

## Исследование фазовой диаграммы метанола ультразвуковым методом

Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, О. Ф. Ягафаров, В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, С. В. Попова

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 8 октября 2004 г.

Ультразвуковым методом исследована фазовая диаграмма метанола в диапазоне температур 90–290 К и давлений до 1.2 ГПа, при этом определены барические и температурные зависимости скорости распространения продольных ультразвуковых волн и плотности кристаллических и жидких фаз. Обнаружены слабые аномалии в зависимостях скоростей распространения ультразвука в жидкой фазе метанола и соответствующее им аномальное дополнительное уплотнение жидкости в диапазоне температур 230–250 К и давлений 0.2–0.6 ГПа, что, вероятно, связано со структурными изменениями в жидкой фазе.

PACS: 62.20.Dc, 62.50.+p, 64.70.Kb

1. Метанол относится к достаточно простым модельным объектам и может служить для исследования природы межмолекулярных взаимодействий в системах с водородными связями. В отличие от льда и воды, которые при нормальных условиях являются веществами с сильными тетраэдрически упорядоченными водородными связями, метанол, как и этанол, считается “классическим” объектом с умеренным по силе водородным взаимодействием и цепочечной структурой как в кристаллическом, так и в жидком состояниях [1–5]. Спирты исследованы в гораздо меньшей степени, чем вода. Экспериментальные результаты по изучению их фазовых  $p$ – $T$ -диаграмм и физических свойств немногочисленны, и, кроме того, данные по структуре как кристаллических, так и жидких фаз во многих случаях противоречивы [1–6].

Метанол демонстрирует достаточно сложное поведение при изменении давления ( $p$ ) и температуры ( $T$ ). Если ослабление водородных связей в жидком метаноле при нагревании до высоких температур установлено вполне определенно, то относительно влияния давления на силу водородных связей в метаноле существуют различные точки зрения [5, 7–9]. Так, например, в [5] указывается на возрастание с давлением длины линейных цепочек жидкого метанола, связанных водородными связями, однако в [7] установлено, что уменьшение объема происходит за счет изменения расстояния между цепочками, тогда как длина их при этом не меняется. В то же время в [9] сделан вывод, что структура жидкого метанола вообще не цепочечная, а представляет собой трехмерную сетку, и влияние давления на жидкий метанол может состоять в разупорядочении структуры.

При атмосферном давлении с понижением температуры метанол при  $T = 175$  К кристаллизуется в высокотемпературную  $\beta$ -фазу, а при дальнейшем понижении при  $T = 157$  К происходит твердофазное превращение из  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу [10–14]. В области низких температур фазовая диаграмма метанола исследовалась в небольшом диапазоне давлений (до 0.3 ГПа при температурах 77–293 К) методом ДТА – дифференциально термического анализа [15]. В случае сжатия при комнатной температуре метанол кристаллизуется при  $p \approx 3.5$  ГПа, но определение структуры кристаллического метанола при высоком давлении ( $p > 3$  ГПа) неоднозначно [1, 13, 16]. При высокой скорости нагружения жидкий метанол может находиться в “передавленном” состоянии (то есть будучи жидким ниже температуры плавления) и может стекловаться при давлениях 5–10 ГПа [1, 16, 18]. По видимому, процессу стеклования жидкого метанола способствуют относительно сильные водородные связи, а также существенное различие структур жидкой и твердой фаз метанола.

Физические свойства метанола, в том числе и его упругие характеристики, представляют не только фундаментальный интерес, но и необычайно важны для экспериментальной физики высоких давлений, поскольку как чистый метанол, так и смесь метанол–этанол в соотношении 4:1 часто используется как среда, передающая давление сохраняющая гидростатичность вплоть до  $p \sim 10$  ГПа [19]. Упругие свойства метилового спирта под давлением ранее были исследованы лишь при комнатной температуре методом стимулированного бриллюэновского рассеяния в алмазных наковальнях до 6.8 ГПа [20]. Исследований упругих свойств кристалличес-

ких фаз метанола, насколько нам известно, не проводилось.

Цель настоящей работы состояла: 1) в исследовании упругих свойств метанола при низких температурах и высоких давлениях с помощью ультразвуковой методики в сочетании с прямым измерением объема; 2) в построении на основе этих измерений фазовой диаграммы метанола.

2. Измерения проводились с помощью низкотемпературного ультразвукового пьезометра при давлениях до 1.2 ГПа в температурном интервале 90–290 К по методике, описанной в [21]. Исследуемое вещество после предварительной очистки и осушения помещали в капсулу, представляющую собой тонкостенный тефлоновый стаканчик с медной крышечкой. Прямое измерение времени пробега продольной ультразвуковой волны (с точностью 0.001 мкс) производилось на оригинальной установке Акустомер-1, разработанной в ИФВД РАН на базе аппаратуры фирмы МАТЕК. В качестве пьезодатчиков использовались кварцевые пластины с несущей частотой 5 МГц. В ходе экспериментов измерялось также и изменение пути пробега ультразвукового сигнала с точностью 0.01 мм с помощью индикаторов смещения часового типа. Значения плотности образца под давлением определялись по изменению длины.

Было проведено две серии экспериментов, в которых определялись: 1) зависимости от давления времени пробега продольной ультразвуковой волны и длины образца при постоянной температуре и 2) зависимости этих же характеристик от температуры при естественном отогреве камеры высокого давления при постоянном давлении (скорость отогрева составляла 1 К/мин). В результате были получены барические и температурные зависимости скорости продольных ультразвуковых волн  $v_l(p, T)$  в диапазоне давлений от атмосферного до 1.2 ГПа и температур от 90 до 290 К. Аномалии в изменении указанных характеристик локализовались как точки плавления или фазового перехода  $\beta$ – $\alpha$  в кристаллическом метаноле. Одним из преимуществ ультразвукового метода является возможность наблюдать фазовые превращения, сопровождающиеся малыми скачками объема, и контролировать измеряемые параметры практически непрерывно, при этом достаточно точно определяя температуру и давление фазовых переходов. Всего было проведено более 30 экспериментов, что позволило заметно уменьшить статистическую погрешность.

На рис.1 представлены изотермические зависимости скорости продольной ультразвуковой волны  $v_l$ , плотности метанола  $\rho$  и модуля продольной уп-

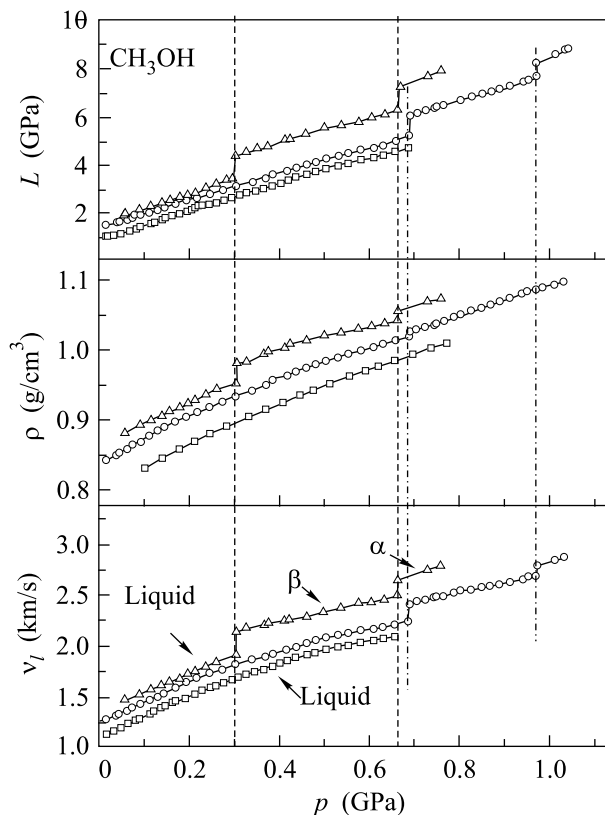


Рис.1. Типичные экспериментальные зависимости скорости продольной ультразвуковой волны  $v_l$ , плотности  $\rho$  и модуля продольной упругости  $L$  при сжатии метанола при различных температурах: 204 К –  $\Delta$ ; 228 К –  $\circ$ ; 293 К –  $\square$ . Вертикальные пунктиры соответствуют кристаллизации жидкости в  $\beta$ -фазу и фазовому переходу  $\beta$ – $\alpha$  при  $T = 204$  К. Более короткими штрихпунктирами отмечены те же фазовые переходы при  $T = 228$  К

ругости  $L = \rho v_l^2$  кристаллической и жидкой фаз от давления, полученные при сжатии первоначально жидкого метанола. Отсутствие прямых измерений структуры в данной работе восполнялось данными известных структурных и рамановских исследований [1, 13, 15, 16]. В сопоставлении с измерениями времени пробега ультразвукового сигнала и плотности в наших экспериментах это позволило достаточно достоверно идентифицировать наблюдаемые фазовые превращения.

Для жидкой фазы модуль сдвига равен нулю,  $G = 0$ , и модуль продольной упругости совпадает с модулем объемной упругости,  $L = B$ , в соответствии с хорошо известным уравнением для скорости продольных звуковых волн в изотропных средах  $\rho v_l^2 = B + (4/3)G$ . На рис.1 вертикальными пунктирными линиями отмечены значения давлений, соответствующие кристаллизации жидкости в  $\beta$ -фазу и фа-

зовому переходу  $\beta$ - $\alpha$  при температуре 204 К. Кристаллизация жидкой фазы при  $T = 204$  К происходит со скачком плотности  $\approx 0.030$  г/см<sup>3</sup> ( $\approx 3.2\%$ ), изменением скорости продольных ультразвуковых волн на  $\approx 0.240$  км/с ( $\approx 12.6\%$ ) и увеличением модуля продольной упругости на  $\approx 0.9$  ГПа ( $\approx 26\%$ ). При повышении температуры (рис.1, кривые для  $T = 235$  К) точки обоих фазовых переходов естественным образом смещаются в сторону больших давлений, а сами фазовые переходы происходят с меньшими скачками измеряемых характеристик, причем скачки плотности (объема) становятся весьма малыми и фазовый переход  $\beta$ - $\alpha$  достоверно детектируется только по скачкам продольной скорости ультразвука и продольного модуля упругости. Отметим, что в  $\alpha$ -фазе все рассматриваемые характеристики растут с давлением быстрее, чем в  $\beta$ -фазе. Так, например, при  $T = 204$  К (рис.1) барические производные модуля продольной упругости  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы оставляют  $\approx 5.4$  и  $\approx 7.5$ , соответственно. Отметим хорошее согласие измеренных нами при комнатной температуре скорости ультразвука, плотности и модуля объемной упругости для жидкого метанола с данными работ [6, 20].

На рис.2 представлены изобарические зависимости тех же параметров, что и на рис.1, полученные при отогреве кристаллического метанола при различных фиксированных давлениях. В качестве примера рассмотрим экспериментальную зависимость  $v_l(T)$  при  $p = 0.35$  ГПа. Слабое изменение скорости продольного ультразвука при  $110 < T < 180$  К, очевидно, соответствует  $\alpha$ -фазе метанола. Далее при повышении температуры от 180 до 185 К аномалии характеристик соответствуют переходу в кристаллическую  $\beta$ -фазу, которая существует в узкой области температур от 185 до 200 К. Следующая аномалия наблюдается при  $200 < T < 213$  К и соответствует, очевидно, плавлению метанола. Следует отметить, что при повышении давления отогрева происходит суммарное уменьшение скачка объема при фазовых переходах  $\alpha$ - $\beta$  и  $\beta$  - жидкость, причем уже при  $p = 0.6$  ГПа плотности  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз метанола очень близки, и зависимость плотности не позволяет выявить фазовый переход. Однако температурная зависимость скорости продольных ультразвуковых волн выявляет фазовый переход  $\alpha$ - $\beta$  и доказывает существование  $\beta$ -фазы при этих давлениях. Фазовое превращение из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу сопровождается довольно резким уменьшением продольного модуля метанола практически при сохранении плотности, что свидетельствует о суммарном уменьшении сил связи в кристаллической решетке  $\beta$ -фазы.

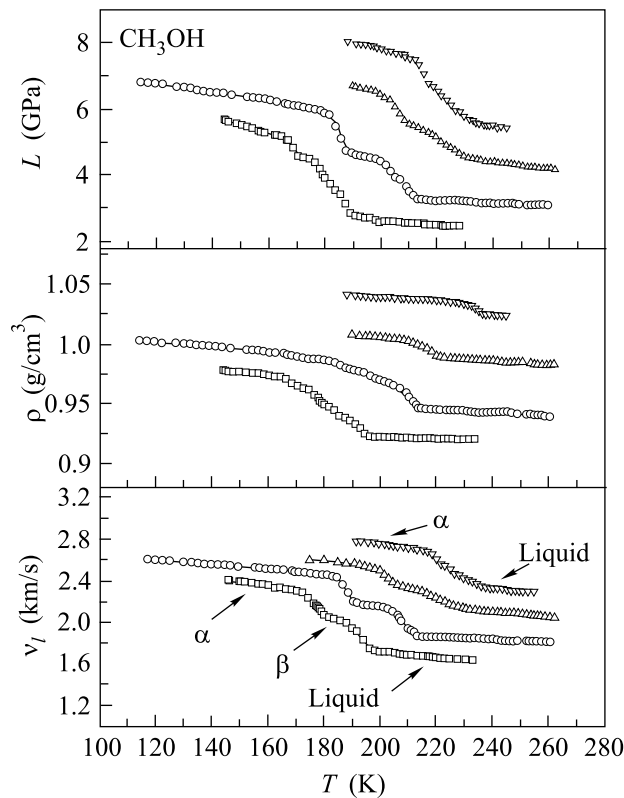


Рис.2. Температурные зависимости скорости продольной ультразвуковой волны  $v_l$ , плотности  $\rho$  и модуля продольной упругости  $L$  метанола при отогреве при различных фиксированных давлениях: 0.22 ГПа – □; 0.35 ГПа – ○; 0.6 ГПа – △; 0.85 ГПа – ▽

**3. Результаты изобарических и изотермических экспериментов позволили расширить и в значительной степени уточнить фазовую  $p$ - $T$ -диаграмму метанола, которая представлена на рис.3 в сравнении с ранее известной диаграммой [22]. Отметим, что полученная экспериментальная фазовая диаграмма метанола хорошо согласуется с результатами работ [1, 15, 17, 19], хотя и значительно более полная. Наши измерения показали, что наблюдается сужение области существования  $\beta$ -фазы метанола с давлением, но фазовый переход  $\alpha$ - $\beta$  и плавление  $\beta$ -фазы могут быть разделены по крайней мере до 1.2 ГПа.**

Следует отметить выполаживание кривой плавления метанола при  $p > 0.75$  ГПа. В соответствии с уравнением Клайперона-Клаузиуса, учитывая, что плотность жидкой фазы ниже плотности соответствующего кристалла вблизи кривой плавления, подобное поведение может быть связано с большой сжимаемостью жидкого метанола или же с дополнительным уплотнением структуры жидкой фазы метанола (при  $p \sim 0.6$ - $0.7$  ГПа вблизи кривой плавления) в

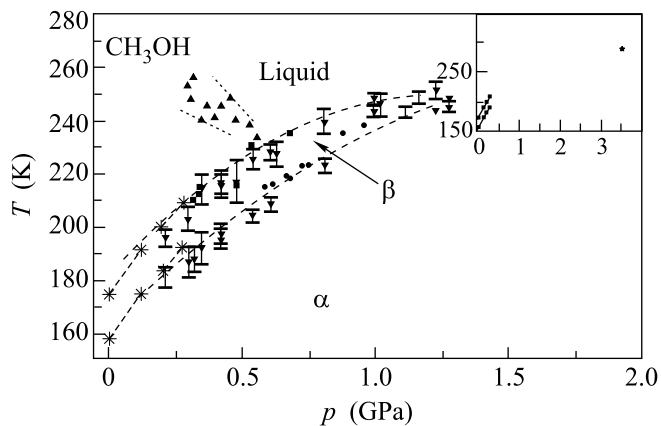


Рис.3. Фазовая диаграмма метанола, построенная по экспериментальным данным: ● – точки перехода из жидкого состояния в  $\beta$ -фазу и фазового перехода  $\beta$ – $\alpha$ , полученные при сжатии метанола; ▼ – точки фазового перехода  $\alpha$ – $\beta$  и плавления метанола, полученные при естественном отогреве; ▲ – точки аномалий в жидком метаноле, которые группируются в области, отмеченной пунктирными линиями. Пунктирные линии соответствуют интерполяциям экспериментальных линий фазовых превращений. Пунктирные линии при низких давлениях связывают точки фазовых превращений (\*), полученные в работе [15]. На вставке показаны точки фазовых переходов в метаноле под давлением, которые соответствуют известной ранее фазовой диаграмме метанола [22]

результате изменения структуры ближнего порядка жидкости.

Действительно, в экспериментах при отогреве метанола в интервале давлений 0.1–0.4 ГПа в жидкой фазе были обнаружены слабые аномалии скорости распространения ультразвука и плотности, которые наблюдались в диапазоне температур 230–250 К. На рис.4 в увеличенном масштабе представлены температурные зависимости плотности и модуля объемной упругости жидкого метанола при  $p = 0.35$  ГПа. Несмотря на малую величину, аномалии имеют устойчивый характер и повторяемость, а их амплитуда превышает погрешность относительных измерений. Точки наблюдавшихся аномалий были нанесены на фазовую диаграмму метанола (рис.3) и легли в достаточно узкой области, которую предположительно можно рассматривать как границу, разделяющую два структурных типа жидкого метанола, с большей и меньшей плотностью упаковки молекул. Заметим, что положение этой условной границы хорошо согласуется с началом выполаживания кривой плавления. Данный вывод носит достаточно предварительный характер и требует дальнейших исследований, хотя

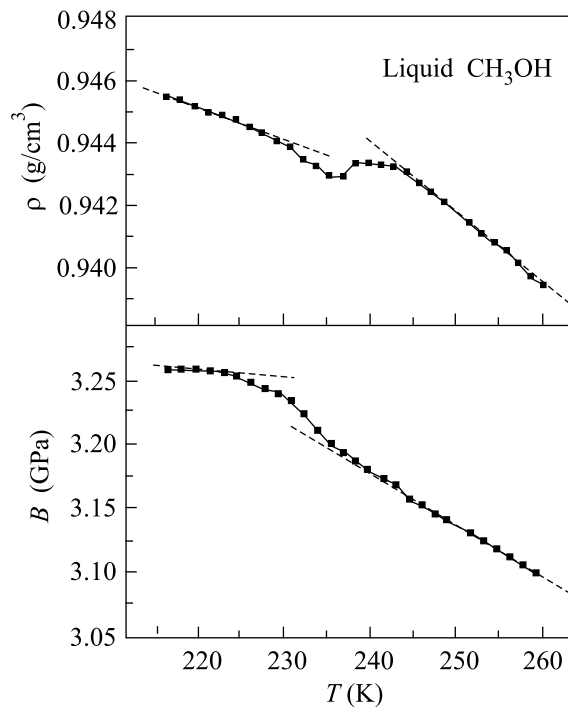


Рис.4. Характерные температурные зависимости плотности и объемного модуля жидкого метанола, измеренные при  $p = 0.35$  ГПа в области аномалии, регулярно наблюдавшейся при отогреве. Штриховые линии являются аппроксимациями соответствующих зависимостей до и после аномалии

факт наличия аномалий в жидком метаноле сам по себе установлен с высокой достоверностью.

4. Таким образом, в настоящей работе исследована фазовая  $p$ – $T$ -диаграмма метанола в достаточно широком диапазоне давлений и температур и изучены упругие свойства кристаллических и жидких фаз ультразвуковым методом.

Интересно сравнить характеристики жидкого метанола и этанола, что сделано на рис.5 для комнатной температуры. Предыдущие исследования плотности и упругих свойств жидкого метанола и этанола под давлением [20] ввиду невысокой экспериментальной точности не позволили выявить разницу в поведении данных веществ при сжатии. Подробные результаты исследования этанола под давлением будут представлены в последующей публикации. Более низкие барические производные продольного модуля упругости фаз метанола по сравнению с этанолом свидетельствуют о смягчении кристаллической решетки, причем смягчение усиливается при  $p > 0.5$  ГПа. Существенно при этом, что плотность метанола нарастает быстрее с давлением и становится больше плотности этанола. Ранее уже отмечалось, что более вы-

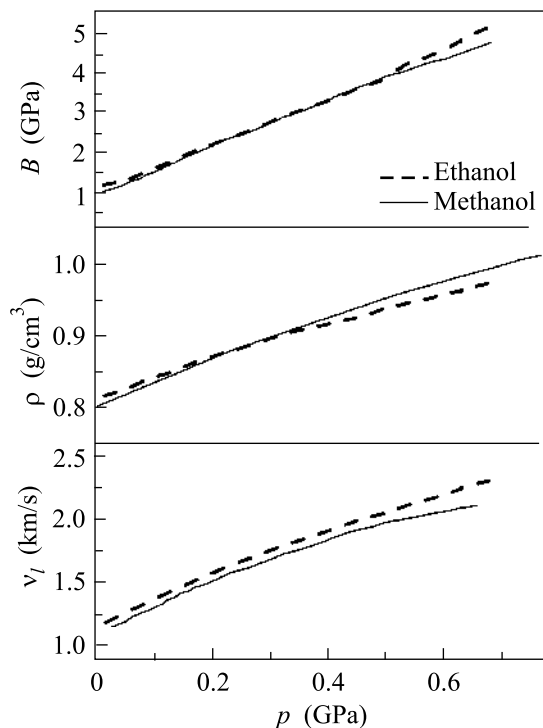


Рис.5. Сравнение экспериментальных зависимостей скорости продольной ультразвуковой волны  $v_l$ , плотности  $\rho$  и модуля объемной упругости  $B$ , измеренных при сжатии метанола (тонкая сплошная линия) и этанола (штриховая линия) при комнатной температуре

сокая сжимаемость метанола может быть причиной выполаживания его кривой плавления, и рис.5 подтверждает такую точку зрения.

Как отмечалось выше, в диапазоне давлений 0.2–0.6 ГПа и температур 230–250 К происходит дополнительное достаточно резкое уплотнение расплава метанола (рис.4). Подобное уплотнение связано, вероятно, со структурными изменениями в жидкой фазе. Интересно, что небольшой рост плотности жидкости сопровождается уменьшением объемного модуля (рис.4), что достаточно необычно. Подобное аномальное поведение наблюдалось ранее в системах с водородной связью, в частности, при фазовом переходе между кристаллическими фазами льда  $H_2O$   $1h$  и  $III$  [23]. Еще более яркий пример подобной аномалии наблюдался для льдов  $D_2O$  [24], когда аморфный лед высокой плотности  $hda$ , будучи самой плотной фазой, имел объемный модуль заметно ниже, чем соответствующие объемные модули аморфного льда низкой плотности  $lda$  и кристаллических фаз  $1h$  и  $1c$ .

Исходя из низкотемпературных данных по рамановскому рассеянию, можно предположить, что при уплотнении жидкого метанола вблизи кривой плавления происходит достаточно резкий переход от ква-

зицепочечной структуры жидкости к разветвленной сетчатой структуре с участием нескольких водородных связей на молекулу. Измерения плотности и упругих постоянных кристаллических и жидких спиртов в достаточно широком диапазоне давлений и температур позволят верифицировать различные теоретические модели и в значительной степени прояснить поведение водородных связей в простых спиртах при изменении термодинамических параметров.

Авторы выражают благодарность С. М. Стишову и Л. Н. Джавадову за плодотворные дискуссии, а также А. В. Гулютину и П. И. Артемову за помощь в подготовке экспериментов. Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации “Ведущие научные школы” (НШ #307.2003.2), а также грантов Российского фонда фундаментальных исследований (# 04-02-16308 и 02-02-16298) и Фонда содействия отечественной науке.

1. J. F. Mammone, S. K. Sharma, and M. Nicol, *J. Phys. Chem.* **84**, 3130 (1980).
2. A. Arencibia, M. Taravillo, F. J. Perez et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 195504 (2002).
3. E. M. Schulman, D. W. Dwyer, and D. C. Doetschman, *J. Phys. Chem.* **94**, 7308 (1990).
4. S. L. Wallen, B. J. Palmer, B. C. Garrett, and C. R. Yonker, *J. Phys. Chem.* **100**, 3959 (1996).
5. S. Bai and C. R. Yonker, *J. Phys. Chem.* **102**, 8641 (1998).
6. P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **74**, 399 (1942).
7. W. L. Jorgensen and M. Ibrahim, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 373 (1982).
8. T. Yamaguchi, K. Hidaka, and F. K. Soper, *Mol. Phys.* **96**, 1159 (1999).
9. P. A. Giguere and M. Pigeon-Gosselin, *J. Sol. Chem.* **17**, 1007 (1998).
10. D. W. Davidson, *Can. J. Chem.* **34**, 124 (1956).
11. S. K. Garg and D. W. Davidson, *J. Chem. Phys.* **58**, 189 (1973).
12. H. G. Carlson and E. F. Westrum, Jr., *J. Chem. Phys.* **54**, 1464 (1971).
13. B. H. Torrie, O. S. Binbrek, M. Strauss, and I. P. Swainson, *J. Sol. State Chem.* **166**, 415 (2002).
14. A. H. Narten and A. Habenschuss, *J. Phys. Chem.* **80**, 3387 (1984).
15. A. Wurfinger and R. Landau, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 811 (1977).
16. D. R. Allan, S. J. Clark, M. J. P. Brugmans et al., *Phys. Rev.* **B58**, 809 (1998).
17. T. F. Sun, J. A. Schouten, N. J. Trappeniers, and S. N. Biswas, *Phys. Chem.* **92**, 652 (1988).

18. M. J. P. Brugmans and W. L. Vos, *J. Phys. Chem.* **103**, 2661 (1995).
19. G. J. Piermarini, S. Block, and J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973).
20. J. M. Brown, L. J. Slutsky, K. A. Nelson et al., *Science* **241**, 65 (1988).
21. О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, Д. Р. Дмитриев, Ф. Ф. Воронов, *ПТЭ* **39**, 115 (1996).
22. Е. Ю. Тонков, *Фазовые превращения соединений при высоком давлении*, Справочник, т. **1,2**. М.: Металлургия, 1988 [E. Yu. Tonkov, *High Pressure Phase transformations*, A Handbook **1, 2**, Gorgon and Breach, Philadelphia, 1992.
23. G. H. Shaw, *J. Chem. Phys.* **84**, 5862 (1986).
24. Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, А. Г. Ляпин и др., *Письма в ЖЭТФ* **78**, 960 (2003).