

ИК-спектроскопия этанола в криоматрице азота при различных концентрационных соотношениях

А. Алдияров, М. Арюткина, А. Дробышев, В. Курносков

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

E-mail: Andrei.Drobyshev@kaznu.kz

Статья поступила в редакцию 28 октября 2010 г., после переработки 9 декабря 2010 г.

Проведены ИК-спектрометрические исследования тонких пленок криовакуумных конденсатов смеси этанол–азот, образующихся в процессе соконденсации смеси газов различной концентрации на охлаждаемой металлической подложке. Температура конденсации $T_c = 16$ 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 до 30 мкм. Спектральный диапазон измерений составил $400\text{--}4200\text{ см}^{-1}$. На основании анализа полученных ИК-спектров и сопоставления результатов с данными других авторов сделан вывод о присутствии в матрице азота мономеров и димеров этанола. На это указывает полоса поглощения на частоте 3658 см^{-1} , обусловленная колебаниями 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}). Кроме того, присутствие в матрице димеров и мономеров этанола проявляется в виде полос поглощения на частотах 1259 и 1276 см^{-1} , относящихся к деформационным колебаниям $\delta(\text{COH})$ *anti*- и *gauche*-изомеров соответственно, а также полос, соответствующих комбинации валентных колебаний $\nu(\text{CCO})$ с вращательными колебаниями метиловой группы $\nu(\text{CH}_3)$, относящихся к димерам-*anti* ($\nu = 1090\text{ см}^{-1}$) и мономерам-*anti* ($\nu = 1095\text{ см}^{-1}$). Локальные минимумы в интервале $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ указывают на наличие в матрице циклических димеров, тримеров и тетрамеров, а также гексамеров. Широкая полоса в интервале $3250\text{--}3330\text{ см}^{-1}$ означает наличие в матрице крупных полиагрегатов, в которых молекулы этанола находятся в водородосвязанном состоянии (*multimer*).

Проведено ІК-спектрометричні дослідження тонких плівок криовакуумних конденсатів суміші етанол–азот, що утворюються в процесі соконденсації суміші газів різної концентрації на охолоджуваній металевій підкладці. Температура конденсації $T_c = 16$ К. Тиск газової фази в процесі криоосадження $P = 10^{-5}$ Торр. Діапазон концентрацій етанолу в азоті від 0,5 до 10%. Товщина плівок варіювалася від 1 до 30 мкм. Спектральний діапазон вимірів склав $400\text{--}4200\text{ см}^{-1}$. На підставі аналізу отриманих ІК-спектрів і зіставлення результатів з даними інших авторів зроблено висновок про присутність у матриці азоту мономерів і димерів етанолу. На це вказує смуга поглинання на частоті 3658 см^{-1} , обумовлена коливаннями O–H-зв'язка мономерів і димерів етанолу. Існування у цій смугі локальних мінімумів на частотах 3645 і 3658 см^{-1} пов'язано з наявністю у молекули етанолу двох конформаційних станів: *anti* (3658 см^{-1}) та *gauche* (3645 см^{-1}). Крім того, присутність у матриці димерів і мономерів етанолу проявляється у вигляді смуг поглинання на частотах 1259 і 1276 см^{-1} , що відносяться до деформаційних коливань $\delta(\text{COH})$ *anti*- та *gauche*-ізомерів відповідно, а також смуг, що відповідають комбінації валентних коливань $\nu(\text{CCO})$ з обертовими коливаннями метилової групи $\nu(\text{CH}_3)$, що відносяться до димерів-*anti* ($\nu = 1090\text{ см}^{-1}$) та мономерів-*anti* ($\nu = 1095\text{ см}^{-1}$). Локальні мінімуми в інтервалі $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ вказують на наявність у матриці циклічних димерів, тримерів і тетрамерів, а також гексамерів. Широка смуга в інтервалі $3250\text{--}3330\text{ см}^{-1}$ означає наявність у матриці великих поліагрегатів, у яких молекули етанолу перебувають у воднев'язаному стані (*multimer*).

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

Ключевые слова: полиагрегат, мономер, димер, криоматрица, ИК-спектр, этанол, криокристалл.

Введение

Почти 90 лет конденсированное состояние этанола является объектом разноплановых и масштабных исследований. Начиная с работы Гиббса [1] и по настоящее время коллективы исследователей из различных стран изучают уникальные свойства твердого этанола с использованием акустических, оптических, структурных, калориметрических и других методов. Причиной такого пристального внимания является тот факт, что этанол обладает исключительно интересными полиморфными и полиаморфными свойствами. В диапазоне температур ниже 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 97 К; моноклинный кристалл (MC) — основное устойчивое состояние твердого этанола. Результатом последовательных целенаправленных исследований последних десятилетий стало формирование диаграммы состояния твердого этанола [2–5]. При этом в большинстве работ использовалась методика получения стеклообразного состояния этанола 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.

Ранее нами проведен цикл исследований, посвященный термостимулированным превращениям в криовакуумных конденсатах различных газов, в том числе паров воды и этанола [6–8]. В рамках этих исследований поставлен вопрос о роли процессов кластерообразования в формировании тонких пленок криоконденсатов на охлажденной подложке. Предполагалось, что эти процессы оказывают существенное влияние на формирование структуры ближнего порядка криоконденсатов и, как следствие, на характер их последующих термостимулированных трансформаций. Для этого нами использован 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 применительно к процессам криоконденсации

этанола. В целом эти исследования осуществлены на установке и по методике, использованной в [9], а имеющиеся особенности обсуждены ниже.

Постановка задачи и эксперимент

Задачей проводимых нами исследований является попытка объяснения сложного и зачастую неоднозначного поведения тонких пленок криоконденсатов этанола в процессе термостимулированных превращений с позиций влияния на эти процессы кластерного состава осаждаемых образцов. С этой целью проведены исследования процессов криоосаждения газовой смеси этанол–азот в различных концентрационных соотношениях, а также свойств образующихся криоконденсатов. Объект исследований — 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.

В основе анализа полученных нами спектров для определения кластерного состава этанола в матрице азота лежит сравнение с данными других авторов. Из большого числа подобного рода исследований, как теоретических, так и экспериментальных, выбраны работы, выполненные с использованием двух методов образования кластеров этанола — расширение He или He/Ne сверхзвуковой этанолсодержащей струи [10–12], а также метод соконденсации этанола с азотом в качестве матрицы [13–17]. Таким образом мы пытались учесть тот факт, что содержащиеся в матрице кластеры могут образовываться как в газовой фазе с последующим захватом матрицей, так и в процессе конденсации смеси, скорее всего, в адсорбционном слое. Обобщенные данные этих исследований использованы нами для анализа полученных спектров. На рис. 1 приведены основные типы полиагрегатов этанола, принципы их формирования и спектральные проявления в различных диапазонах спектра.

По сравнению с исследованиями в [9] в данной работе 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

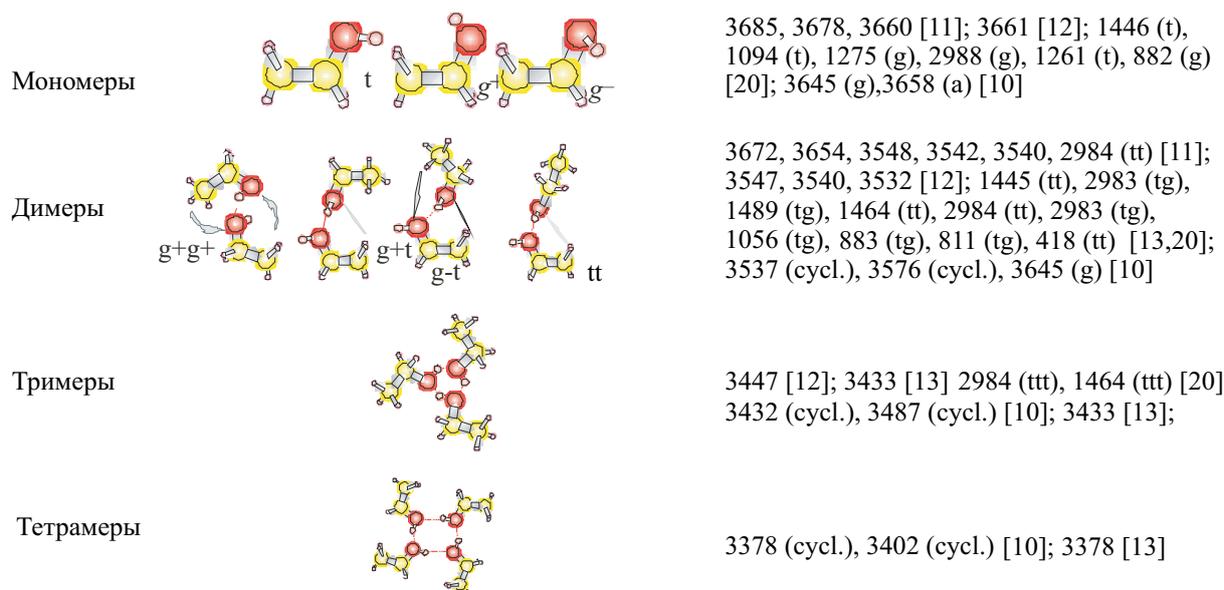


Рис. 1. Основные типы полиагрегатов этанола, принципы их формирования и спектральные проявления в различных диапазонах спектра. Принятые обозначения: *t* — trans, *g* — gauche-конформ; *a* — anti-конформ; cycl. — циклический кластер. Размерность численных значений см^{-1} .

нами применена методика с предварительным приготовлением смеси заданной концентрации и ее напуска в камеру через один натекаль. 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: температура подложки $T = 16 \text{ K}$; давление напуска смеси $P = 10^{-5} \text{ Торр}$; концентрация этанола в азоте от 0,5 до 10%; интервал частот спектра от 4200 до 400 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены колебательные спектры тонких пленок криоконденсатов смеси азот-этанол с различными концентрациями этанола. Интервал частот $4200\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Температура конденсации образцов 12 K . Толщина образцов устанавливалась в соответствии с концентрациями этанола в матрице азота: $d = 5 \text{ мкм}$ при $C = 10\%$; $d = 7,5 \text{ мкм}$ при $C = 5\%$; $d = 10 \text{ мкм}$ при $C = 3\%$; $d = 10 \text{ мкм}$ при $C = 1,5\%$; $d = 12,5 \text{ мкм}$ при $C = 0,5\%$. 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 умножены на постоянную величину. На рисунке приведены следующие обозначения: $\nu(\text{OH})$ — валентные колебания O–H-связи; $\nu(\text{CH})$ — ва-

лентные колебания C–H-связи; $\delta(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$ — деформационные колебания метиловой и метиленовой групп; $\delta + \nu + r(\text{CH})$ — комбинации деформационных, валентных и веерных колебаний; $\nu(\text{CO})$ — валентные колебания C–O-связи. При более подробном обсуждении полученных результатов целесообразно разбить диапазон рассматриваемых частот на интервалы, соответствующие характеристическим колебаниям молекулы этанола.

Интервал $3000\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям O–H-связи в свободном и связанном состоя-

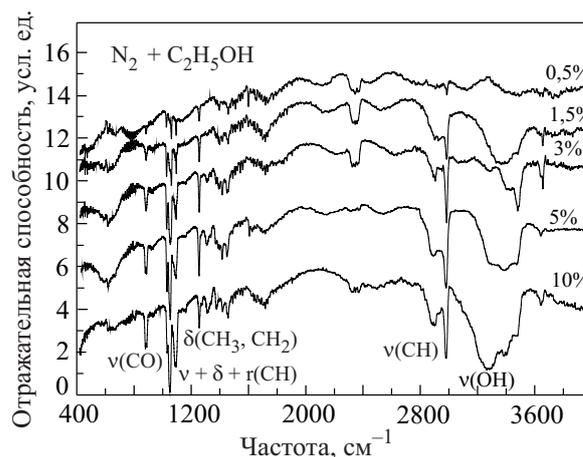


Рис. 2. Колебательные спектры тонких пленок криоконденсатов смеси азот-этанол с различными концентрациями этанола. Температура конденсации $T = 12 \text{ K}$. Толщина образцов в соответствии с концентрациями этанола: $d = 5 \text{ мкм}$ ($C = 10\%$); $d = 7,5 \text{ мкм}$ ($C = 5\%$); $d = 10 \text{ мкм}$ ($C = 3$ и $1,5\%$); $d = 12,5 \text{ мкм}$ ($C = 0,5\%$).

ниях 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 -групп. Интервал 1300–1500 см^{-1} 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 ССО-колебаниям и их комбинациям с вращательными колебаниями метиловой и метиленовой групп. Полоса на 415–420 см^{-1} соответствует деформационному колебанию по ССО-связи.

Представляется целесообразным сравнить полученные данные с ИК-спектрами чистых пленок образцов этанола соответствующей температуры конденсации и толщины. На рис. 3 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 $\mu\text{м}$, толщина пленки смеси азота и этанола 10 $\mu\text{м}$. В соответствии с выбранными диапазонами частот рассмотрим более детально полученные спектры.

1. Интервал частот 3000–3700 см^{-1} соответствует валентной О–Н-связи. Очевидное различие обусловлено значительно меньшей степенью водородосвязанности в агрегатах этанола, находящихся в матрице азота.

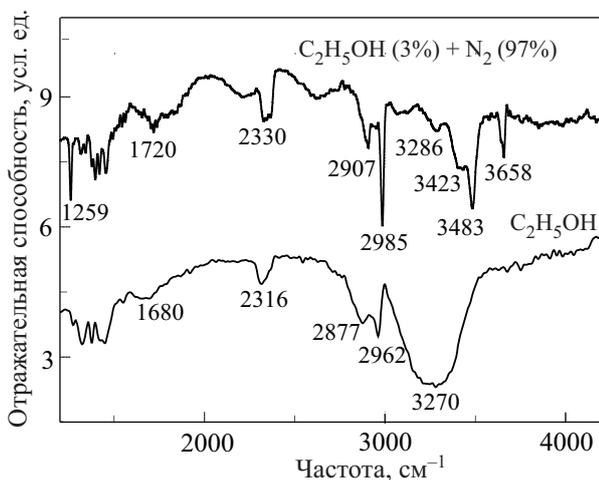


Рис. 3. Сравнение колебательных спектров тонких пленок криоконденсатов чистого этанола и смеси этанол–азот. Верхняя кривая — смесь 3% этанола и 97% азота, температура конденсации $T = 12$ К, толщина образца $d = 10$ $\mu\text{м}$. Нижняя кривая — этанол, температура конденсации $T = 12$ К, толщина образца $d = 1$ $\mu\text{м}$. Указаны частоты, соответствующие максимуму поглощения основных характеристических колебаний.

В соответствии с данными, приведенными на рис. 1, полоса поглощения $\nu = 3658$ см^{-1} может быть интерпретирована как колебания О–Н-связи мономеров и димеров этанола. Ее смещение в длинноволновую область по сравнению с характерными частотами мономеров и димеров, находящихся в газовой фазе [11,12], является, видимо, результатом влияния решетки матрицы азота. Более детальный анализ взаимодействия решетки азота и молекул этанола, а также положения этанола в матрице, хоть и представляет значительный интерес, но не входит в задачу данных исследований.

Интерес представляет более детальное рассмотрение этой полосы (рис. 4). Как видно на рисунке, полоса имеет локальные минимумы на частотах $\nu = 3645$ 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 положений и, соответственно, энергий атома водорода в О–Н-связи [14–16]. На рисунке видно,

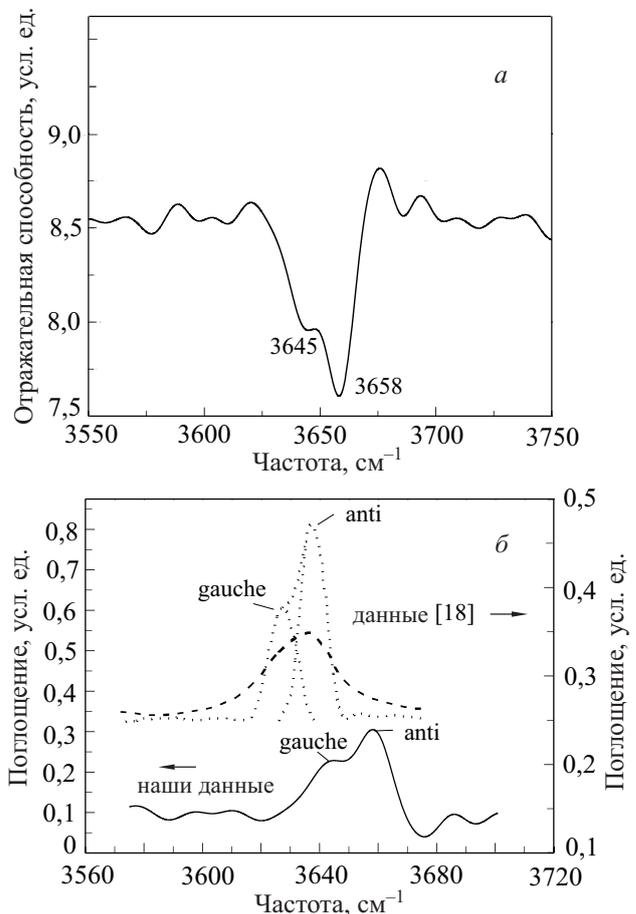


Рис. 4. а — Спектральное проявление конформационных особенностей строения молекулы этанола. Локальные минимумы соответствуют *anti* (3658 см^{-1}) и *gauche* (3645 см^{-1}) изомерам этанола относительно положения атома водорода в О–Н-связи. б — Сравнение с результатами ИК-спектральной деконволюции несимметричного профиля полосы поглощения О–Н-связи [18].

что различие в энергиях конформеров составляет 13 см^{-1} , что хорошо согласуется с данными других авторов [15,17]. Кроме того, несимметричный вид рассматриваемой полосы поглощения совпадает с данными [18] — результатами ИК-спектральной деконволюции несимметричного профиля полосы поглощения О–Н-связи, представленными на рис. 4,б. Незначительное расхождение в частотах — следствие 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. 5) также указывает на наличие локальных минимумов, соответствующих различным кластерным состояниям молекул этанола в матрице азота. Основываясь на расчетах и экспериментальных данных других авторов [13,19], делаем вывод о наличии в матрице азота кластеров этанола различного размера. На рис. 5 указаны частоты локальных минимумов и их интерпретация в соответствии с данными, приведенными в [20]. 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.

Следует отметить, что в цитируемых публикациях агрегаты размером более димеров являются преимущественно циклическими. 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.

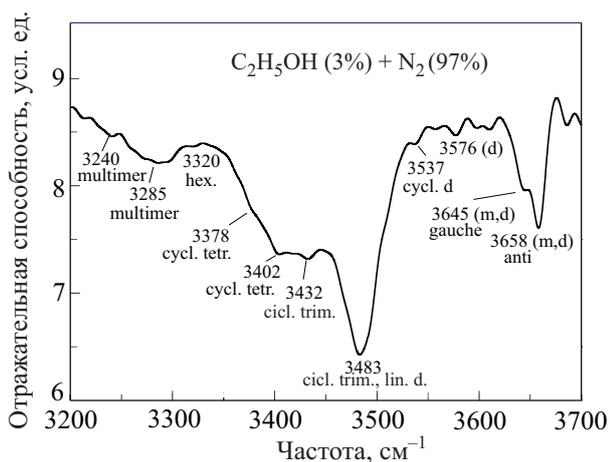


Рис. 5. Особенности полосы поглощения О–Н-связи этанола (3%) в криоматрице азота (97%). Обозначения: m — мономер, d — димер, cycl. d — циклический димер, cycl. trim. — циклический тример, cycl. tetr. — циклический тетрамер, hex. — гексамер.

2. Интервал $2800\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ включает валентные колебания СН-связи метиловой и метиленовой групп этанола. На рис. 6 приведены колебательные спектры пленок чистого этанола (а) и 3% смеси этанола и азота (б) в этом интервале частот. Очевидное отличие — наличие более тонкой структуры спектра, относящегося к матрично изолированному состоянию этанола. Ярko 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 [20].

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 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 рис. 6,а приведен спектр поглощения в диапазоне валентных СН-колебаний криоконденсата чистого этанола. По сравнению с рис. 6,б наблюдается значительное

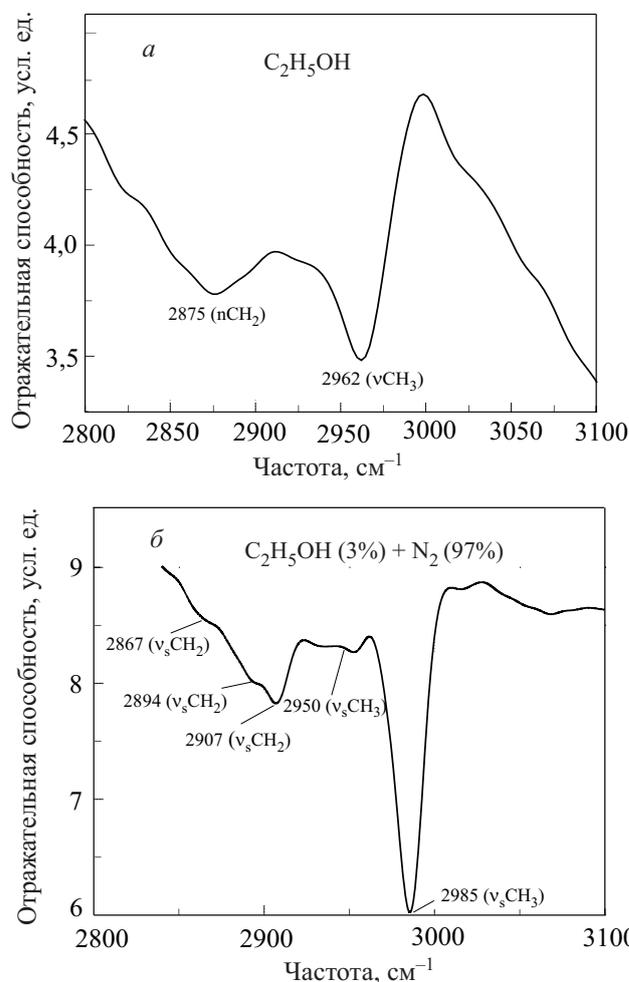


Рис. 6. Колебательные спектры пленок чистого этанола (а) и смеси этанола (3%) и азота (97%) (б) в интервале частот валентных колебаний СН-связи этанола.

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 рис. 6,б. Это смещение составляет $\Delta\nu = 23 \text{ см}^{-1}$ для метиловой группы и $\Delta\nu = 32 \text{ см}^{-1}$ для метиленовой. Как уширение полос СН-валентных колебаний, так и их «красное» смещение является проявлением межмолекулярных взаимодействий этанола и появлением среднего и дальнего порядков структуры криоконденсатов.

3. Интервал 1200–1500 см^{-1} включает в себя частоты различного рода деформационных колебаний. На рис. 7 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 (δ) и веерных (W) колебаний этанола, а также комбинаций этих колебаний.

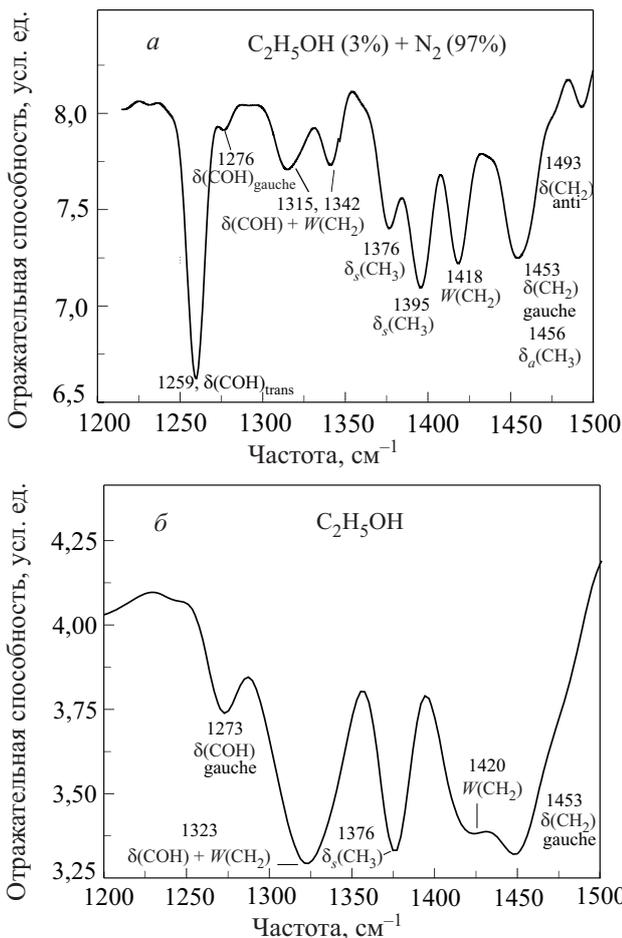


Рис. 7. Характерные частоты колебаний молекул этанола в матрице азота (3% + 97%) (а) и пленке криоконденсата чистого этанола (б).

Как видно, структура спектра смеси 3% этанола с азотом более сложная, нежели спектр чистого криоконденсата. Из девяти характерных пиков верхнего спектра в рассматриваемом интервале частот для чистой пленки остается только пять характерных полос поглощения. Исчезает полоса со средней частотой $\nu = 1493 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует деформационному колебанию метиленовой группы $\delta(\text{CH}_2)$ anti-изомеров. Две разделенные полосы симметричных деформационных колебаний метиловой группы $\delta(\text{CH})_s$ с центрами частот 1376 и 1395 см^{-1} образуют, по-видимому, 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 (СОН) и веерных 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 $\delta(\text{COH})$ anti- и gauche-изомеров с частотами 1259 и 1276 см^{-1} . Полоса, соответствующая колебанию anti-изомера этанола (1259 см^{-1}), полностью исчезает, в то время как gauche-изомерное колебание сохраняется и становится более выраженным. Природа данного явления заключается, видимо, в том, что по связи $\delta(\text{COH})$ -anti осуществляется межмолекулярное формирование циклических полиагрегатов этанола с последующим затормаживанием данного типа колебаний. Можно сделать предположение, что связь $\delta(\text{COH})$ -gauche не участвует в кластерообразовании молекул этанола.

Как уже отмечалось выше, одно из наиболее ярких отличий рассматриваемых спектров — полоса поглощения на частоте 1259 см^{-1} . В соответствии с [20] она характеризует деформационное колебание $\delta(\text{COH})$. Эта полоса полностью отсутствует в спектре криоконденсата чистого этанола. С учетом склонности молекул этанола к цикличности в формировании агрегатов эта полоса должна исчезнуть для агрегатов с размером более димеров, так как в ходе образования циклических агрегатов колебательная степень свободы О–Н-связи станет невозможной ввиду ее включения в процесс циклического кластерообразования. Это предположение находит подтверждение в данных, представленных в [20]. Таким образом, данная полоса может быть соотнесена с присутствием мономеров и димеров этанола в матрице азота. Кроме того, эта полоса имеет также две составляющие (anti — 1259 см^{-1} и gauche — 1276 см^{-1}), являющиеся проявлением конформности строения молекулы этанола.

4. Интервал частот 1000–1120 см^{-1} представлен на рис. 8 системой полос поглощения, относящихся к комбинациям валентных $\nu(\text{CCO})$ колебаний с вращательными колебаниями метиловой $r(\text{CH}_3)$ и метиленовой $r(\text{CH}_2)$ групп и деформационными колебаниями $\delta(\text{OH})$ ОН-связи. Структура спектра поглощения смеси

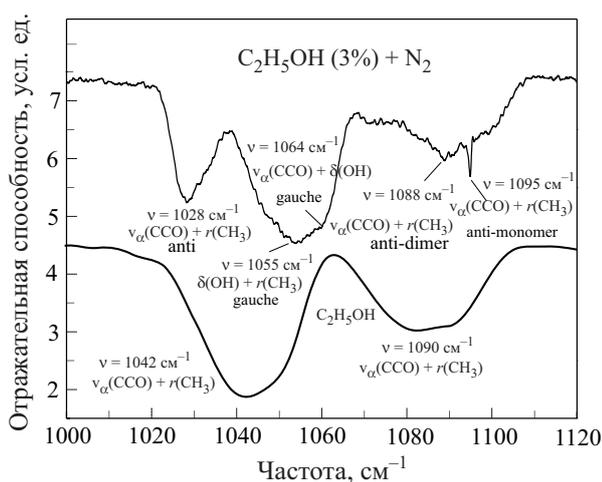


Рис. 8. Спектры поглощения пленки смеси 3% этанол–азот и чистого этанола в интервале частот комбинаций валентных $\nu(\text{CCO})$ колебаний с вращательными колебаниями метиловой $\tau(\text{CH}_3)$ и метиленовой $\tau(\text{CH}_2)$ групп, а также деформационными колебаниями $\delta(\text{OH})$ ОН-связи.

этаноло и азота более сложная, чем чистого криоконденсата этанола. Спектр смеси 3% этанол–азот имеет в рассматриваемом интервале три широких ярко выраженных пика поглощения, а также резкую и узкую полосу поглощения на частоте $\nu = 1095 \text{ см}^{-1}$. Основываясь на анализе, приведенном в работах [12,14,17,18], можно с достаточной уверенностью определить природу этих колебаний.

Полоса с максимумом поглощения на $\nu = 1028 \text{ см}^{-1}$ соответствует комбинации валентных колебаний $\nu(\text{CCO})$ 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 $\nu(\text{CCO})$ колебаний с деформационными колебаниями $\delta(\text{OH})$ ОН-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 ОН-связи в формировании циклических кластеров и «затормаживание» этого типа колебания.

Полоса с центром на $\nu = 1090 \text{ см}^{-1}$ относится к комбинации валентных колебаний $\nu(\text{CCO})$ 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,

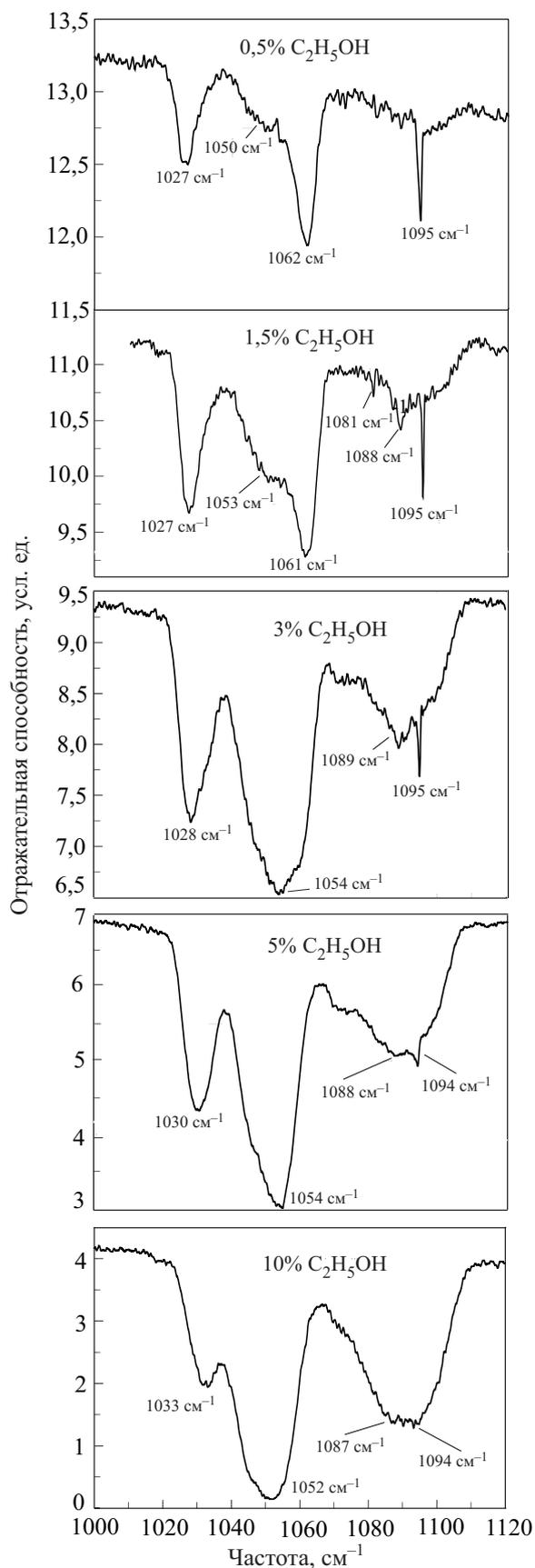


Рис. 9. Колебательные спектры этанола в азоте при различных концентрациях.

что при данной концентрации доля мономеров этанола в матрице азота значительная.

Интерес представляет информация о том, как изменяется кластерный состав этанола, в частности мономеров, в матрице азота при изменении концентрационного соотношения. На рис. 9 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 $\nu(\text{CCO})$ с вращательными колебаниями метиловой группы $\nu(\text{CH}_3)$ мономеров anti-конформов. Таким образом, изменение амплитуды данного колебания напрямую связано с изменением концентрации мономеров этанола в матрице азота. Ниже данная информация приведена в графическом отображении (рис. 11).

5. Интервал частот $800\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$. На рис. 10 представлены 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 трансформация спектра по мере роста концентрации этанола в матрице азота. В измеренном интервале концентраций $0,5\text{--}3\%$ 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 [17,18].

Для измеренных концентраций этанола в азоте 5 и 10% наблюдается расщепление полосы с появлением двух выраженных минимумов с одинаковыми для обеих концентраций центральными частотами $\nu = 879$ и 888 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 gauche-изоморфа [17].

Не вполне очевидна связь между концентрациями этанола и наблюдаемым при этих концентрациях процессом расщепления валентной ССО-полосы. Можно сделать предположение, основанное на данных [20]. 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 длинноволновую область спектра связано с влиянием внутренне-

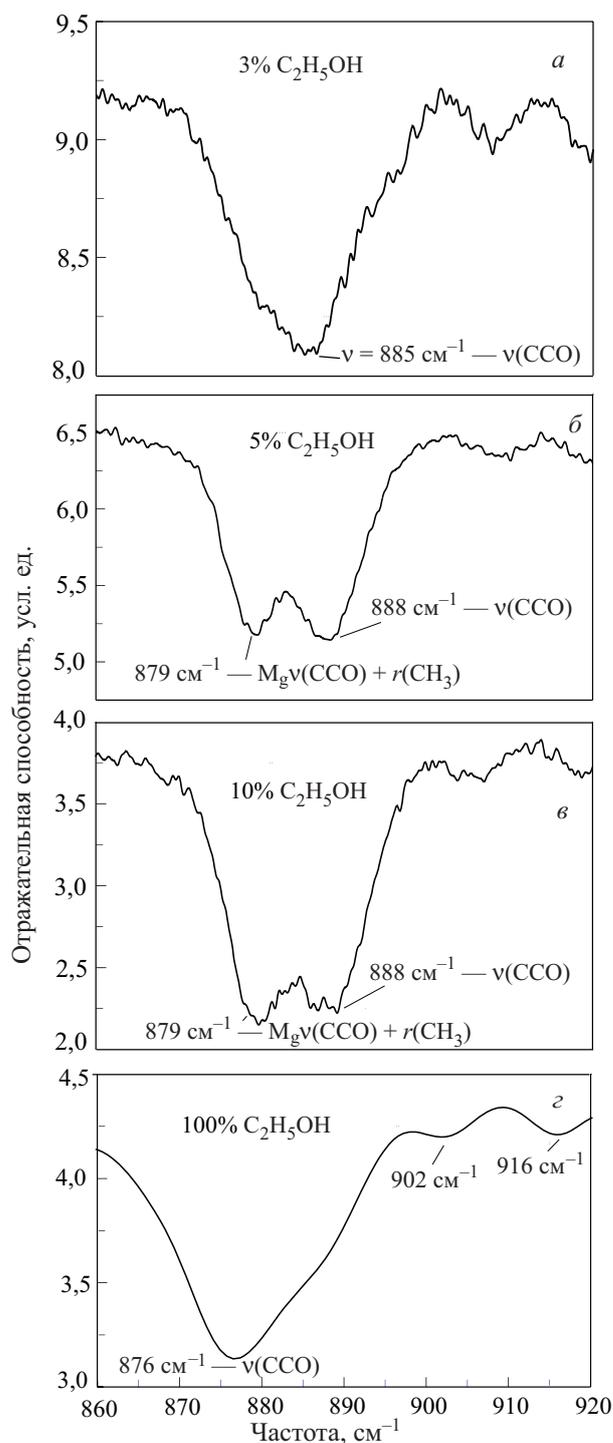


Рис. 10. Спектры поглощения пленок криоконденсатов смесей этанол–азот в различных концентрационных соотношениях в интервале частот валентных колебаний $\nu(\text{CCO})$ и их комбинаций.

го поля в пленке 100% образца этанола. Тем не менее остается непонятным, 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. Со-

гласно [20], близким рассматриваемым нами частотам соответствуют комбинации валентных и вращательных колебаний метиловой группы $\nu(\text{CCO}) + \tau(\text{CH}_3)$. При этом частоте $\nu = 896 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебания anti-мономера (или trans-, по принятым в [20] обозначениям). Частота $\nu = 882 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебанию gauche-мономера, что вполне согласуется с полученными нами экспериментальными данными (центр полосы расположен на частоте $\nu = 884 \text{ см}^{-1}$).

Полагая, что в образовании циклических полиагрегатов участвуют преимущественно anti-конформы, становится понятным, что эти колебания мономеров связаны в цикл и, таким образом, полоса с центром $\nu = 884 \text{ см}^{-1}$ принадлежит колебаниям gauche-мономеров. Увеличение концентрации этанола в азоте до 5–10% приводит к росту количества anti-gauche димеров D_{fg} с частотами $\nu = 884$ и 900 см^{-1} . Первая из них соответствует валентному симметричному колебанию, когда $\nu_s(\text{CCO}_d)$ является акцептором, а 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 выше, некоторые характеристические колебания молекулы этанола с большой степенью надежности можно соотнести с присутствием в матрице азота агрегатов различного масштаба. В частности, полоса поглощения на частоте $\nu = 3658 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, 4) со-

ответствует валентной O–H-связи в мономерах и димерах этанола. Пик на частоте $\nu = 1259 \text{ см}^{-1}$ (рис. 7, 8) 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 в целом могут характеризовать содержание мономеров и димеров в матрице. Для того, чтобы проводить сравнения различных спектров при различных концентрациях, амплитуды рассматриваемых колебаний 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. 11. Для всех трех зависимостей наблюдается схожее поведение в процессе изменения концентрации этанола в матрице азота. Этот факт может служить подтверждением правильности сделанных выводов относительно природы этих колебаний и их поведения.

Выводы

1. На основании анализа полученных ИК-спектров сделан вывод о присутствии в матрице азота мономеров и димеров этанола. На это указывают:

а) полоса поглощения на частоте 3658 см^{-1} , обусловленная колебаниями 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});

б) две полосы поглощения на частотах 1259 и 1276 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям $\delta(\text{COH})$ anti- и gauche-изомеров соответственно;

в) две полосы, соответствующие комбинации валентных колебаний $\nu(\text{CCO})$ с вращательными колебаниями метиловой группы $\tau(\text{CH}_3)$, относящиеся к димерам-anti ($\nu = 1090 \text{ см}^{-1}$) и мономерам-anti ($\nu = 1095 \text{ см}^{-1}$).

2. Локальные минимумы в интервале $3000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ указывают на наличие в матрице следующих агрегатов этанола: мономер, димер, циклический димер, циклический тример, циклический тетрамер, гексомер. Широкая полоса в интервале $3250\text{--}3330 \text{ см}^{-1}$ означает наличие в матрице крупных полиагрегатов, в которых молекулы этанола находятся в водородосвязанном состоянии (multimer).

3. Локальные минимумы с частотами 1259 и 1276 см^{-1} — деформационные колебания $\delta(\text{COH})$ 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. Это объяс-

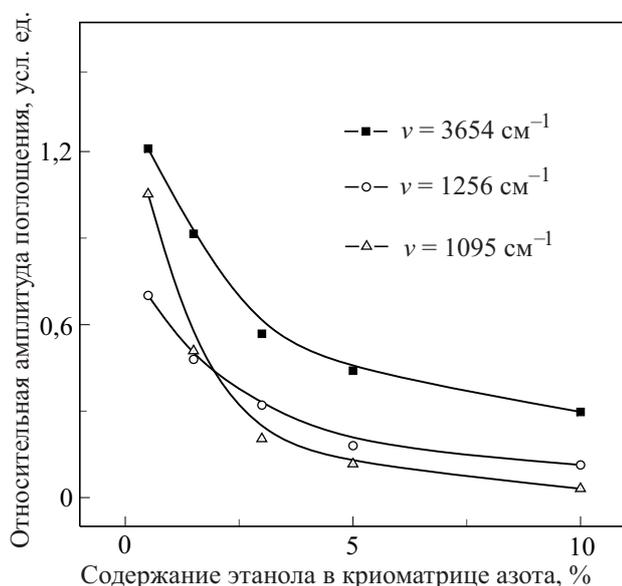


Рис. 11. Зависимость относительной амплитуды поглощения характеристических колебаний молекулы этанола от концентрации этанола в матрице азота. Амплитуды рассматриваемых колебаний нормированы по амплитуде C–H-связи метиловой группы на частоте $\nu = 2985 \text{ см}^{-1}$.

няется тем, что по связи $\delta(\text{COH})$ -anti осуществляется межмолекулярное формирование циклических полиагрегатов этанола с последующим затормаживанием данного типа колебаний. Таким образом, можно сделать предположение, что связь $\delta(\text{COH})$ -gauche не участвует в кластерообразовании молекул этанола.

4. Расщепление полосы валентных ССО-колебаний при изменении концентрации этанола в матрице азота (рис. 11) связано с тем, что существующие для мономеров и димеров этанола колебания соответствующих частот 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. Увеличение концентрации этанола в азоте до $5\text{--}10\%$ приводит к росту числа anti-gauche димеров с частотами $\nu = 884$ и 900 см^{-1} . Первая из них соответствует валентному симметричному колебанию (ССO_a)-акцептора, а $\nu = 900 \text{ см}^{-1}$ — донорному типу валентных симметричных колебаний $\nu_s(\text{ССO}_d)$. Дальнейшее увеличение концентрации этанола приводит к резкому уменьшению числа не только мономеров, но и димеров, и двойная полоса поглощения вырождается в одну.

- G.E. Gibson, G.S. Parks, and W.M. Latimer, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1542 (1920).
- O. Haida, H. Suga, and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 1133 (1977).
- M. Ramos, S. Viera, F. Bermejo, J. Davidowski, H. Fischer, H. Schober, H. Gonzales, C Loong, and D. Price, *Phys. Rev.* **78**, 82 (1997).
- C. Talon, M. Ramos, S. Viera, G. Guello, F. Bermejo, A. Griado, M. Senent, S. Bennington, H. Fischer, and H. Schober, *Phys. Rev.* **B58**, 745 (1998).
- C. Talon, M. Ramos, and S. Vieira, *Phys. Rev.* **B66**, 012201 (2002).
- A. Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev, and M. Kurnosov, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 333 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 251 (2009)].
- Дробышев, А. Алдияров, Д. Жумагалиулы, В. Курносов, Н. Токмолдин, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 627 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 472 (2007)].
- А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Жумагалиулы, В. Курносов, Н. Токмолдин, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 479 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 355 (2007)].
- А. Дробышев, К. Абдыкалыков, А. Алдияров, В. Курносов, Н. Токмолдин, Д. Жумагалиулы, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 916 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 699 (2007)].
- R. Larsen, Ph. Zielke, and M. Suhm, *J. Chem. Phys.* **126**, 194307 (2007).
- T. Wasserman and M. Suhm, *J. Chem. Phys.* **A114**, 8223 (2010).
- P. Zielke and M. Suhm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2826 (2006).
- W.A.P. Luck and O. Schrems, *J. Mol. Struct.* **60**, 333 (1980).
- M. Oki and H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **32**, 950 (1959).
- E. Gardner, A. Navarez, M. Garbalena, and W. Herndon, *J. Mol. Struct.* **784**, 249 (2006).
- Howard L. Fang and Robert L. Swofford, *Chem. Phys. Lett.* **105** (1), 5 (1984).
- S. Coussan, Y. Bouteiller, J.P. Perchard, and W.Q. Zheng, *J. Phys. Chem.* **102**, 578 (1998).
- A.A. Belhekar, M.S. Agashe, and C.I. Jose, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**(10), 1781 (1990).
- Y.J. Hu, H.B. Fu, and E.R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **125**, 154305 (2006).
- L. Gonzales, O. Mo, and M. Yanez, *J. Chem. Phys.* **111**, 3855 (1999).
- M. Rozenberg, A. Loewenschuss, and Y. Marcus, *Spectrochimica Acta* **A53**, 1969 (1997).

Infrared spectroscopy of ethanol in cryomatrix of nitrogen in different concentration ratios

A. Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev, and V. Kurnosov

Infrared spectroscopy researches of thin films of cryovacuum condensates of ethanol–nitrogen mixture formed in the process of co-condensation of different gases mixture of different concentration on a cooling metal substrate were carried out. Temperature of condensation was $T_c = 16 \text{ K}$. Pressure of gas phase in the process of cryoprecipitation was $P = 10^{-5} \text{ Torr}$. The ethanol concentration in nitrogen was varied from 0,5 to 10%. The thickness of films was varied from 1 to 30 μm . The spectral range of measurements was between 400 and 4200 cm^{-1} . The analysis of the infrared spectra taken and the comparison with the results of other authors made it possible to suggest the existence of monomers and dimers of ethanol in the matrix of nitrogen. This is evidenced by the absorption band at a frequency of 3658 cm^{-1} conditioned by the O–H oscillation bond of monomers and dimers of ethanol. The existence of local minima at frequencies of 3645 and 3658 cm^{-1} in this band is connected with the presence of two conformational conditions of ethanol molecule — anti (3658 cm^{-1}) and gauche (3645 cm^{-1}). In addition, the presence of dimers and monomers of ethanol in the matrix results in the appearance of absorption bands of frequencies 1259 and 1276 cm^{-1} , which are responsible for by the deformation oscillations of $\delta(\text{COH})$ anti- and gauche isomers, and also in bands related to the combination of valence vibrations $\nu(\text{CCO})$ and rotatory ones of methyl group $\nu(\text{CH}_3)$, caused by dimers-anti ($\nu = 1090 \text{ cm}^{-1}$) and monomers-

anti ($\nu = 1095 \text{ cm}^{-1}$). The local minima in the interval $3000\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ also shows the presence of cyclic dimers, trimers, tetramers and hexamers in the matrix. The broad band in the interval $3250\text{--}3330 \text{ cm}^{-1}$ means that there are large polyaggregates in the matrix, in which molecules of ethanol are in the hydrogen-bond condition (multimer).

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

Keywords: polyaggregate, monomer, dimer, cryomatrix, IR-spectra, ethanol, cryocrystal.