OH -связи в формировании циклических кластеров и «затормаживание» этого типа колебания.

Полоса с центром на $\nu = 1090 \text{ см}^{-1}$ относится к комбинации валентных колебаний $\nu(\text{C-O})$ с вращательными колебаниями метиловой группы $\tau(\text{CH}_3)$. Она имеет два характерных пика, относящихся к димерам-*anti* ($\nu = 1090 \text{ см}^{-1}$) и мономерам-*anti* ($\nu = 1095 \text{ см}^{-1}$). Видно, что при данной концентрации доля мономеров этанола в матрице азота является значительной.

Очевидный интерес представляет информация о том, как изменяется кластерный состав этанола, в частности, мономеров в матрице азота при изменении концентрационного соотношения. Эти данные представлены на рис. 14. На нем приведены колебательные спектры этанола при его различных концентрационных соотношениях в матрице азота. Как видно из спектров, по мере роста концентрации этанола в матрице азота наблюдается уменьшение амплитуды поглощения полосы на частоте $\nu = 1095 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует комбинации валентных колебаний $\nu(\text{C-O})$ с вращательными колебаниями метиловой группы $\tau(\text{CH}_3)$ мономеров *anti*-конформов.

Таким образом, изменение амплитуды данного колебания напрямую связано с изменением

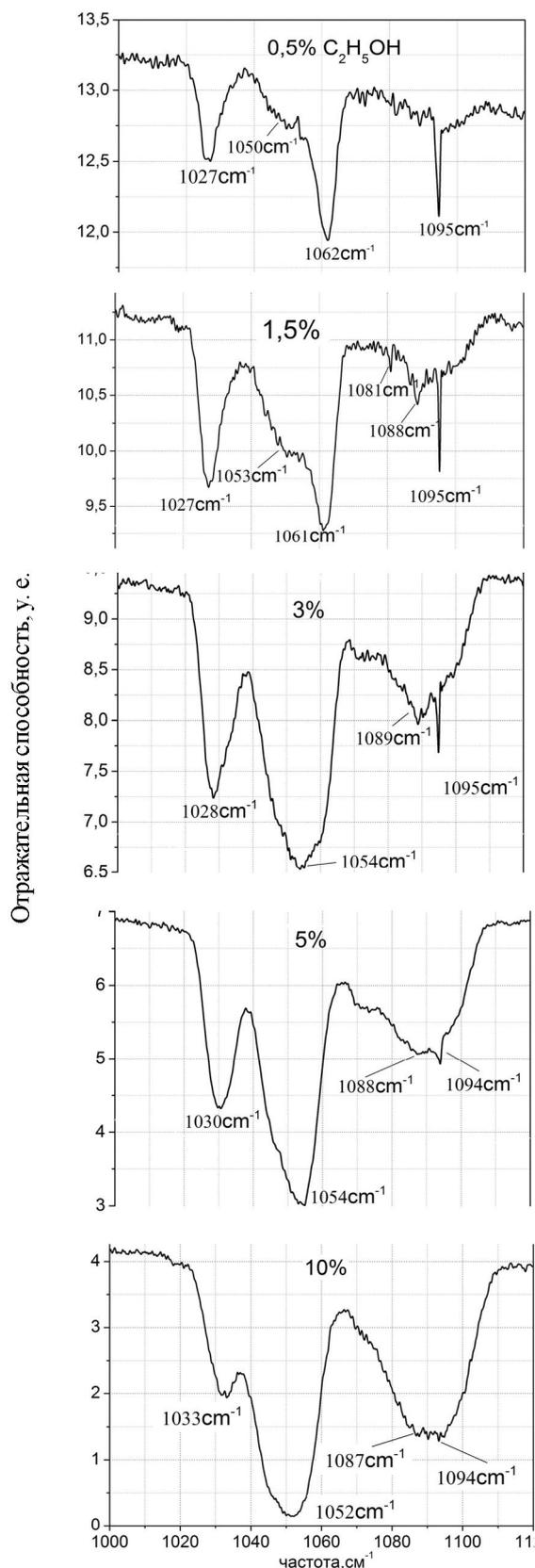


Рис. 14. Колебательные спектры этанола при различных концентрационных соотношениях в матрице азота

концентрации мономеров этанола в матрице азота. Ниже данная информация будет приведена в графическом отображении (рис. 16).

5. Интервал частот 800–1000 см^{-1} . На рис. 15 приведены спектры поглощения пленок криоконденсатов смесей этанол-азот в различных концентрационных соотношениях. Рассмотрен интервал частот, соответствующий валентным колебаниям $\nu(\text{CCO})$, а также модам комбинаций этих колебаний с вращательными колебаниями метиловой группы. Обращает на себя внимание транс-

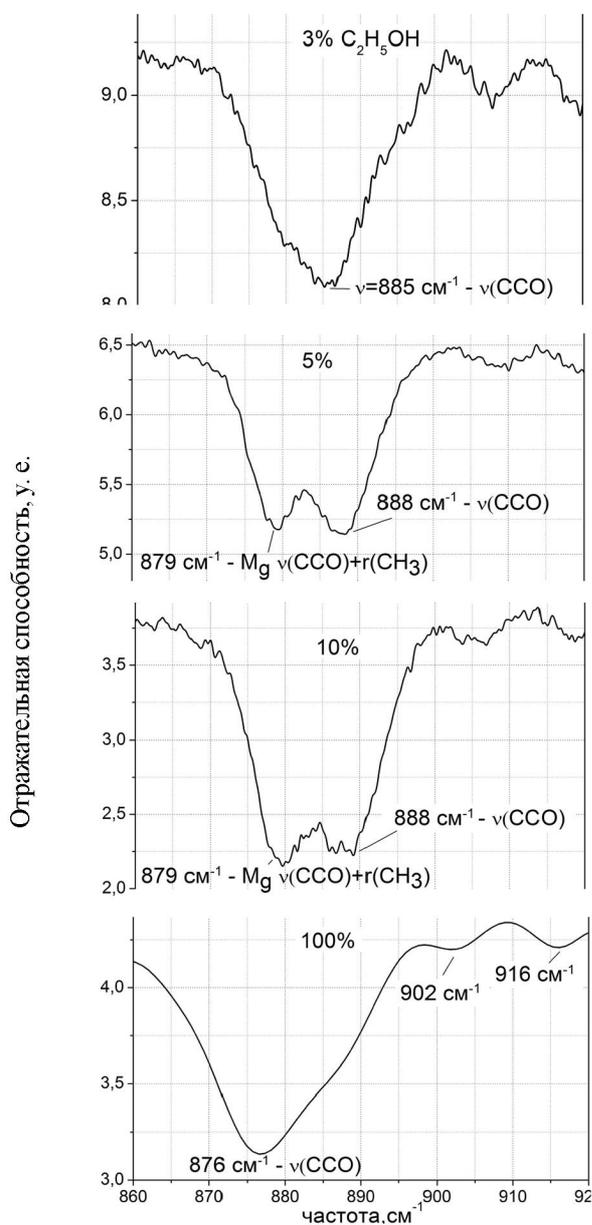


Рис. 15. Спектры поглощения пленок криоконденсатов смесей этанол-азот в различных концентрационных соотношениях в интервале частот валентных колебаний $\nu(\text{CCO})$ и их комбинаций

формация спектра по мере роста концентрации этанола в матрице азота. В измеренном интервале концентраций 0,5–3% пик поглощения представляет собой почти симметричную монополосу с центром на частоте $\nu = 885 \text{ см}^{-1}$. Эта полоса вполне надежно идентифицируется как валентные колебания ССО-связи [14, 15].

Для измеренных концентраций этанола в азоте 5 и 10% наблюдается расщепление полосы с появлением двух выраженных минимумов с одинаковыми для обеих концентраций центральными частотами $\nu = 879 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 888 \text{ см}^{-1}$. Колебание на частоте $\nu = 879 \text{ см}^{-1}$ может быть интерпретировано как комбинация валентного ССО-колебания и вращательного колебания метиловой группы для мономера этанола $M_g \text{ gauche}$ -изоморфа [14].

Не вполне очевидна связь между концентрациями этанола и наблюдаемым при этих концентрациях процессом расщепления валентной ССО-полосы. Можно сделать предположение, основанное на данных, приведенных в [17]. В соответствии с этими данными существующие для мономеров и димеров этанола частоты колебаний связываются в процессе роста концентрации этанола и формирования циклических кластеров. Для агрегатов более чем тримеров остаются только чисто валентные колебания по ССО-связи с тремя модами частот (896, 898 и 900 см^{-1}), которые не разделяются ввиду большой ширины полосы поглощения у чистых образцов этанола.

Смещение центра полосы поглощения в длиноволновую область спектра связано с влиянием внутреннего поля в пленке 100% образца этанола. Тем не менее, остается не понятным, почему при концентрациях от 0,5 до 3% рассматриваемая полоса имеет один минимум (на частоте $\nu = 884 \text{ см}^{-1}$) и не отражает наличия в этих образцах мономеров и димеров.

Можно предположить следующее объяснение данному факту. Согласно [17], близким рассматриваемым нами частотам соответствуют комбинации валентных и вращательных колебаний метиловой группы $\nu(\text{CCO}) + r(\text{CH}_3)$. При этом частоте $\nu = 896 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебания *anti*- мономера (или *trans*-, по принятым в [17] обозначениям). Частота $\nu = 882 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебанию *gauche*-мономера, что вполне соответствует нашим экспериментальным данным (центр полосы расположен на частоте $\nu = 884 \text{ см}^{-1}$).

Полагая, что в образовании циклических полиагрегатов участвуют преимущественно anti-конформеры, становится понятным, что эти колебания мономеров являются связанными в цикл и, таким образом, полоса с центром на $\nu = 884 \text{ см}^{-1}$ принадлежит колебаниям gauche-мономеров.

Увеличение концентрации этанола в азоте до 5–10% приводит к росту количества anti-gauche димеров D_{ig} , с частотами $\nu = 884 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 900 \text{ см}^{-1}$. Первая из них соответствует валентному симметричному колебанию, когда (CCO_a) является акцептором, а вторая частота $\nu = 900 \text{ см}^{-1}$ соответствует донорному типу валентных симметричных колебаний $\nu_s(\text{CCO}_d)$. Дальнейшее увеличение концентрации этанола приводит к резкому уменьшению числа не только мономеров, но и димеров, и двойная полоса поглощения вырождается в одну.

Как отмечалось нами выше, некоторые характеристические колебания молекулы этанола с определенной степенью надежности можно соотносить с присутствием в матрице азота агрегатов различного масштаба. В частности, поло-

са поглощения на частоте $\nu = 3658 \text{ см}^{-1}$ (рис. 6–8) соответствует валентной O-H-связи в мономере и димере этанола. Пик на частоте $\nu = 1259 \text{ см}^{-1}$ (рис. 10–12) относится к деформационному колебанию O-H-связи и также характеризует наличие мономеров и димеров. И наконец, полоса на частоте $\nu = 1095 \text{ см}^{-1}$ соответствует комбинации валентных колебаний $\nu(\text{CCO})$ с вращательными колебаниями метиловой группы $\tau(\text{CH}_3)$, относящейся к мономерам – anti ($\nu = 1095 \text{ см}^{-1}$). Эти три типа колебания могут в целом характеризовать содержание мономеров и димеров в матрице. Для того чтобы иметь возможность проводить сравнения различных спектров при различных концентрациях амплитуды рассматриваемых колебаний, были нормированы по амплитуде C-H-связи метиловой группы на частоте $\nu = 2985 \text{ см}^{-1}$, которая слабо реагирует на изменение концентрации этанола в матрице. Эти данные приведены на рис. 16. Как видно из рисунка, для всех трех зависимостей наблюдается схожее поведение в процессе изменения концентрации этанола в матрице азота. Этот факт может

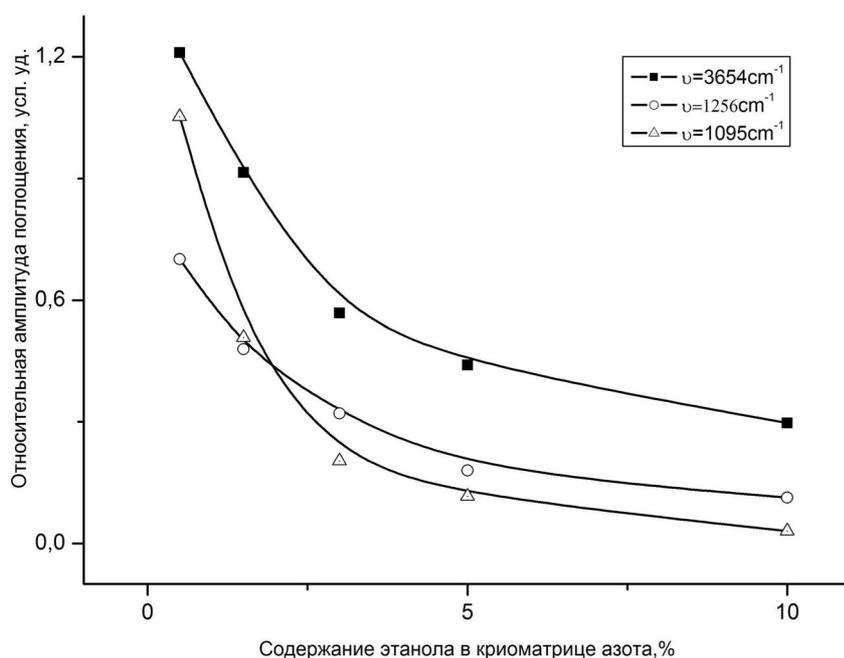


Рис. 16. Зависимость относительной амплитуды поглощения характеристических колебаний молекулы этанола от концентрации этанола в матрице азота. Амплитуды рассматриваемых колебаний нормированы по амплитуде C-H-связи метиловой группы на частоте $\nu = 2985 \text{ см}^{-1}$

служить подтверждением правильности сделанных выводов относительно природы этих колебаний и их поведения.

ВЫВОДЫ

1. Присутствие полосы поглощения на частоте 3658 см^{-1} обусловлено колебанием O-H связи мономеров и димеров этанола. Существование

у этой полосы локальных минимумов на частотах 3645 и 3658 см^{-1} связано с наличием у молекулы этанола двух конформационных состояний, anti (3658 см^{-1}) и gauche (3645 см^{-1}), обусловленных различием положения и, соответственно, энергий атома водорода в O-H связи. Различие в энергиях конформеров составляет 13 см^{-1} ,

что хорошо согласуется с данными других авторов.

2. Анализ структуры полосы поглощения О-Н связи в интервале 3000-3600 см^{-1} указывает на наличие локальных минимумов, соответствующих различным кластерным состояниям молекул этанола в матрице азота. Частоты локальных минимумов в соответствии с [16] соотносятся со следующими агрегатами этанола: m – мономер, d – димер, cycl. d – циклический димер, cycl. trim. – циклический тример, cycl. tetr. – циклический тетрамер, hex – гексомер. Появление широкой полосы в интервале 3250–3330 см^{-1} может означать наличие в матрице крупных полиагрегатов, в которых молекулы этанола находятся в водородосвязанном состоянии (multimer). Агрегаты размером более димеров являются преимущественно циклическими. Это свойство молекул этанола может оказаться причиной способности этанола образовывать устойчивые полиморфные и полиаморфные, включая стеклообразное состояние.

3. Полоса поглощения на частоте 1259 см^{-1} может быть соотнесена с присутствием мономеров и димеров этанола в матрице азота. Обнаруженные локальные минимумы с частотами на 1259 и 1276 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям д(ОН) anti- и gauche изомеров соответственно. Полоса, соответствующая колебанию anti-изомера этанола (1259 см^{-1}), по мере увеличения концентрации этанола в матрице полностью исчезает, в то время как gauche-изомерное колебание сохраняется и становится более выраженным. Природа данного явления заключается, видимо, в том, что по связи д(ОН)-anti осуществляется межмолекулярное формирование циклических полиагрегатов этанола с последующим затормаживанием данного типа колебаний. Таким образом, можно сделать предположение, что связь д(ОН)-gauche не участвует в кластерообразовании молекул этанола.

4. Обнаружено расщепление полосы валентных ССО колебаний при изменении концентрации этанола в матрице азота (рис. 15). Предполагается, что это связано с тем, что существующие для мономеров и димеров этанола частоты колебаний связываются в процессе формирования циклических кластеров. Для агрегатов более чем тримеров остаются только валентные

колебания по ССО-связи с тремя модами частот (896, 898 и 900 см^{-1}), которые не разделяются ввиду большой ширины полосы поглощения у чистых образцов этанола. Смещение центра полосы поглощения в длинноволновую область спектра связано с влиянием внутреннего поля в пленке 100% образца этанола. Полагая, что в образовании циклических полиагрегатов участвуют преимущественно anti- конформы, становится понятным, что эти колебания мономеров являются связанными в цикл и, таким образом, полоса с центром на $n = 884 \text{ см}^{-1}$ принадлежит колебаниям gauche-мономеров. Увеличение концентрации этанола в азоте до 5–10% приводит к росту числа anti-gauche димеров с частотами $n = 884 \text{ см}^{-1}$ и $n = 900 \text{ см}^{-1}$. Первая из них соответствует валентному симметричному колебанию, когда (ССО_a) является акцептором, а вторая частота $n = 900 \text{ см}^{-1}$ соответствует донорному типу валентных симметричных колебаний $n_s(\text{ССО}_d)$. Дальнейшее увеличение концентрации этанола приводит к резкому уменьшению числа не только мономеров, но и димеров, и двойная полоса поглощения вырождается в одну.

5. Некоторые характеристические колебания молекулы этанола связаны с присутствием в матрице азота мономеров и димеров этанола. Полоса поглощения на частоте $n = 3658 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентной О-Н-связи в мономерах и димерах этанола. Пик на частоте $n = 1259 \text{ см}^{-1}$ относится к деформационному колебанию О-Н-связи и также характеризует наличие мономеров и димеров. Полоса поглощения на частоте $n = 1095 \text{ см}^{-1}$ соответствует комбинации валентных колебаний $n(\text{ССО})$ с вращательными колебаниями метиловой группы $\nu(\text{CH}_3)$, относящейся к мономерам – anti ($n = 1095 \text{ см}^{-1}$). Проведено сравнение данных по зависимости относительных амплитуд поглощения этих колебаний от концентрации этанола в матрице. Амплитуды рассматриваемых колебаний были нормированы по амплитуде СН-связи метиловой группы на частоте $n = 2985 \text{ см}^{-1}$, которая практически не реагирует на изменение концентрации этанола в матрице. Для всех трех зависимостей наблюдается однотипное поведение при изменении концентрации этанола в матрице азота, что может служить подтверждением правильности сделанных выводов относительно природы этих колебаний и их поведения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gibson G.E., Parks G.S., Latimer W.M. // J. Am. Chem. Soc. **42**. 1920. 1542 с.
2. Haida O., Suga H., Seki S. // J. Chem. Thermodyn. **9**. 1977. 1133 с.
3. Ramos M., Viera S., Bermejo F., Davidowski J., Fischer H., Schober H., Gonzales H., Loong C, Price D. // Phys. Rev. **78**. 1997. 82 с.
4. Talon C., Ramos M., Vieira S., Guello G., Bermejo F., Griado A., Senent M., Bennington S., Fischer H., Schober H. // Phys. Rev. B **58**. 1998. 745 с.
5. Talon M., Ramos S. // Vieira, Phys. Rev. B **66**. 012201-1 2002.
6. Aldiyarov A., Aryutkina M., Drobyshev A., Kaikanov M., Kurnosov V. // Low Temp. Phys. V. **35**. 251 (2009).
7. Drobyshev A., Aldiyarov A., Zhumagaliuly D., Kurnosov V., Tokmoldin N. // Low Temp. Phys. **33**. 472 (2007).
8. Drobyshev A., Aldiyarov A., Kurnosov V., Tokmoldin N. // Low Temp. Phys. V. **33**. 355 (2007).
9. Drobyshev A., Abdykalykov K., Aldiyarov A., Kurnosov V., Tokmoldin N. // Low Temp. Phys. V. **33**. 699 (2007).
10. Luck W.A.P., Schrems O. // J. of Molecular Structure. **60**, 333 (1980).
11. Oki M., Iwamura H. // Bull. Chem. Soc. Jpn 950 (1959).
12. Gardner E., Navarez A., Garbalena M., Herndon W. // J. Mol. Struct. **784**, 249 (2006).
13. Howard L. Fang, Robert L. Swofford // Chem. Phys. Lett. **105** (1) (1984).
14. Coussan S., Bouteiller Y., Perchard J.P., Zheng W.Q. // J. Phys. Chem. **102**, 578 (1998).
15. Belhekar A.A., Agashe M.S., Jose C.I. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86(10)**, 1781 (1990).
16. Hu Y.J., Fu H.B., Bernstein E.R. // J. Chem. Phys. **125**, 154305 (2006).
17. Gonzales L., Mo O., Yanez M. // J Chem. Phys. **111**, 3855 (1999).

18. Rozenberg M., Loewenschuss A., Marcus Y. Spectrochimica Acta **Part A** 53 (1997).

Резюме

Конденсация температурасы $T_c = 16,0$ К суытылған металл төс етекте құрылатын этанол-азот қоспасы крио-вакуумдық конденсаттарының жұқа үлдірлерінің тербелмелі спектрлері өлшенді. Криоотырғызу барысындағы газдық фазасының қысымы $P = 10^{-5}$ Торр. Азоттағы этанол концентрациясының өзгеру диапазоны 0,5%-тен 10%-ке дейін. Үлдір қалыңдығының өзгерісі 1,0 мкм-ден 30,0 мкм-ге дейін. Өлшеу спектрлерінің диапазоны 400–4200 cm^{-1} -ді құрайды. Алынған спектрлер негізінде және нәтижелерді басқа авторлардың нәтижелерімен салыстыра отырып, әртүрлі мөлшерлік қатынастағы этанол молекулаларының азот матрицасындағы кластерлік құрамы туралы қорытынды жасалынады. Тербелмелі спектрлеріндегі табылған ерекшеліктер этанол молекулаларының, олардың anti- және gauche изомеризмін ескере отырып, құрылымы жағынан түсіндіріледі.

Summary

Measured the vibration spectra of thin films cryovacuum condensates ethanol-nitrogen, formed on a cooled metal substrate at a temperature of condensation of $T_c = 16.0$ K. The pressure of the gas phase in the process kriocondensation $P = 10^{-5}$ Torr. The range of concentrations of ethanol in nitrogen from 0,5 to 10%. The film thickness ranged from 1.0 to 30.0 microns. Spectral range of measurement was 400–4200 cm^{-1} . Based on the analysis of the spectra and comparing results with those of other authors conclusions about the cluster of ethanol molecules in a matrix of nitrogen at different concentration ratios. The observed features of the vibration spectra are explained from the standpoint of the molecular structure of ethanol, taking into account its anti-and gauche isomerism.

КазНУ им. аль-Фараби,
г. Алматы

Поступила 23.11.10г.