

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

УДК 538.9:621.52/.59

На правах рукописи

ШИНБАЕВА АЙНУРА КАДЫРЖАНОВНА

**Влияние полиморфных превращений на оптические характеристики
криовакуумных конденсатов органических молекул**

6D072300 – Техническая физика

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты

| |
|--------------------------------------|
| д.ф. – м.н., профессор Дробышев А.С. |
|--------------------------------------|

к.ф. – м.н., доцент кафедры
Алдияров Абдурахман Уалиевич

Doctor of Sciences, Professor Department
of Condensed Matter Physics of the
Universidad Autonoma de Madrid
Ramos Miguel Angel

Республика Казахстан
Алматы, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----------|
| ОПРЕДЕЛЕНИЯ..... | 4 |
| ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ..... | 5 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 6 |
| 1 ЯВЛЕНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА В | |
| КРИОКОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ..... | 13 |
| 1.1 Процессы образования зародышей кристаллов..... | 13 |
| 1.2 Обзор оптических характеристик конденсированного метана..... | 24 |
| 1.3 Теплофизическая и оптическая характеристика метанола..... | 26 |
| 1.4 Вращательная и колебательная спектроскопия HFC 134a..... | 30 |
| 2 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВКОК И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ..... | 35 |
| 2.1 Экспериментальная установка для изучения ИК – спектрометрических характеристик криоконденсированных пленок органических веществ..... | 35 |
| 2.2 Измерение толщины криоконденсатов, скорости роста и коэффициента преломления исследуемых органических веществ..... | 39 |
| 2.3 Колебательная спектроскопия структурно-фазовых превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов..... | 41 |
| 3 КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРИОВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ПРИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ..... | 46 |
| 3.1 ИК-спектрометрические измерения свойств криовакуумных конденсатов метанола | 46 |
| 3.2 ИК-спектрометрические измерения свойств криовакуумных конденсатов фреона 134a при термостимулированных структурно-фазовых трансформациях..... | 64 |
| 4 КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРЕЛОМЛЕНИЯ КРИОКОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ..... | 82 |
| 4.1 Коэффициент преломления этанола..... | 83 |
| 4.2 Коэффициент преломления закиси азота..... | 85 |
| 4.3 Коэффициент преломления метана..... | 86 |
| 4.4 Определение плотности криовакуумных конденсатов на основе оптических измерений на примере метана..... | 91 |

| | |
|---|------------|
| 5 КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИОВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ СМЕСЕЙ МЕТАНА С АЗОТОМ И АРГОНОМ | 97 |
| 5.1 ИК-спектры криоконденсатов чистого метана..... | 98 |
| 5.2 ИК-спектры криоконденсатов твердых растворов метана с инертными газами..... | 100 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 105 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ..... | 107 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А | 118 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б | 119 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В | 122 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Г..... | 123 |

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

| | |
|------------------|---|
| ИК – спектры | спектры отражения в инфракрасном диапазоне |
| Криоконденсат | вещество, конденсированное на криоповерхность из газовой фазы при низких температурах |
| Полиморфизм | (от древ. греч «многообразный») — способность вещества существовать в различных кристаллических структурах, называемых полиморфными модификациями (их принято обозначать греческими буквами α , β , γ) |
| Криоповерхность | поверхность конденсации |
| Криокристаллы | группа простых молекулярных веществ, газообразных или жидких при комнатной температуре и кристаллизующихся при низких температурах |
| Кристаллизация — | это процесс конденсации, включающий создание кристаллической дочерней фазы из материнской фазы. |
| Стеклопереход | Структурный переход с резким изменением термодинамических параметров системы |
| Термограмма | График зависимости изменения отражательной способности исследуемого вещества от температуры |

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

T – температура, Кельвин, К;
 P – давление газовой фазы; Па, Торр;
 k – постоянная Больцмана; $1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К;
 t_c – характеристическое время колебания молекулы
 T_s – температура поверхности;
 n_i – число молекул;
мкм – микрометр, 10^{-6} м;
 T_g – температура стеклоперехода;
 T_m – температура плавления;
 T_k, T_{dep} – температура конденсации;
 T_a – аморфная форма;
 T_α – температура перехода в α -фазу;
 $T_{cool}, T_{охл}$ – температура охлаждения;
 $T_{heat}, T_{от}$ – температура отогрева;
 T_{trans} – температура перехода;
 T_{cr} – температура кристаллизации;
 T_{ev} – температура испарения;
 τ – время релаксации;
 ν – частота наблюдения;
 μ – средняя энергия активации одной молекулы;
 α_1, α_2 – углы падения лазерных лучей интерферометра;
КВО – криогенно вакуумное оборудование;
hda – высокоплотное аморфное состояние;
lda – низкоплотное аморфное состояние;
SG – структурное стекло;
SCL – сверх переохлажденная жидкость;
PC – пластический кристалл;
OG – ориентационное стекло;
ODC – ориентационно – разупорядоченный кристалл;
MC – моноклинный кристалл.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований. Одной из актуальных проблем современной физики конденсированных сред является изучение полиморфных превращений, которые в основном сопровождаются образованием промежуточных метастабильных состояний. Устойчивость этих состояний во многом определяется термодинамическими интенсивными параметрами фазообразования и физико-химическими свойствами молекул рассматриваемых веществ. В качестве примера одного из такого рода конденсированных состояний вещества можно рассматривать криокристаллы, которые существуют только при низких и сверхнизких температурах. Данные состояния характерны для веществ с малыми размерами молекул и слабыми межмолекулярными взаимодействиями.

С фундаментальной точки зрения криокристаллы интересны по многим причинам. Одной из этих причин является простота кристаллической структуры расположения молекул в решетке близкой к теоретической модели. К криокристаллам относятся как кристаллы отвердевших инертных газов, в которых ван-дер-ваальсовы силы связывают между собой не молекулы, а атомы, так и молекулярные криокристаллы (N_2 , CO, CH_4). Последние из них представляют собой идеальные объекты для изучения ряда принципиальных проблем физики твердого тела, относящихся, в частности, к динамике решетки кристаллов с центральным и нецентральным взаимодействием, фазовым превращениям и примесным явлениям. Другой причиной неугасающего интереса к криокристаллам является существование веществ, у которых энергии нулевого вращательного и трансляционного движения частиц сопоставимы с энергией межмолекулярного взаимодействия. Криокристаллы таких веществ образуют макроскопические системы, поведение которых определяется принципами квантовой физики. Характерными примерами таких систем, как правило, являются кристаллы He^3 , He^4 , H_2 , CH_4 .

Вместе с тем существует ряд веществ, криовакуумные конденсаты которых склонны к образованию стеклообразных состояний с их последующими трансформациями в зависимости от изменения одного из интенсивных термодинамических параметров [1–5]. Они представляют собой идеальные объекты для изучения процессов, протекающих в разупорядоченных аморфных твердотельных системах. Типичными представителями в этом плане являются криокристаллы органических веществ: метана, метанола, этанола и фреонов. Более того, наличие внутри- и межмолекулярных особенностей этих веществ, таких, как собственный дипольный момент, водородная связь и конформационное разнообразие молекул, предопределяет формирование различных структурно-фазовых состояний их кристаллов. Например, метан представляет собой равновесную смесь молекул трех спиновых модификаций А, Т и Е, суммарные ядерные спины которых соответственно равны 2, 1 и 0. При изменении интенсивных термодинамических параметров происходит конверсия между спиновыми состояниями молекул метана, которая приводит к

изменению концентрационных соотношений вышеупомянутых спиновых модификаций. При нормальной температуре релаксация спиновой подсистемы происходит быстро, а при понижении температуры скорость конверсии замедляется. В случае сверхбыстрого охлаждения метана происходит образование твердой фазы с неравновесной спин-ядерной подсистемой. Что касается спиртов, то они могут находиться в различных конформационных состояниях. В частности, молекула этанола может принимать одну из следующих двух конформаций: транс-, когда молекуле присуща симметрия C_s , и гош-, у которой отсутствуют элементы симметрии. Кроме того, спирты способны образовывать разнообразные кластерные структуры за счет межмолекулярных водородных связей. Как известно, наличие водородной связи во многом определяет, как многообразие структурных модификаций, так и широкий спектр свойств твердой фазы спиртов.

Таким образом, учет внутримолекулярных особенностей исследуемых веществ позволяет в принципе более детально проследить переход от одиночных молекул в газовой среде к конденсированным средам, а также изменение оптических характеристик на этом пути. Вместе с этим, четкий контроль внешних параметров криоосаждения и чистоты газовой фазы позволяет получить и исследовать обособленные формы полиморфных видов этих веществ.

Тот факт, что имеется возможность точного контроля условий криоосаждения, таких, как температура конденсации и скорость образования криокристаллов, позволяет установить однозначную корреляцию между свойствами криоконденсатов и указанными условиями их образования. Это, в свою очередь, позволяет экспериментально верифицировать различные теоретические модели процессов формирования и модифицирования конденсированных объектов с разупорядоченной структурой [6–9]. Однако зачастую малые значения энергий активации между различными структурными состояниями тонких пленок криоконденсатов ограничивают использование аналитических методов, которые могут оказывать соизмеримые внешние воздействия на исследуемый образец и, тем самым, стимулировать изменения в структуре криопленок. Это может приводить к ошибочной интерпретации результатов, полученных в температурных интервалах существования полиморфных состояний исследуемых объектов. Поэтому методы низкоэнергетической оптической характеристики образцов представляют собой наиболее подходящий способ изучения свойств вещества при низких температурах. Как правило, на практике оптическим методом, определяя изменения электромагнитной волны после взаимодействия с объектом, которая обладает совокупностью структурных свойств, чаще всего решают прямую задачу. Однако в данном случае главным является решение обратной задачи – определение структурно-фазовых свойств криоконденсата на основе указанных изменений, т.е. данных эксперимента, полученных оптическим методом. Сопоставляя изменения значений фундаментальных характеристических полос поглощения в спектрах исследуемого объекта с его полиморфными

состояниями, которые формируются в соответствии с условиями их конденсации, можно судить о структурно-фазовых свойствах этих состояний и их влиянии на оптические характеристики. Таким образом, представленная работа может служить весомым дополнением при рассмотрении вопросов изучения полиморфных свойств конденсированных сред, образующихся при низких и сверхнизких температурах в условиях глубокого вакуума, при помощи оптических методов.

Цель диссертационного исследования

Основной целью диссертационной работы является выявление влияния полиморфных превращений на оптические характеристики криовакуумных конденсатов метана, метанола и фреона 134а, а также определение температурных границ существования их структурно-фазовых состояний.

Реализация намеченной цели предусматривала решение следующих **задач**:

1. Исследовать влияние температуры осаждения на колебательные спектры криоконденсатов фреона 134а и метанола;
2. Определить температурные границы существования различных структурно-фазовых состояний криовакуумных конденсатов фреона 134а и метанола;
3. Изучить влияние изменения температуры образцов на колебательные спектры молекул фреона 134а и метанола;
4. Изучить зависимость плотности и коэффициента преломления криовакуумных конденсатов, находящихся в различных структурных состояниях, от температуры криоосаждения;
5. Выявить влияние примесей инертных газов на оптические свойства криовакуумных конденсатов метана.

Объектом исследования являются тонкие пленки криовакуумных конденсатов органических молекул, образованные на охлаждаемой подложке в интервале температур от 16 до 130 К и давлений от 10^{-5} до 10^{-2} Торр, приводящие к изменению отражательной способности подложки в ИК диапазоне спектра и лазерного излучения длиной волны $\lambda=403$ нм.

Предметом исследования являются теплофизические и оптические свойства криоконденсированных фаз органических веществ.

Методологическая база исследования

Для достижения цели исследований использованы следующие экспериментальные методы:

лазерно-интерферометрический метод измерения скорости конденсации, толщины и коэффициента преломления криоконденсированных тонких пленок метана, фреона 134а, метанола и этанола;

ИК-спектрометрический метод анализа процессов полиморфных превращений в криоконденсатах метана, фреона 134а, метанола;

термодесорбционный метод определения параметров структурно-фазовых превращений в исследуемых образцах.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Интервал температур 16–40 К соответствует существованию высокоплотного аморфного состояния криоконденсата метанола. При температуре $T=40$ К образец переходит в низкоплотное аморфное состояние, в интервале температур от 60 К до 80 К в аморфную форму, эквивалентную стеклообразному состоянию, получаемому в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы.

2. Криоконденсаты фреона 134а в интервале температур 16–60 К находятся в аморфном состоянии с различной степенью аморфизации, а при температуре стеклования 72 К осуществляется переход из аморфного стеклообразного состояния в переохлажденную жидкую фазу с последующей кристаллизацией ее в состояние пластического кристалла, после чего начинается последующий переход в кристаллическое состояние с моноклинной решеткой в диапазоне температур 78–80 К;

3. На основе изменения оптических характеристик определены температуры стеклования криоконденсатов метанола и фреона 134а $T_g=102,6$ К и $T_g=72$ К соответственно;

4. Фазовый переход из ориентационно разупорядоченной α -фазы в частично упорядоченную β -фазу и обратно в криоконденсатах метана меняет характер взаимодействия излучения с молекулами метана, что приводит к изменению коэффициента преломления и плотности образцов, а их зависимость от температуры претерпевает разрыв в окрестностях температуры фазового перехода;

5. Наличие 5% примеси аргона или азота в криоконденсатах метана приводит к нарушению обратимости α - β перехода, демонстрируя связь между концентрацией компонентов и положением полосы поглощения деформационных колебаний.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что методами низкотемпературных оптических исследований выявлена взаимосвязь между полиморфными превращениями и оптическими характеристиками в криовакуумных конденсатах метана, фреона 134а и метанола. При этом, получены следующие новые результаты:

1. Выявлено, что при конденсации молекул органических веществ из газовой фазы образуется аморфная пленка различной степени плотности в зависимости от температуры конденсации;

2. Впервые на основе регистрации изменения оптических характеристик определены температуры стеклования криоконденсатов метанола и фреона 134а;

3. Экспериментально обнаружено расщепление полосы поглощения молекулы фреона 134а, соответствующей колебаниям моды ν_{15} , относящейся к типу симметрии A'' .

4. На основе оптических методов определена зависимость плотности и коэффициента преломления криовакуумных конденсатов метана от

температуры осаждения, что связано с образованием различных полиморфных состояний;

5. Измерены оптические характеристики криовакуумных конденсатов смесей метана с инертными газами, и выявлено, что наличие α - β перехода зависит от концентрации примесей.

Научно-практическая значимость исследования

Результаты данного исследования, разработка и обоснование методик проведения эксперимента, позволяют получить фундаментальные результаты в классической низкотемпературной физике твердого тела, в частности, выявления взаимосвязи между условиями конденсации твердой фазы и свойствами образующихся пленок, которые представляют собой уникальные объекты изучения механизмов структурно-фазовых превращений в твердых телах.

Полученные результаты данной диссертационной работы могут быть основой более масштабной работы по созданию верификационной базы данных оптических характеристик углеродосодержащих веществ для изучения астрофизических и астрометрических измерений ближнего и дальнего космоса.

В ходе работы разработан метод ИК-спектроскопии, основанный на анализе термостимулированных изменений колебательных спектров тонких пленок в диапазонах частот характеристических колебаний молекул на фиксированной частоте.

Результаты работы использованы ТОО "Regtormed" для разработки технического решения по созданию системы разделения лекарственных компонентов.

Полученные результаты исследования имеют практическую значимость в развитии современных криогенных технологий, требуя знания теплофизических и оптических характеристик рабочих поверхностей криогенно-вакуумного технологического оборудования, в ходе эксплуатации которых осуществляется процесс образования криоконденсированных слоев. Учет изменения состояния криогенного оборудования позволит существенно повысить надежность его работы и эффективность использования.

Личный вклад автора

Личный вклад автора в работах, выполненных в соавторстве, является основным для всех этапов работы и заключается в выборе фундаментальной научной проблемы и путей ее решения, непосредственном выполнении основной части экспериментальных и обзорных исследований, написании статей и тезисов докладов.

Апробация проведенных исследований

По результатам диссертационной работы было опубликовано 17 работ, из них:

Семь статей в международных журналах базы Thomson Reuters:

1. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, A. Shinbayeva. Structure transformations in thin films of CF₃-CFH₂ cryodeposits. Is there a glass

transition and what is the value of T_g ? // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 446. – P. 196–200. (IF – 5.155)

2. А. Дробышев, А. Алдияров, А. Нурмуқан, Д. Соколов, А. Шинбаева. ИК исследования термостимулированных структурно-фазовых трансформаций в криовакуумных конденсатах фреона 134а // *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur*. – 2018. – Vol. 44 (8). P. 1062–1072. (IF – 0.825)

3. А. Дробышев, А. Алдияров, А. Нурмуқан, Д. Соколов, А. Шинбаева. ИК спектрометрические исследования криовакуумных конденсатов метанола // *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur*. – 2019. – Vol. 45 (4). P. 511–522. (IF – 0.825)

4. A. Aldiyarov, A., Drobyshev, D. Sokolov, A. Shinbayeva. IR studies of the spin–nuclear conversion in the vicinity of α - β - transition in cryodeposited methane films. // *J Low Temp Phys*. – 2017. – Vol.187 (5). – P. 742–748. (IF – 1.491)

5. A. Aldiyarov, A. Drobyshev, D. Sokolov, A. Shinbayeva. Polarizability of methane deposits. // *J Low Temp Phys*. – 2017. – Vol.187(5). – P. 749–756. (IF – 1.300)

6. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Sokolov, A. Shinbayeva. Refractive indices and density of cryovacuum deposited thin films of methane in the vicinity of the α - β -transition temperature. // *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur*. – 2017. – Vol. 43 (6). P. 909–913. (IF – 0.825)

7. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Sokolov, A. Shinbayeva, and N. Tokmoldin. Refractive indices vs deposition temperature of thin films of ethanol, methane and nitrous oxide in the vicinity of their phase transition temperatures. // *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur*. – 2017. – Vol. 43 (10). – P. 1521–1524 (IF – 0.825)

Четыре статьи в рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки:

1. Шинбаева А. К., Алдияров А. У., Дробышев А. С., Нурмуқан А. Е. ИК-спектрометрические исследования стеклоперехода фреона CF₃-CFH₂ // *Вестник КазНУ им Аль-Фараби. Серия физическая*. – 2018. – №1(64). – С. 39–47.

2. Шинбаева А. К., Алдияров А. У., Дробышев А. С., Нурмуқан А. Е. ИК-спектрометрический метод регистрации структурно-фазовых превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов // *Вестник КазНУ им Аль-Фараби. Серия физическая*. – 2018. – №1(64). – С. 48–53.

3. Шинбаева А. К., Дробышев А. С., Рамос М., Соколов Д. Ю. Коэффициенты преломления, плотность и поляризуемость криовакуумных конденсатов метана // *Вестник КазНУ им Аль-Фараби. Серия физическая*. – 2017. – №1(60). – С. 28–37.

4. Дробышев А. С., Соколов Д. Ю., Шинбаева А. К., Нурмуқан А. Е., Дуйсебаев Т.С. Плотность тонких пленок криовакуумных конденсатов метана // *Вестник КазНУ им Аль-Фараби. Серия физическая*. – 2017. – №3(62). – С. 10–16.

Материалы диссертационной работы докладывались на следующих международных конференциях:

1. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, A. Shinbayeva. IR-investigation of glass transition in thin films of CF₃-CFH₂ cryodeposits. //15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14th European Society of Glass Conference, Saint-Malo, France. – 2018. – P.545.

2. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, A. Shinbayeva. Structure transformations in thin films of CF₃-CFH₂ cryodeposits. Is there a glass transition and what is the value of T_g? // 12th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT), Paris, France. – 2017. – P. 133–134

3. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, A. Shinbayeva. IR-studies of thermally stimulated structural phase transformations in cryovacuum deposited films of Freon 134A. // 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Wisla, Poland. – 2017. – P.447

4. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, N.Tokmoldin, A. Shinbayeva. Spin-nuclear relaxation processes in the vicinity of α - β -transition in cryodeposits of methane and weak solutions of methane in nitrogen // International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES), Prague, Czech Republic. – 2017. – P. 122

5. Дробышев А. С., Алдияров А. У., Соколов Д. Ю., Шинбаева А. К., Нурмухан А. Е. ИК- спектрометрические исследования структурно-фазовых превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов простейших органических молекул // V международная научная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологии и наноматериалов (Сарсембиновские чтения), Алматы, Казахстан. – 2018. – С. 11

6. Шинбаева А. К., Дробышев А. С., Рамос М., Соколов Д. Ю. ИК-спектрометрические исследования криовакуумных конденсатов метана и тетрахлорометана. // 9th International Scientific Conference «Modern Achievements of Physics and Fundamental Physical Education», Almaty, Kazakhstan. – 2016. – P. 147

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа содержит список обозначений и сокращений, введение, основную часть из пяти разделов, заключение, список использованных источников и четыре приложения. Объем диссертации составляет 123 страниц машинописного текста, включая 52 рисунков, и 143 источников использованной литературы.

1 ЯВЛЕНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА В КРИОКОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Исследования процессов конденсации и в целом формирования структуры вещества с целью последующего получения заданных свойств со всеми сопутствующими задачами берут свое начало с 50х годов прошлого столетия. Классическая теория зарождения Зельдовича, не учитывающая некоторые сопутствующие явления, не могла всецело предсказать эксперимент. Следующим этапом было появление дискретных моделей, в которых использовался метод равновесной статистической механики. Однако, эти модели не могли описать зарождение в сильнометастабильных и нестабильных системах. Помимо этого, большинство моделей было создано только для однокомпонентных систем, когда эксперименты проводились на многокомпонентных пленках.

В тоже время, параллельно интенсивно исследовалась кинетика фазового перехода первого рода, который является очень сложным процессом, сопровождающимся различными нелинейными процессами (стадии сепаратного роста, коалесценция и оствальдовское созревание). Данные процессы имеют различные временные масштабы. От более быстрых процессов к медленным. При этом решение уравнений для быстрых процессов дает начальные условия для уравнений, описывающих медленные процессы.

В итоге общее описание процессов конденсации включает использование конкретных теорий для определенных процессов с учетом полевых подходов.

1.1 Процессы образования зародышей кристаллов

Кристаллизация — это процесс конденсации, включающий создание кристаллической дочерней фазы из материнской фазы. Формирование любой новой фазы из объемной исходной фазы требует создания границы раздела между двумя фазами. Создание этой границы требует определенного объема работы, зависящей от поверхностного/межфазного натяжения. Чтобы расширить площадь границы раздела, молекулы из объема внутри должны быть выведены на поверхность, для этого требуется работа против сил связи в объеме. В целом, расширение любого интерфейса между двумя однородными фазами потребует работы. Поверхностное натяжение (или межфазное натяжение), γ , определяется как работа, необходимая для создания единичной области интерфейса; единиц Н/м. Можно считать, что поверхностное натяжение возникает из-за степени ненасыщенности связей, которая возникает, когда молекула находится на поверхности, а не в объеме. Термин поверхностное натяжение используется для поверхностей раздела твердое тело/пар или жидкость/пар. Термин межфазное натяжение более широко используется для границы раздела между двумя жидкостями, двумя твердыми телами или жидкостью и твердым телом. Поверхностное натяжение жидкостей и газов являются изотропными, так что самая низкая форма энергии будет та, которая сводит к минимуму площадь поверхности (следовательно, капли

жидкости / пузырьки газа имеют сферическую форму). Однако в кристаллах свободная энергия поверхности обычно анизотропна. Следовательно, равновесная форма кристалла, как правило, не будет сферической, но может быть определена по теореме Гиббса-Вульфа. В 1878 году Гиббс предположил, что для равновесной формы кристалла общая функция образования поверхности Гиббса должна быть минимальной для постоянного объема кристалла, то есть:

$$d \sum_n A_n \gamma_n = \sum_n \gamma_n dA_n = 0, \quad (1.1)$$

где A_n – площадь n-й грани и γ_n – поверхностное натяжение n-й грани, которое предполагается постоянным по всей грани и не зависит от формы кристалла.

Вульф (1901) заявил, что γ_n/h_n – постоянная, где γ_n – поверхностное натяжение поверхности кристалла n, а h_n – расстояние от точки в кристалле, известной как точка Вульфа.

Рассмотрим фазовую диаграмму однокомпонентной (простой молекулы) системы в Р-Т координатах.

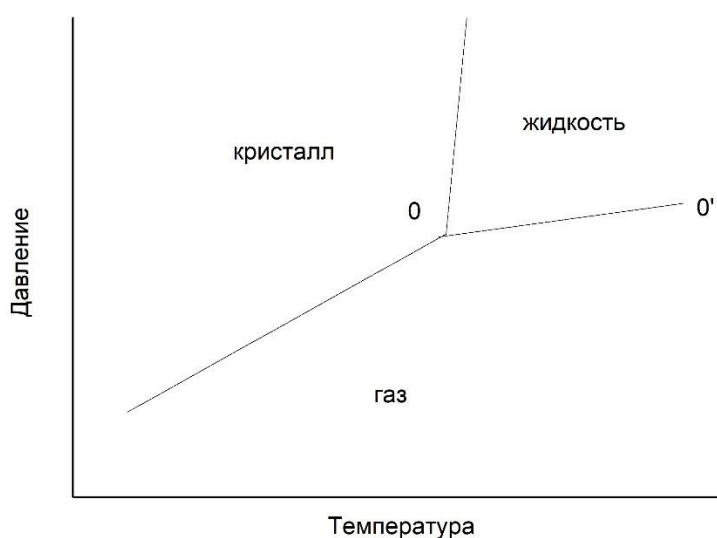


Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма однокомпонентной системы

Кристаллическая фаза стабильна при высоком Р и низкой Т. Жидкая фаза стабильна при высоком Р и высокой Т. Паровая фаза стабильна при высоком Р и низкой Т. Две (бесконечно большие) фазы находятся в равновесии вдоль линий, а три (бесконечно большие) фазы одновременно находятся в равновесии в тройной точке О. В равновесии химические потенциалы фаз равны. Если мы сначала увеличим давление на газ при давлении P_a и температуре T_a , то при давлении P_0 газ будет находиться в равновесии с его кристаллом. Любое

дальнейшее повышение давления, скажем, до давления P_β , сделает газ нестабильным по отношению к объемному, бесконечно крупному кристаллу, т.е. $\mu_v > \mu_c$, химический потенциал газа будет выше, чем у бесконечного кристалла. Разность химических потенциалов, $\Delta\mu = \mu_v - \mu_c$, представляет собой термодинамическую движущую силу для возникновения фазового перехода (в данном случае кристаллизации) и известна как перенасыщение.

Таблица 1.1 – Различные выражения для перенасыщения

| Процесс | Выражения* для пересыщения, $\Delta\mu$ |
|--|---|
| Конденсация пара в жидкость или кристалл | $\Delta\mu = kT \ln \frac{P}{P_0}; \Delta\mu = \frac{\Delta H_{trans} \Delta T}{T_{trans}}$ |
| Кристаллизация из раствора | $\Delta\mu = kT \ln \frac{C}{C_0}; \Delta\mu = \frac{\Delta H_{sol} \Delta T}{T_{sat}}$ |
| Кристаллизация из расплава | $\Delta\mu = \frac{\Delta H_{med} \Delta T}{T_m}$ |
| Образование пузырьков газа в жидкости | $\Delta\mu = -kT \ln \frac{P}{P_0}; \Delta\mu = \frac{\Delta H_{evap} \Delta T}{T_b}$ |
| Электрокристаллизация металлов | $\Delta\mu = ze\eta$ |

*Предполагая, что энтропии /энтальпии переходов не зависят от T .

P_0 – равновесное давление бесконечно большой конденсированной фазы, C и C_0 – действительная и равновесная концентрации растворенного вещества, ΔH – энтальпия (+ ve) перехода, T_{trans} – равновесные температуры перехода, относящиеся к насыщению, кипению и плавлению с индексами sat, b и m, соответственно, $\Delta T = T_{trans} - T$, z – валентность нейтрализующих ионов, e – элементарный электрический заряд, η – перенапряжение. Следовательно, перенасыщения также могут быть выражены через ΔP , ΔC , ΔT или α (относительное перенасыщение, например, P/P_0), поскольку все эти величины дают меру движущей силы для конкретного фазового перехода.

Очевидно, что на начальных этапах фазового перехода новая фаза не может быть описана как бесконечная; скорее новая фаза будет состоять из небольших кристаллитов, капель или пузырьков. Эти небольшие кластеры имеют большое отношение площади поверхности к объему, и поскольку создание поверхностей/интерфейсов требует работы, они нестабильны по отношению к своим объемным фазам. Влияние размера на условия равновесия этих малых кластеров обозначается уравнениями Лапласа и Гиббса-Томсона.

Уравнение Лапласа

$$P_l - P_v = \frac{2\gamma}{r}, \quad (1.2)$$

показывает, что давление капли жидкости, P_l , всегда больше, чем давление окружающего пара, P_v , на величину $2\gamma/r$, известное как давление Лапласа или капиллярное давление. Когда фазовая граница плоская ($r \rightarrow \infty$), капиллярное давление равно нулю и $P_l = P_v$.

Уравнение Гиббса-Томсона

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma v_l}{r}, \quad (1.3)$$

где v_l – молекулярный объем капли жидкости. Для конденсации пара в жидкость $\Delta\mu = kT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$, поэтому имеем:

$$kT \ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma v_l}{r} \quad (1.4)$$

Уравнение показывает, что давление паров капли жидкости увеличивается с уменьшением радиуса каплей. Физическая причина этого очевидна, если учесть, что атом на искривленной выпуклой поверхности будет более слабо связан, чем атом на плоской поверхности, т.е. возникает больше ненасыщенных связей.

Если мы рассмотрим обратную ситуацию газового пузыря в жидкости, то:

$$kT \ln \frac{P_0}{P} = \frac{2\gamma v_l}{r}, \quad (1.5)$$

т.е. равновесное давление паров газового пузырька в жидкости уменьшается с радиусом пузырька. Это можно понять, поскольку выпуклая поверхность жидкости приводит к тому, что поверхностные атомы связаны более прочно (меньше ненасыщенных связей), следовательно, давление пара уменьшается. Для формирования равновесного кристалла более детальный анализ теоремы Гиббса-Вульфа показывает, что:

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma_n v_c}{h_n}, \quad (1.6)$$

где v_c – молекулярный объем кристалла. Уравнение (1.6) также имеет знакомую форму уравнения Гиббса-Томсона. Уравнение Гиббса-Томсона иллюстрирует сложность создания дочерней фазы из объемной родительской, поскольку существует энергетический барьер для образования новой фазы (что

связано с относительно большой поверхностной энергией, необходимой для создания крошечных ядер).

Рассмотрим водяной пар, охлажденный так, чтобы он был перенасыщен относительно жидкой воды. Начальная стадия конденсации требует агрегации молекул воды с образованием крошечной капли или ядра, которое затем растет за счет дополнительных молекул пара, падающих на него. Тем не менее, уравнение Гиббса-Томсона показывает, что это ядро и другие подобные ему будут иметь давление пара во много раз больше, чем объемная жидкость. Пар не будет перенасыщен относительно этих ядер, и, поэтому эти ядра будут стремиться испаряться. Водяной пар находится в метастабильном состоянии благодаря наличию энергетического барьера для образования новой фазы. Так как же формируется новый этап? В любой термодинамической системе происходят статистические колебания относительно нормального состояния. Следовательно, новая фаза сможет формироваться при условии положительного колебания свободной энергии, равного или превышающего величину этого энергетического барьера. Гомогенное зарождение относится к зарождению вида в пределах однокомпонентной фазы. Гетерогенное зародышеобразование относится к зародышеобразованию вида на чужеродном субстрате. Теории роста кристаллов связаны с ростом ядер кристаллов до макроскопических размеров.

При зародышеобразовании только агрегаты размером, превышающим критическое значение, будут стабильными и будут расти, превращаясь в конденсированную фазу; агрегаты такого размера называются критическими ядрами.

В классической теории нуклеации, скорость нуклеации, J , считается результатом двухэтапного процесса:

- 1 формирование почти равновесной концентрации, $n(i^*)$, критических ядер и
- 2 столкновение со скоростью W^* конденсируемых частиц на эти ядра, что приводит к тому, что они становятся, по существу, свободно растущими и, следовательно, в конечном итоге объемными конденсированными фазами.

Таким образом:

$$J = W^* n(i^*), \quad (1.7)$$

Определение $n(i^*)$ равновесной концентрации критических ядер

$$n(i^*) = n \exp \left[\frac{-\Delta G^*}{kT} \right]. \quad (1.8)$$

Свободная энергия образования, ΔG_i , в виде кластера из i мономеров в парах:

$$\Delta G_i = -i(\Delta\mu) + \sum_n \gamma_n A_n. \quad (1.9)$$

Для сферического кластера, уравнение (1.9) становится:

$$\Delta G_i = -\frac{4\pi r^3}{3v_c}(\Delta\mu) + 4\pi r^2\gamma, \quad (1.10)$$

где r – радиус кластера, а v_c – молекулярный объем кластера.

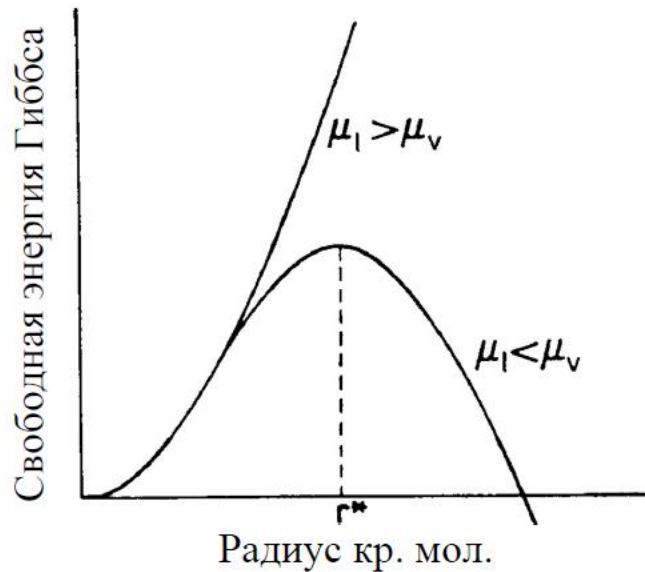


Рисунок 1.2 – Зависимость свободной энергии Гиббса от радиуса критической молекулы

График ΔG^* от r показывает максимум при $r = r^*$, радиус критического ядра, так что дифференцируем ΔG^* по r и приравниваем к нулю, то есть:

$$\frac{d\Delta G_i}{dr} = -\frac{4\pi r^2}{v_c}\Delta\mu + 8\pi\gamma = 0, \quad (1.11)$$

дает:

$$r^* = \frac{2\gamma v_c}{\Delta\mu}, \quad (1.12)$$

т.е. уравнение Гиббса-Томпсона.

Подставляя уравнение (1.12) в (1.10) дает свободную энергию Гиббса образования критического ядра в условиях пресыщения в виде:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 v_c^2}{3\Delta\mu^2}, \quad (1.13)$$

или в терминах свободной энергии поверхности как:

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} A\gamma. \quad (1.14)$$

Уравнение (1.14) является универсальным.

Свободная энергия Гиббса образования критического ядра для кристалла определяется как:

$$\Delta G^* = -\frac{V_c^*}{v_c} \Delta\mu + \sum_n A_n \gamma_n, \quad (1.15)$$

где V_c – объем кристаллического критического ядра. Объем любого кристалла можно рассматривать как сумму объемов пирамид, построенных на гранях кристалла с общей вершиной в произвольной точке (точке Вульфа) внутри кристалла, следовательно,

$$V_c^* = \frac{1}{3} \sum_n h_n A_n, \quad (1.16)$$

где h_n – высоты пирамид, а A_n – площади поверхности соответствующих граней кристалла. Подставляя для V_c^* и h_n в формуле (1.14), используя уравнения (1.16) и (1.6) дает:

$$\Delta G^* = -\frac{2 \sum_n A_n \gamma_n}{3} + \sum_n A_n \gamma_n = \frac{1}{3} \sum_n A_n \gamma_n, \quad (1.17)$$

т.е. уравнение (1.14).

Скорость удара W^* определяется как:

$$W^* = R^* s^*, \quad (1.18)$$

где R^* = адсорбционный поток, т.е. частота, с которой конденсирующиеся молекулы достигают единичной площади критического ядра, и s^* = площадь поверхности ядра, т.е. $4\pi r^2$ для сферического ядра.

Объединение формул (1.8), (1.9) и (1.13), скорость гомогенной нуклеации может быть записана как:

$$J = R^* s^* n \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{kT} \right] \quad (1.19)$$

или же

$$J = \Omega \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{kT} \right] \quad (1.20)$$

где Ω известен как пред-экспоненциальный фактор. Ω не очень зависит от пресыщения, по сравнению с экспоненциальным множителем, и, следовательно, можно считать, Ω , почти постоянным. Типичные значения Ω составляют $\sim 10^{25} - 10^{35} \text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$.

Форма уравнения 1.20 такова, что J остается пренебрежимо малым до тех пор, пока пресыщение не достигнет критического значения, метастабильного предела Оствальда, в котором точка J внезапно и резко возрастает. Следовательно, этот критический уровень пресыщения может быть произвольно установлен как скорость, с которой $\ln J = 0$, т.е. скорость составляет 1 ядро $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$ (или любой другой подходящий экспериментально обнаруживаемый предел) с небольшой потерей точности

Основными предположениями классической теории нуклеации являются:

- 1 условия равновесия и
- 2 обоснованность приписывания макроскопических свойств, таких как поверхностное натяжение, критическому ядру.

Следовательно, классическая теория нуклеации наиболее применима к системам с низкой и умеренной перенасыщенностью. Коэффициент Зельдовича Z дает вместо «равновесной» концентрации критических ядер концентрацию в стационарном состоянии. Применимость макроскопического поверхностного натяжения к небольшим размерам ядра. Для сферических частиц поверхностное натяжение будет иметь тенденцию уменьшаться с уменьшением размера. Для анизотропных кристаллов (где критическое ядро обычно не будет сферическим), краевые и угловые эффекты также могут стать важными для очень маленьких ядер.

При больших пресыщениях, когда критические ядра могут содержать только несколько атомов или молекул, предположения классической теории нуклеации не верны.

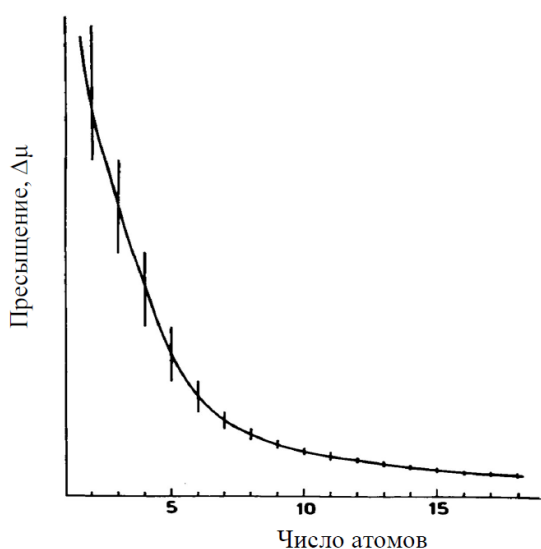


Рисунок 1.3 – Зависимость значений пресыщений от количества атомов

В атомистическом подходе избегаются макроскопические термины, такие как поверхностное натяжение, и свободная энергия критического ядра (которое содержит относительно мало атомов) вычисляется напрямую, в настоящее время с помощью вычислительных методов, таких как вычисления частоты колебаний, моделирования Монте-Карло и молекулярной динамики. моделирование.

Одним из способов обеспечить гомогенное зародышеобразование в случае кристаллизации из раствора/расплава является диспергирование раствора/расплава в виде капель. Как правило, эксперименты по зародышеобразованию измеряют изменение скорости зародышеобразования с перенасыщением. Участок $\ln J$ от $1/\Delta\mu^2$ даст прямую линию градиента $-16\pi\gamma^3 v_c^2/3kT$ и перехват $\ln\Omega$, при условии применимости классической теории нуклеации. Следовательно, γ и Ω могут быть определены. Альтернативно, критический гомогенный предел перенасыщения может быть найден экспериментально, и тогда γ и Ω могут быть вычислены путем установки $\ln J$ на ноль. Классическая гетерогенная теория нуклеации, зарождение происходит на чужеродном субстрате, с большей скоростью, чем гомогенная нуклеация.

Подобно гомогенному случаю, скорость гетерогенной нуклеации, J_{het} , может быть выражена как:

$$J_{het} = W^* n(i^*), \quad (1.21)$$

(аналогично уравнению 1.7)

Определение $n(i^*)$ равновесной концентрации критических ядер $n(i^*)$ определяется как:

$$n(i^*) = n_0 \exp\left[\frac{\Delta G_{het}^*}{kT}\right], \quad (1.22)$$

где n_0 – концентрация адсорбированного атома на подложке, а ΔG_{het}^* – свободная энергия Гиббса образования критического ядра.

Определение ΔG^* , свободной энергии Гиббса образования критического ядра. Значение ΔG_{het}^* зависит от формы критического ядра на подложке. Изотропные ядра имеют форму колпачка, анизотропные ядра могут быть в форме диска или многоугольника, в зависимости от степени анизотропии. Существует также статистический вклад в ΔG_{het}^* , который не зависит от размера или формы ядра, который учитывает распределение кластеров и отдельных адсорбированных атомов среди участка адсорбции с плотностью n_s . Этот термин ΔG_{conf} определяется как:

$$\Delta G_{conf} = -kT \ln\left(\frac{n_0}{n_s}\right), \quad (1.23)$$

Подставляя ΔG_{conf} в формулу (1.22):

$$n(i^*) = n_s \exp \left[-\frac{\Delta G_{het}^*}{kT} \right], \quad (1.24)$$

где ΔG_{het}^* – свободная энергия Гиббса образования критического ядра, исключая вклад ΔG_{conf}

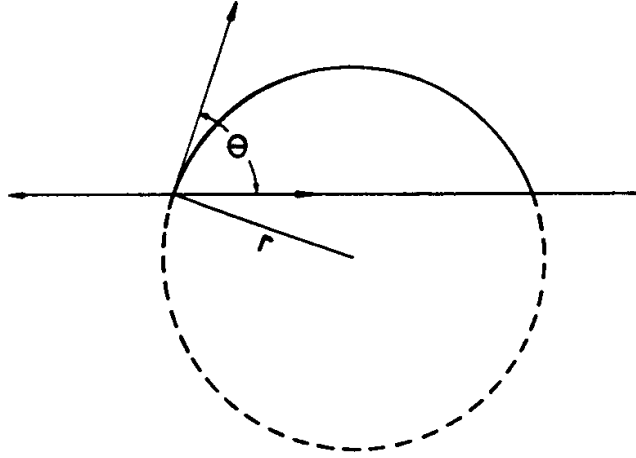


Рисунок 1.4 – Ядра в форме колпачка

Угол контакта θ можно определить, рассматривая межфазные натяжения как силы и уравнивая их в плоскости подложки, что приводит к уравнению Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sx}}{\gamma_{vx}}, \quad (1.25)$$

Использование классического метода рассмотрения кластера как объемного кристалла с включенными в него терминами для учета его поверхности дает:

$$\Delta G_i = -\frac{4}{3v_c} \pi r^3 \Delta \mu \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) + 4 \left(\frac{1 - \cos\theta}{2} \right) \pi r^2 \gamma_{vx} + \pi r^2 \sin^2\theta (\gamma_{sx} - \gamma_{sv}), \quad (1.26)$$

Подставляя для $\gamma_{sx} - \gamma_{sv}$, используя уравнение Юнга, это дает:

$$\Delta G_i = -\frac{4\pi r^3 \Delta \mu}{3v_c} f(\theta) + 4f(\theta) \pi r^2 \gamma_{vx}, \quad (1.27)$$

где

$$f(\theta) = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4. \quad (1.28)$$

Максимизация ΔG_i по отношению к r приводит к:

$$r^* = \frac{2\gamma v_c}{\Delta\mu}, \quad (1.29)$$

то есть уравнение Гиббса-Томсона еще раз и

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi\gamma_{sx}^3 v_c^2}{3\Delta\mu^2} f(\theta) = \frac{\sum_n A_n \gamma_n}{3} = \Delta G_{hom} * \frac{V_{het}^*}{V_{hom}^*}, \quad (1.30)$$

где ΔG_{hom} – свободная энергия образования Гиббса для гомогенного зародышеобразования этой системы, а V_{het}^* и V_{hom}^* – объемы гетерогенного и соответствующего критического ядра, соответственно.

При $\theta = 180^\circ$ зародышеобразование не происходит на подложке и получается однородное значение ΔG^* . Если $\theta = 0$, происходит полное смачивание, и эта модель не предсказывает барьер нуклеации. Для $\theta = 0$, тем не менее, критическим ядром будет 2-D однослойный диск, и поэтому уравнение (1.30) не будет применяться для таких случаев очень сильной адсорбции атомов на подложку.

Форма диска может возникнуть, если:

1 адсорбция атома на подложке очень сильная, образуя однослойный 2D-диск или

2 ядро трехмерное и анизотропное.

Свободная энергия формирования Гиббса для любой формы будет:

$$\Delta G_i = -\left(\frac{\pi r^2 h \Delta\mu}{v_c}\right) + \pi r^2 (\gamma_{sx} + \gamma_2 - \gamma_{sv}) + 2\pi r h \gamma_1, \quad (1.31)$$

Для однослойного диска h является константой, равной высоте атома, перпендикулярной поверхности подложки, тогда как для анизотропного, менее сильно адсорбированного ядра h будет определяться по закону Гиббса-Вульфа.

(I) однослойные диски

Максимизация ΔG_i относительно r приводит к:

$$r^* = \frac{\gamma_1}{\left(\frac{\Delta\mu}{v_c}\right) - [\gamma_{sx} + \gamma_2 - \gamma_{sv}]/h}, \quad (1.32)$$

а также

$$\Delta G_{het}^* = \frac{\pi h \gamma_1^2}{(\Delta\mu/v_c) - [\gamma_{sx} + \gamma_2 - \gamma_{sv}]/h} = \pi r^* h \gamma_1, \quad (1.33)$$

Обратите внимание, что в этом случае ΔG_{het}^* равна половине краевых свободных энергий, поскольку критическое ядро является двумерной, а не трехмерной равновесной формой. Любая другая двумерная критическая форма

равновесия ядра также будет иметь ΔG_{het}^* , равную половине краевых членов свободной энергии.

Определение W^* , скорость попадания. Столкновение атомов с растущим ядром может происходить либо:

1. прямое столкновение атомов из пара на поверхность ядра (как при гомогенном зародышеобразовании) или
2. столкновение адсорбированных атомов с помощью поверхностной диффузии адсорбированных атомов к периферии ядра.

Для прямого удара скорость W_d^* является тем же выражением, что и для случая гомогенной нуклеации, то есть:

$$W_d = R^* s^*, \quad (1.34)$$

(т.е. уравнение 1.18), где s^* = площадь поверхности критического ядра. Для столкновения с адсорбированным атомом скорость W_s^* равна:

$$W_s^* = R^* l^* \alpha_0 \exp \left[\frac{\Delta G_{des} - \Delta G_{sd}}{kT} \right], \quad (1.35)$$

где l^* – длина окружности ядра на поверхности подложки, α_0 – расстояние перехода ад.атома, ΔG_{des} – свободная энергия активации для десорбции и ΔG_{sd} – свободная энергия Гиббса для поверхностной диффузии.

Для зародышеобразования из пара скорость столкновения ад.атома> скорость прямого столкновения, следовательно, скорость столкновения определяется формулой (1.35). Для нуклеации из раствора/расплава, однако, часто верно обратное, и в этом случае скорость столкновения будет определяться уравнением (1.18).

Общая классическая гетерогенная нуклеация. Объединение формул (1.7) и (1.22), классическая гетерогенная скорость нуклеации становится:

$$J_{het} = W^* n_s \exp \left[-\frac{\Delta G_{het}^*}{kT} \right], \quad (1.36)$$

или же:

$$J_{het} = \Omega_{het} \exp \left[-\frac{\Delta G_{het}^*}{kT} \right] \quad (1.37)$$

где W_{het} – пред-экспоненциальный фактор. Как и в случае гомогенной нуклеации, W_{het} также не очень зависит от пресыщения.

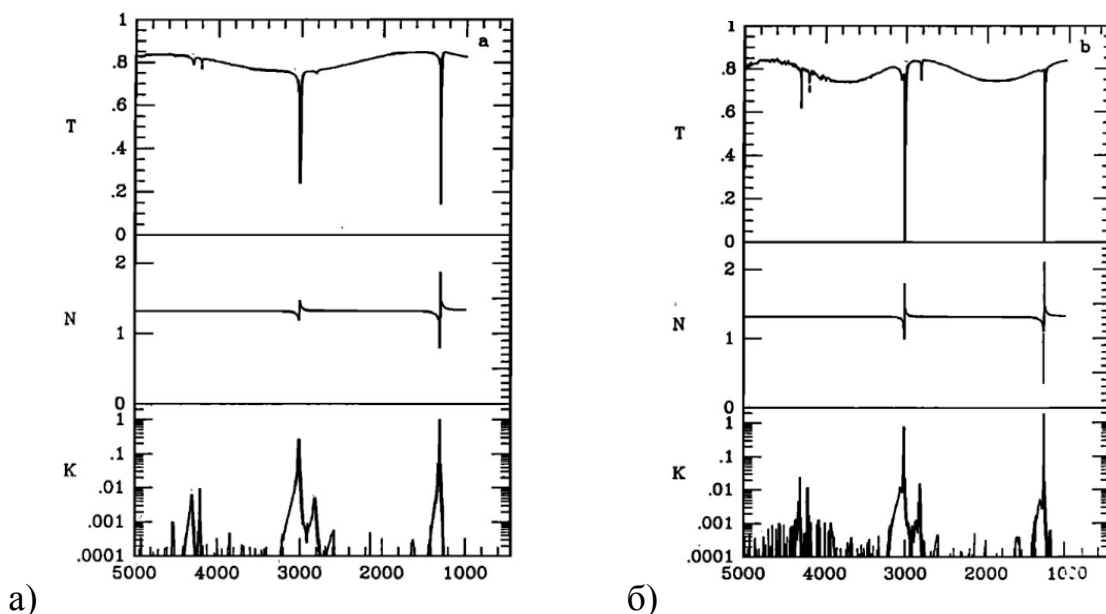
1.2 Обзор оптических характеристик конденсированного метана

Метан, бесцветный газ без запаха, который в изобилии встречается в природе. Метан является самым простым представителем парафиновых углеводородов и является одним из самых мощных парниковых газов. Его химическая формула CH_4 . Углеводороды, главным образом метан (CH_4),

являются важными второстепенными составляющими среди внешних планет. Например, твердый CH_4 , как полагают, присутствует в облаках Урана [10] и Нептун [11]. Текущая модель Титана включает в себя океан CH_4 и несколько других органических веществ [12]; вблизи тропопаузы Титана ($T = 72 \text{ K}$) CH_4 могут конденсироваться в виде твердых веществ [13]. Конденсированный CH_4 (возможно, кристаллический) был идентифицирован на Triton [14] и Pluto [15]. Кроме того, хотя ожидается, что CH_4 и другие алифатические углеводороды не входят в состав компонентов комет и межзвездного вещества [16].

Для применений в дистанционном зондировании оптическими методами, спектральные характеристики ожидаемых химических веществ имеют важное значение. Необходимая спектральная информация включает в себя положения полосы и коэффициенты ослабления. Для конденсированных частиц оценка рассеяния, отражения и поглощения частиц требует лабораторных данных о сложных показателях преломления в дополнение к знанию размеров и форм частиц. Данные о комплексных показателях преломления также могут быть использованы при оценке глубины проникновения энергичных частиц во льдах, например, в кометах и межзвездных зернах [17].

Данные о спектральных характеристиках кристаллических углеводородов ограничены. Чрезвычайно слабое поглощение в области 6000 \AA обусловлено обертонами высокого порядка и комбинациями колебательных мод. Однако сильное и резкое поглощение существует в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне из-за активных основ инфракрасного излучения и различных полос обертонов и комбинаций. Инфракрасный спектр твердого CH_4 , нанесенного на подложку 10 K , был представлен в работе [18]. Спектр имеет один компонент для инфракрасных активных основ ν_3 и ν_4 . Этот спектр отличается от спектров кристаллического CH_4 , представленных [19], в которых присутствуют несколько компонентов ν_3 и ν_4 . В другом сообщении комплексные показатели преломления кристаллического CH_4 были определены по спектральным измерениям образцов при 20 K [20]; спектральные особенности отличаются от тех, о которых сообщалось ранее. Одна из трудностей при интерпретации таких данных заключается в характеристике выборок. При конденсации при чрезвычайно низких температурах твердый CH_4 может быть аморфным; кроме того, он имеет фазовый переход при $20,4 \text{ K}$ [21]. Таким образом, если образцы надлежащим образом не отождествлены, в спектрах могут появиться характерные особенности двух или более фаз. Представлены спектры ближнего и среднего ИК ($10000 - 450 \text{ cm}^{-1}$) тонких пленок кристаллической фазы I и фазы II CH_4 , комплексные показатели преломления, полученные на основе этих данных. Результаты должны быть полезны при интерпретации наземных и космических данных.



а) для фазы II CH_4 ($T=15$ K)
 (Верхний) Спектр пропускания для образца толщиной $2.02 \mu\text{m}$
 (Средний) действительные значения коэффициентов преломления
 (Внизу) мнимая часть значений показателя преломления (значения меньше 0.001 может быть загрязненный шум)
 б) для фазы I CH_4 ($T=30$ K)
 (Верхний) Спектр пропускания для образца толщиной $1.02 \mu\text{m}$
 (Средний) действительные значения коэффициентов преломления
 (Внизу) мнимая часть значений показателя преломления (значения меньше 0.001 может быть загрязненный шум)

Рисунок 1.5 – Результаты для среднего ИК

На рисунке 1.5 представлены спектры для выбранных толщин пленки. Инфракрасный спектр фазы CH_4 демонстрирует широкие бесструктурные поглощения $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$, которые обусловлены модами ν_4 и ν_3 соответственно; также присутствует несколько обертонов и комбинаций, например, $2\nu_4$ при $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 + \nu_4$ при $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$, $3\nu_4$ при $\sim 3900 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 + \nu_4$ при $\sim 4200 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_3 + \nu_4$ при $\sim 4300 \text{ cm}^{-1}$. Самые сильные черты ближнего ИК-диапазона – при $\sim 5570 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 5800 \text{ cm}^{-1}$, и $\sim 5990 \text{ cm}^{-1}$; возможно, они связаны с $2\nu_4 + \nu_3$, $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ и $2\nu_3$ соответственно. При охлаждении образца ниже $20,4 \text{ K}$ (фаза II) поглощения усиливаются, и каждая полоса развивает тонкую структуру. Эти изменения были приписаны различиям в вращательном/ориентационном беспорядке в двух фазах [22].

1.3 Теплофизическая и оптическая характеристика метанола

Метанол является одноатомным простейшим спиртом. Одинарная метиловая группа CH_3 молекулы метанола связана с гидроксильной группой OH . Среди всех простейших спиртов молекула метанола является самой

короткой и подвижной, что делает ее подходящим объектом для моделирования свойств спиртов с большим комплексом молекул [23–28]. Простая структура молекулы метанола наиболее очевидно проявляется в ее свойствах [29–35]. В отличие от твердой воды, которая при нормальных условиях является ассоциированным веществом с сильными тетрагонально направленными объединенными Н-связями, одноатомные спирты в конденсированном состоянии рассматриваются как связанные объекты с умеренными Н-связями и структурой цепи [23–26]. Влияние кооперативной водородной связи на различные свойства спиртов уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле. При различных температуре и давлении метанол имеет больше равновесных фаз, чем этанол [26–28, 35]. Полиморфизм кристаллических фаз метанола определяется его Н-связями, которые сильнее дисперсионных молекулярных взаимодействий, и его более простой молекулярной структурой по сравнению с этанолом. В исследованиях [36–38] теплопроводности спиртов (этанола и изомеров пропилового спирта) в разных полиморфных состояниях было обнаружено, что этанол имеет одинаковую температурную зависимость теплопроводности, (особенно при низких температурах) в фазах метастабильного ориентационно-неупорядоченного кристалла и стекла (структурно неупорядоченное твердое вещество).

При равновесном давлении паров и понижении температуры метанол кристаллизуется при $T_m = 175,37$ К, переходя в фазу ориентационного разупорядоченного состояния (β фаза) [39]. При дальнейшем снижении температуры превращение твердого тела в низкотемпературную ориентационно упорядоченную фазу происходит при $T_{\alpha-\beta} = 157,4$ К. Их пространственные группы: P_{212121} для α фазы и C_{mcm} для β фазы [35]. В отличие от ситуации с этанолом и пропанолом, быстрое охлаждение жидкой фазы препятствует стеклованию в метаноле. Процесс стеклования в метаноле можно обнаружить при газофазной конденсации на охлажденную подложку ниже $T_g = 103,4$ К [20, 40]. Плохая стеклообразующая способность этого вещества обусловлена структурой его жидкой и кристаллической фаз, которые состоят из зигзагообразных цепочек чередующихся Н-связанных молекул. Стекланную фазу метанола можно получить, добавив небольшое количество воды (~6,5 мол. % H_2O) к нему [41]. Стеклование в метаноле с примесью воды происходит при достаточно широком температурном интервале $T_g = 100–120$ К [33].

Стекловидный образец метанола с примесью H_2O был получен путем сверхбыстрого охлаждения ($50 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$) до температуры кипения жидкого N_2 при нормальном давлении. При нагревании выше T_g образец стекла превращается в переохлажденную жидкость. При дальнейшем повышении температуры выше 121 К переохлажденная жидкость кристаллизовалась самопроизвольно, и теплопроводность образца резко возрастала [39].

Экспериментальная температурная зависимость теплопроводности $k(T)$, кристаллического (α и β фазы), стекловидного метанола и в состоянии SCL с 6,6% H_2O показаны на рисунке 1.6 вместе с температурами стеклоперехода T_g и ориентационными фазовыми переходами $T_{\alpha-\beta}$. Зависимость $k(T)$

кристаллического образца имеет некоторые интересные особенности. Теплопроводность β -фазы (ориентационно-неупорядоченного кристалла) не зависит от температуры (Рисунок 1.6 б)

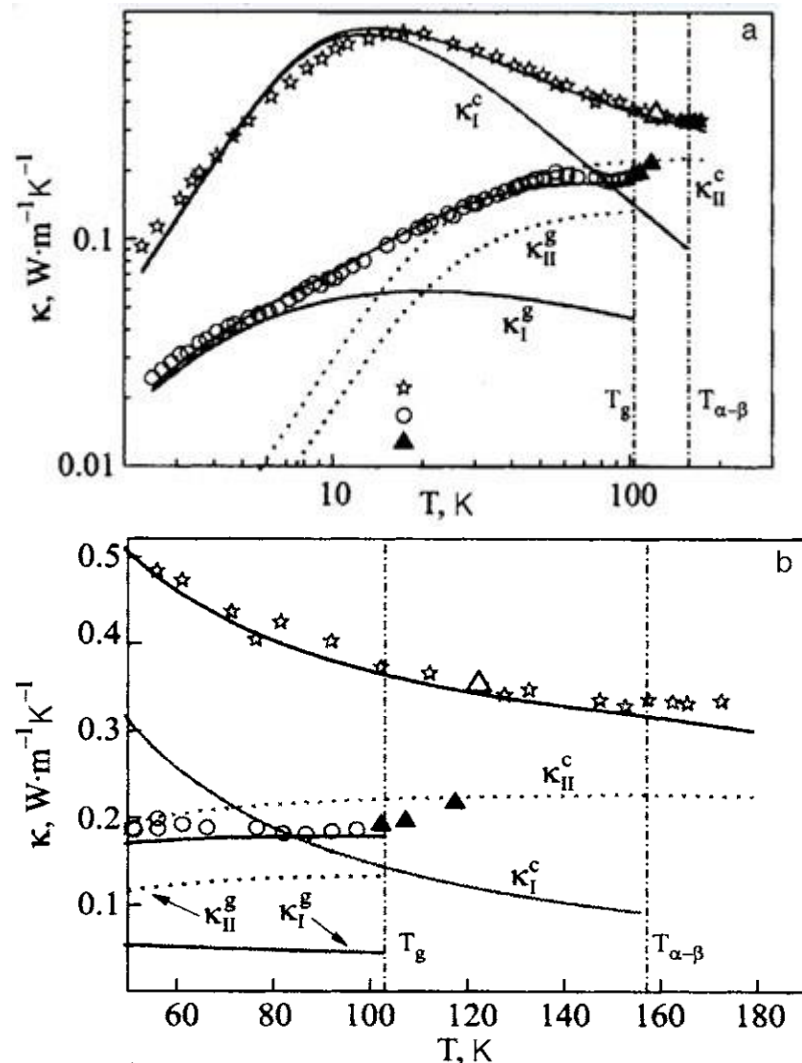


Рисунок 1.6 – Температурная зависимость теплопроводности чистого метанола в α и β фазах (звездочки), в состоянии стекла (\blacktriangle) и сверхпереохлажденной жидкости (\circ) с 6,6% H_2O

Теплопроводность образца после кристаллизации из переохлажденной жидкости при $T = 121$ K (Δ). Штриховыми прямыми обозначены T_g и $T_{\alpha-\beta}$. Теоретический расчет вклада теплопроводности для α фазы и состояния стекла: κ_1 (T) (сплошные линии) относятся к распространяющимся акустическим фононам; Пунктирными линиями κ_2 (T) обозначены локализованные коротковолновые моды. Сплошные линии представляют собой сумму

$$\kappa = \kappa_1^j + \kappa_2^j, \quad (1.38)$$

где $j = c$ или g для α фазы и состояния стекла соответственно. Результаты представлены в двойном логарифмическом масштабе в широком интервале температур (а) и в простой шкале в интервале $T > 60$ К (b).

Это согласуется с тем фактом, что стекловидное состояние метанола имеет много общих структурных особенностей с кристаллом β -фазы [24, 29, 30]. В ориентационно упорядоченной α фазе $k(T)$ увеличивается с понижением температуры, проходит через широкий максимум и затем уменьшается, т.е. кривая имеет колоколообразную форму, характерную для ориентационно упорядоченного молекулярного кристалла. Теплопроводность образца стекла заметно отличается: $k(T)$ увеличивается с температурой, имеет небольшой изгиб около $T = 7$ К, проходит через размытый максимум при $T \approx 55$ К, затем уменьшается до широкого минимума, и начинает снова увеличиваться в переохлажденном жидком состоянии. Наибольшее значение $dk(T)/dT$ наблюдается ниже 4 К. Широкий минимум на кривой $k(T)$ представляет собой аномальную характеристику теплопроводности стекла [34] (Рисунок 1.7 б). Теплопроводность образца метанол- H_2O , кристаллизованного при $T > 121$ К, в пределах погрешности эксперимента совпадает с $k(T)$ образца, приготовленного путем кристаллизации чистого метанола при $T \approx T_m$.

Поведение $k(T)$ метанола стекла аналогично поведению стекол этанола и 1-пропанола [36, 37] Рисунок 1.8. По сравнению с другими спиртами $k(T)$ стекловидного метанола возрастает наиболее быстро с температурой вплоть до широкого максимума. Самые высокие значения $k(T)$ в метаноле близки к этанолу и 1-пропанолу. Особенно интересно, что аномалия на кривой $k(T)$ проявляется в интервале 50 – 120 К.

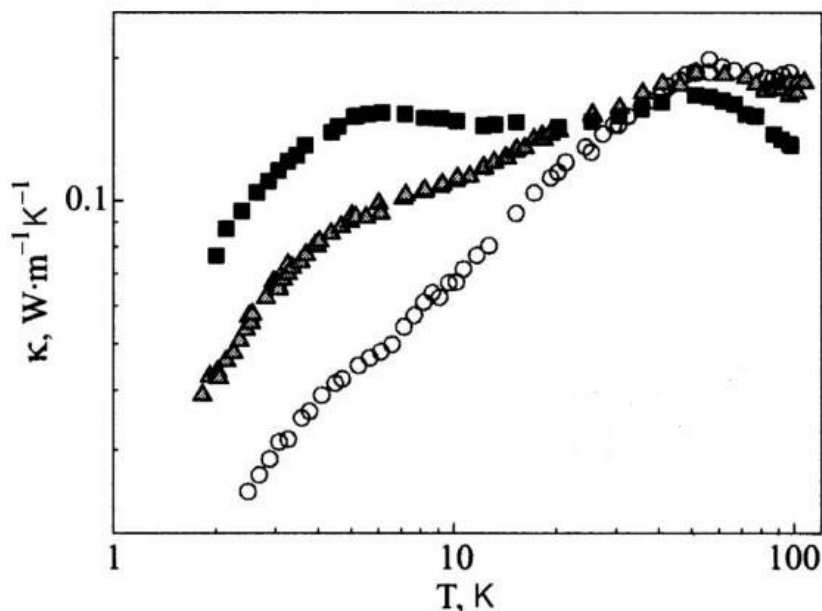


Рисунок 1.7 – Температурные зависимости теплопроводности чистого 1-пропанола [38] (■), этанола [36, 37] (▲) и метанола с 6,6% H_2O в стекловидном состоянии [39] (○)

Показано, что в твердых состояниях теплопроводность $k(T)$ представляет собой сумму двух вкладов: $k_1(T)$ соответствует распространяющимся фононам, которые являются основными переносящими тепло частицами и зависят от поступательного и ориентационного упорядочения молекул. Компонент $k_2(T)$ учитывает перенос тепла при локальных возбуждениях. $k_2(T)$ практически не зависит от состояния метанола (стекла или ориентационно-упорядоченного кристалла). В теплопроводности метанольного стекла обнаружена аномальная особенность: размытый минимум на кривой $k(T)$ вблизи температуры стеклования [40 – 43]. Такое поведение $k(T)$ аналогично поведению в этаноловом стекле и двух изомерах пропанола.

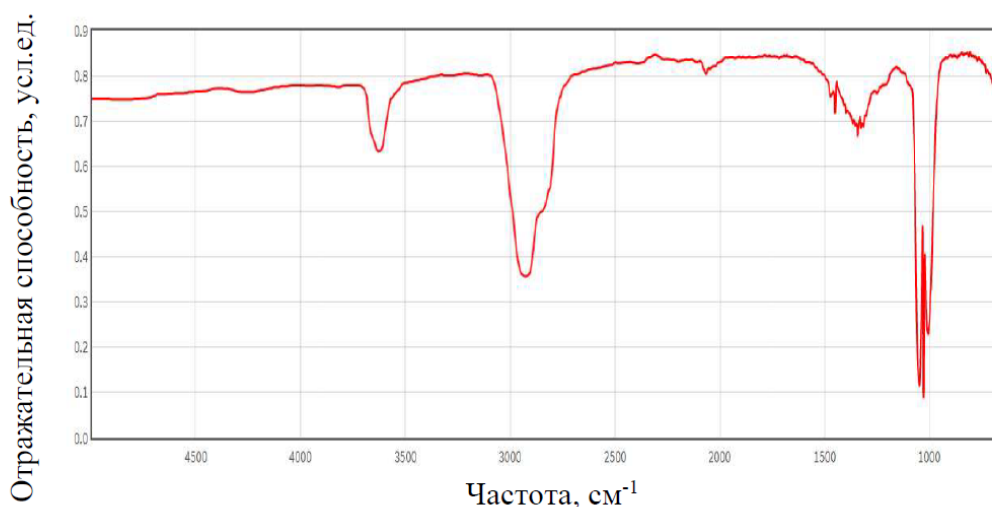


Рисунок 1.8 – ИК-спектр метилового спирта в газообразном состоянии

Спектры были измерены на дисперсионных приборах, часто в тщательно отобранных растворителях, и, следовательно, могут отличаться в деталях от измерений на приборах FTIR или в других химических средах.

1.4 Вращательная и колебательная спектроскопия HFC 134a

Гидрофторуглеродный HFC 134a (CF_3CFH_2) является основной заменой хлорфторуглеродного CFC 12 (CF_2Cl_2) в многочисленных применениях, включая автомобильное кондиционирование воздуха, а также бытовое и коммерческое охлаждение. В данном разделе описано комплексное спектроскопическое исследование этой молекулы. В работе [44] точные микроволновые частоты и молекулярные константы для основного колебательного состояния были получены с помощью микроволнового спектрометра с Фурье-преобразованием с импульсным молекулярным пучком. Новые изотопные измерения в микроволновом состоянии основного состояния также были сделаны для улучшения структурного определения основного состояния. Инфракрасный и рамановский спектры были получены, и все 18 колебаний были обнаружены и назначены. CO_2 -лазер высокого разрешения (3

МГц) с боковой полосой СВЧ-излучения и электрорезонансный оптотермический спектрометр использовались для наблюдения инфракрасного спектра молекулярного пучка в окрестности газовой фазы низкого разрешения при 975 см^{-1} , назначенной здесь и в некоторых более ранних исследованиях как ν_{15} , A'' – симметрия, CH_2 -порода. Две полосы С-типа почти одинаковой интенсивности наблюдаются при высоком разрешении с исходными значениями $974,35$ и $974,87\text{ см}^{-1}$. Наличие двух колебательных полос симметрии A' объясняется сильным ангармоническим перемешиванием вибрации ν_{15} с соседней комбинационной вибрацией. На основании наших инфракрасных измерений низкого разрешения мы определяем возмущающее состояние как уровень комбинации $3\nu_{18} + \nu_8$. Наконец, экспериментальные результаты используются для расчета вибрационного вклада в теплоемкость и сравниваются с результатами предыдущих экспериментальных и теоретических работ, включая наши собственные расчеты электронной структуры с использованием базиса $\text{HF} / 6 - 31\text{G}^*$.

Ввиду их менее вредного воздействия на химический состав озона в верхних слоях атмосферы, в последнее время наблюдается большой интерес к фторированным углеводородам (ГФУ) в качестве заменителей хлорфторуглеродов (ХФУ), широко используемых во многих промышленных и бытовых применениях. Чтобы оценить полезность ГФУ в качестве заменителей ХФУ, необходимо иметь в наличии фундаментальные химические и физические данные, позволяющие оценить их термодинамические свойства, атмосферные спектры, токсичность, воспламеняемость и т. д. Например, вращательные и инфракрасные спектроскопические измерения предоставляют данные о вращательных постоянных и вибрационной частоте, которые могут использоваться для прямого расчета атмосферных спектров и термодинамических свойств ГФУ [45]. Кроме того, спектроскопические измерения обеспечивают надежные калибровочные точки для оптимизации базисных наборов или силовых полей для *ab initio* электронных структур или молекулярно-механических расчетов различных молекулярных свойств. За последние 60 лет было проведено большое количество исследований колебательной спектроскопии фторированных этанов. Спектры этих молекул представляют интерес, поскольку ожидается наличие ряда тонких взаимодействий, и сравнение точных измерений с результатами расчетов обеспечивает строгую проверку нашего уровня понимания внутримолекулярных явлений, таких как ангармоническое и кориолисово взаимодействие. В частности, присутствие в этих молекулах затрудненного внутреннего вращения дает прекрасную возможность улучшить наше понимание взаимодействий, которые определяют конформации органических молекул. Присутствие низкочастотных вращательных колебаний, однако, также значительно усложняет спектроскопические измерения за счет введения высокой плотности колебательных горячих полос в спектры, измеренные при комнатной температуре, и в результате всех этих факторов наблюдается

значительное разногласие, связанное с определением и распределением колебаний в этих молекулах.

На рисунке 1.9 показаны инфракрасные и рамановские спектры низкого разрешения ГФУ 134а. В таблице 1.2 перечислены положения колебательных полос, определенных по данным инфракрасного и комбинационного рассеяния на рисунке 1.10. ГФУ 134а имеет симметрию точечной группы C_s , причем единственным элементом симметрии является плоскость симметрии, которая включает ось С-С. Теория групп предсказывает, что в общей сложности должно быть 18 колебательных мод с 11 A' (полностью симметричными) и 7 A'' (не полностью симметричными) модами. Вибрации A' и A'' являются инфракрасными и активными в комбинационном режиме. Ожидается, что рамановские колебания симметрии A' (полностью или частично) поляризованы, тогда как вибрации A' деполаризованы.

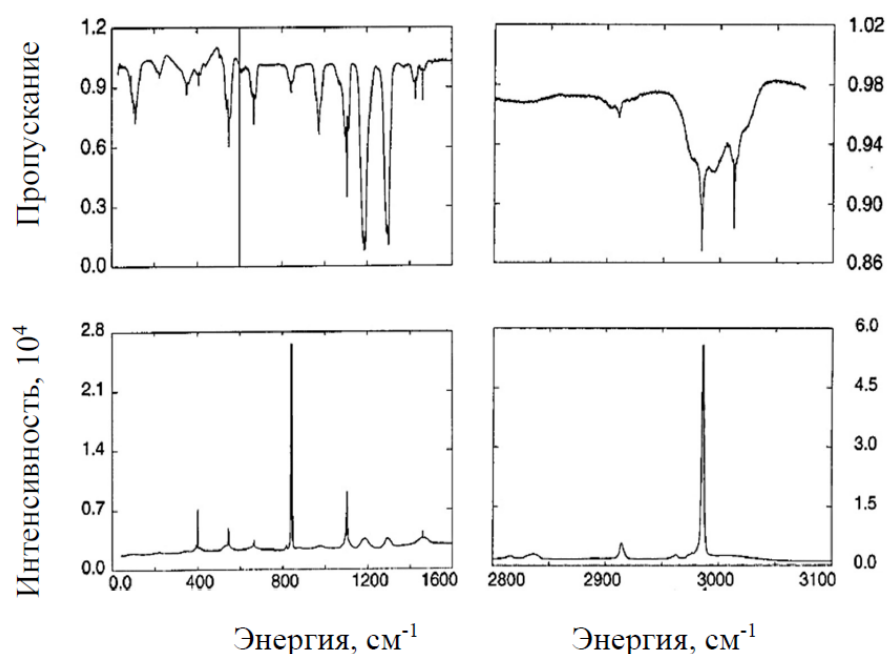


Рисунок 1.9 – Спектры инфракрасного пропускания (вверху) и комбинационного рассеяния (внизу) ГФУ 134а [44]

Спектральное разрешение инфракрасного спектра составляет $0,2 \text{ см}^{-1}$, в то время как спектр комбинационного рассеяния составляет около 1 см^{-1} . Давление ГФУ 134а составляло 101,3 кПа для данных комбинационного рассеяния, тогда как для инфракрасного спектра давление 1,33 кПа использовалось в дальней инфракрасной области (ниже 600 см^{-1}) и 0,67 кПа в средней и ближней инфракрасной областях (выше 600 см^{-1}). Вертикальная линия, которая появляется при 600 см^{-1} в инфракрасном спектре, разделяет данные, измеренные при этих двух давлениях. Длина пути газовой ячейки, используемой для инфракрасных измерений, составляла 25,3 см.

Таблица 1.2 – Поляризации для более интенсивных комбинационных линий.

| Mode | Symmetry | Infrared (cm ⁻¹) | Raman (cm ⁻¹) | Raman polarization |
|------------|----------|------------------------------|---------------------------|--------------------|
| ν_1 | A' | 2984 | 2985 vs | P |
| ν_2 | | 1465 | 1464m | P |
| ν_3 | | 1429 | | P |
| ν_4 | | 1298 | 1301m | |
| ν_5 | | 1186 | | |
| ν_6 | | 1106 | 1107m | P |
| ν_7 | | 845 | 843vs | P |
| ν_8 | | 666 | 673m | P |
| ν_9 | | 549 | 557m | P |
| ν_{10} | | 410 | 410m | P |
| ν_{11} | | 226 | 230vw | |
| ν_{12} | A'' | 3010 | 3010w | DP |
| ν_{13} | | 1301 | 1301m | DP |
| ν_{14} | | 1203 | 1189m | DP |
| ν_{15} | | 975 | 975w | DP |
| ν_{16} | | 533 | 542w | |
| ν_{17} | | 351 | 355w | |
| ν_{18} | | 109 | 113vw | |

Точные микроволновые частоты и молекулярные константы были получены для основного колебательного состояния с помощью микроволнового спектрометра с Фурье-преобразованием с импульсным молекулярным пучком. Две полосы С-типа почти одинаковой интенсивности наблюдаются при высоком разрешении с исходными значениями 974,35 и 974,87 см⁻¹. Наличие двух колебательных полос симметрии A' объясняется сильным ангармоническим перемешиванием вибрации ν_{15} с соседней комбинационной вибрацией.

Выводы и постановка задачи

На основании анализа библиографических данных, приведенных в данной части работы, были сформулированы следующие выводы о теплофизических, оптических и структурных свойствах исследуемых нами органических веществ:

1 прослеживается влияние температуры и давления конденсации на формирование структуры криоконденсатов метан, метанол и фреона 134. Однако остается открытым вопрос зависимости влияния параметров условий конденсации на структуру формируемой криопленки изучаемых органических веществ.

2 данные об оптических характеристиках структурных форм кристаллов этих веществ при низких и сверхнизких температурах ограничены, в этой связи возникает необходимость дополнительных экспериментальных, теоретических оптических исследований.

3 недостаточно описаны способы получения стеклообразных форм исследуемых веществ при низких температурах.

Вследствие приведенных нами выводов были определены следующие задачи исследования:

1 изучить экспериментальным методом теплофизические и оптические свойства тонких пленок криовакуумных конденсатов, выбранных нами органических веществ в ИК-спектрометрическом диапазоне, находящихся в различных структурных состояниях.

2 определить влияние температуры осаждения образцов на колебательные спектры криоконденсатов исследуемых веществ;

3 термографическим методом на фиксированной частоте полосы поглощения характеристических колебаний молекул определить температурные границы существования различных структурно-фазовых состояний исследуемых образцов;

4 методом двухлучевой лазерной интерферометрии определить коэффициенты преломления, скорость роста и толщину криопленок в зависимости от температуры.

2 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Криовакуумные конденсаты газов, в особенности склонные к образованию стеклообразных состояний с их последующими трансформациями, представляют собой идеальные объекты для изучения процессов, протекающих в разупорядоченных аморфных твердотельных системах. Тот факт, что имеется возможность точного контроля условий криоосаждения, таких как температура конденсации и скорость образования криопленки, позволяет установить однозначную корреляцию между свойствами криоконденсатов и указанными условиями их образования. Это, в свою очередь, позволяет экспериментально верифицировать различные теоретические модели процессов формирования и модифицирования конденсированных объектов с разупорядоченной структурой. Однако зачастую малые значения энергий активации между различными структурными состояниями тонких пленок криоконденсатов ограничивают использование аналитических методов, которые могут оказывать соизмеримые внешние воздействия на исследуемый образец и, тем самым, стимулировать изменения в структуре криопленок [46].

В данной работе объектом исследований являются тонкие пленки криовакуумных конденсатов органических молекул образованные на охлаждаемой криоповерхности в интервале температур от 16 до 130 К и давлений от 10^{-5} до 10^{-2} Торр, приводящий к изменению отражательной способности криоповерхности в ИК – диапазоне спектра.

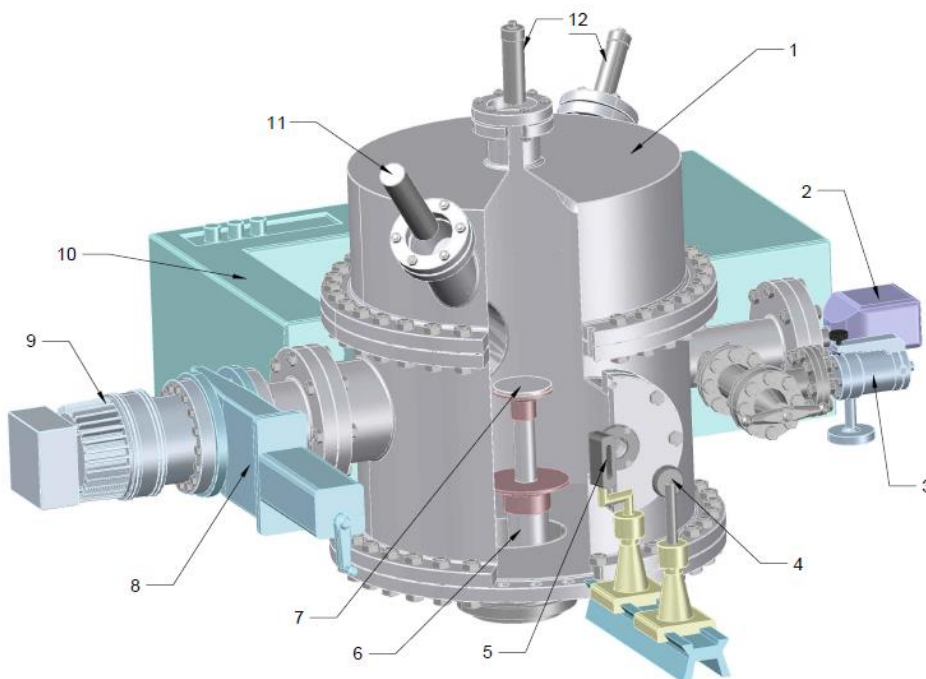
2.1 Экспериментальная установка для изучения ИК – спектрометрических характеристик криоконденсированных пленок органических веществ.

Комплексные исследования проводились на экспериментальной установке, представляющий собой универсальный вакуумный спектрофотометр, разработанный и созданный в лаборатории криофизики и криотехнологий физико-технического факультета. Технологические параметры экспериментальной установки позволяют проводить измерения с предельным вакуумом в рабочей камере установки 10^{-8} Торр, в интервале рабочих температур криоповерхности от 16 до 200 К, в спектральном диапазоне от 400 до 4200 см^{-1} . Контролируемая толщина криопленок находилась в интервале от 0,25 до 25 мкм.

На рисунке 2.1 представлена схема универсальной экспериментальной установки, на которой были проведены исследования влияния полиморфных превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов метана, метанола, этанола и фреона 134а на оптические характеристики, а также определены температурные границы существования их структурно-фазовых состояний. Универсальная экспериментальная установка представляет собой вакуумный криогенный спектрофотометр, основной частью которого является вакуумная камера (1), диаметром и высотой 450 мм. Создание вакуума в камере

осуществляется турбомолекулярным насосом (9) Turbo-V-301, через вакуумный затвор (8). Максимальное значение вакуума в камере достигало $P=10^{-8}$ Торр. Измерение давления проводилось с помощью преобразователя давления FRG-700 (2) связанного с контроллером AGC-100.

Основным элементом камеры является криповерхность (7) диаметром 60 мм и высотой 5 мм, которая установлена на верхнем фланце микрокриогенной машины (6) Gifford-McMahon. Для обеспечения достаточно высокого значения теплопроводности криповерхность была изготовлена из меди, и ее полированная поверхность была покрыта слоем серебра для увеличения отражательной способности. Измерения температуры на криповерхности осуществлялись термопреобразователем и контроллером Lake Shore 325. Определить массу напускаемого газа, сконденсированного на подложку, осуществлялось с помощью натекателя газа из калиброванного объема. Измерения скорости роста и толщины пленки проводились двухлучевым лазерным интерферометром (длина волны 630 нм) с использованием фотоэлектронного умножителя (12) P25a-SS-0-100. Колебательные спектры образовавшейся пленки измерялись с помощью ИК-спектрометра ИКС-29 (10) в интервале частот $400\text{--}4200\text{ см}^{-1}$.

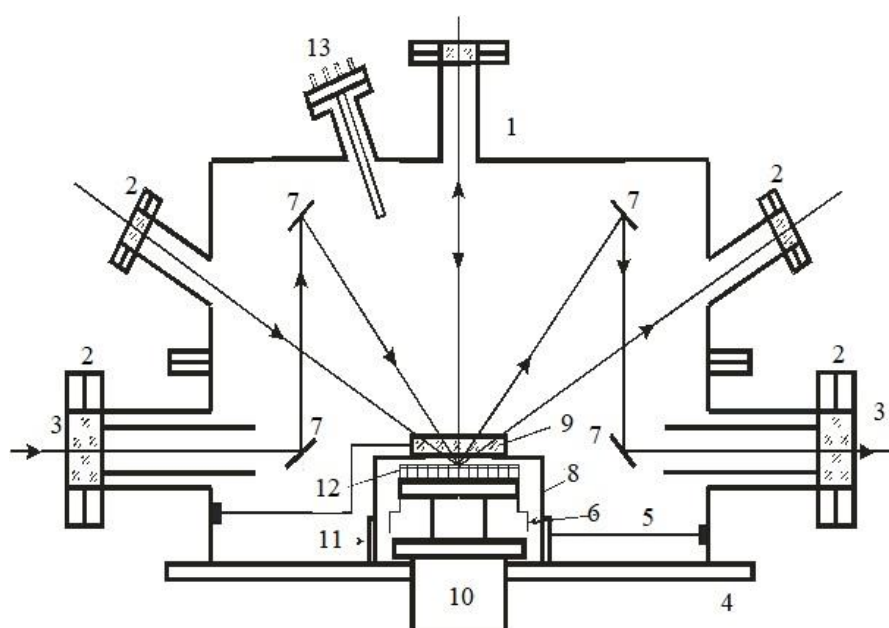


- 1 – вакуумная камера; 2 – преобразователь давления; 3 – система натекания исследуемого газа; 4 – зеркальный отражатель; 5 – источник ИК излучения; 6 – микрокриогенная машина; 7 – криповерхность; 8 – вакуумный затвор; 9 – турбомолекулярный насос; 10 – ИК – спектрометр; 11 – лазер; 12 – фотоэлектронный умножитель

Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки

Последовательность осуществление экспериментов была следующая. В камере создавался вакуум давление $P=10^{-8}$ Торр, затем включалась микрокриогенная машина и криповерхность охлаждалась до температуры конденсации $T_k=16$ К. После перекрытия камеры с помощью системы натекания (3) и в вакуумную камеру осуществлялся напуск исследуемого органического вещества. В результате повышения давления в камере до давления конденсации около $P_k=10^{-4}$ Торр на криповерхности образовывалась пленка криоконденсата исследуемых органических веществ. Двух лучевым лазерным интерферометром (11) измерялись и контролировались скорость роста и толщина образовавшейся пленки.

Описание основных элементов вакуумной камеры в виде схемы представлено на рисунке 2.2

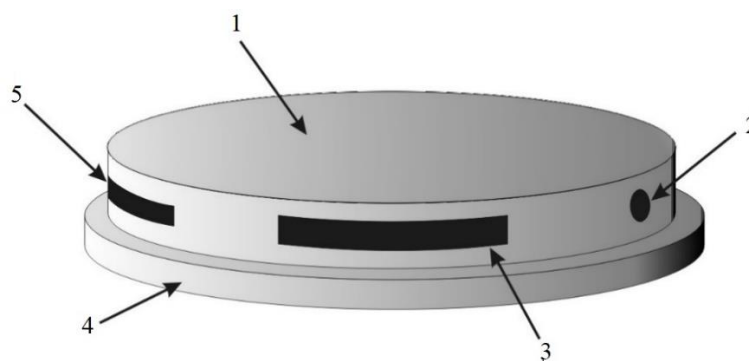


- 1 – корпус камеры; 2 – технологические окна; 3 – оптическое окно;
 4 – основание; 5 – магнитопривод; 6 – криоконденсационный насос;
 7 – зеркальные световоды; 8 – защитный кожух; 9 – пластина;
 10 – рефрижератор; 11 – цилиндрическая задвижка; 12 – криповерхность;
 13 – технологическое окно

Рисунок 2.2 – Схема вакуумной камеры экспериментальной установки

Габаритные размеры основания вакуумной камеры (4): диаметр 450 мм и толщиной 35 мм. Калибровочные и монтажные работы проводились открытием крышки вакуумной камеры. Оптические окна (3) расположенные в корпусе камеры (1), предназначены для ввода излучения двухлучевого лазерного интерферометра. Световоды (7) двухлучевого лазерного интерферометра

обеспечивают различные углы падения луча на криповерхность. Исследования проводились исследований в ИК – диапазоне. В центре камеры расположен рефрижератор (10). Отсечение рабочей поверхности (12) от неконтролируемых процессов предконденсации осуществляется с помощью защитной пластины из бромида калия (9). На верхнем низкотемпературном фланце микрокриогенной машины размещены дополнительные медные пластины, играющие роль криоконденсационных насосов (6). В защитном кожухе (8) имеются отверстия, которые позволяют производить процесс криоткачки с помощью цилиндрической задвижки (11) и магнитопривода (5), это позволяет повысить уровень вакуума в камере.



1 – криповерхность, 2 – термопреобразователь, 3 – платиновый термометр, 4 – теплообменник, 5 – полупроводниковый резистор

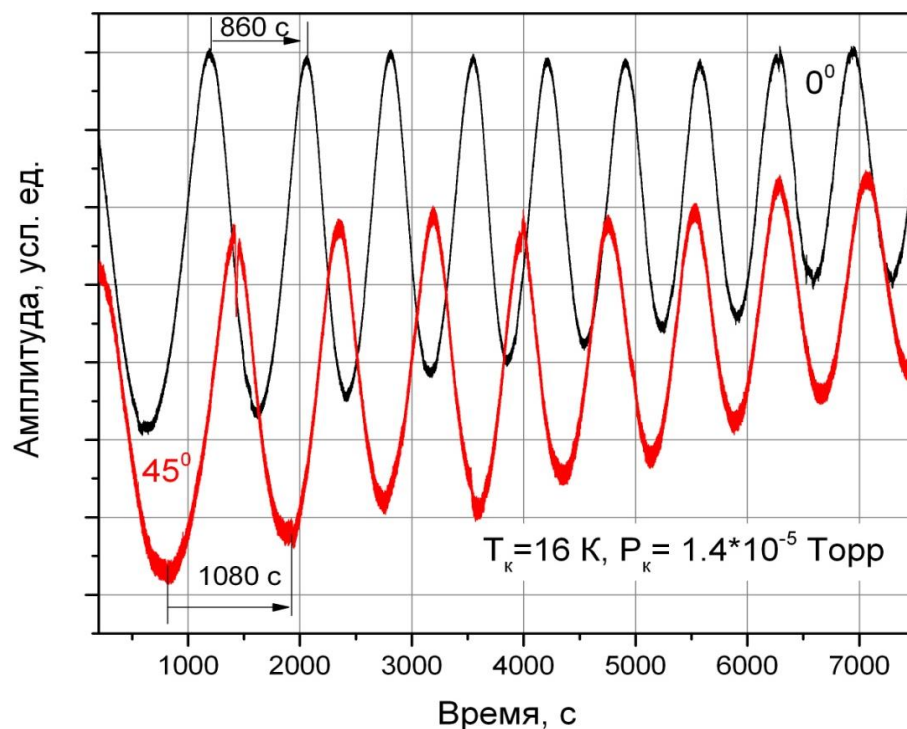
Рисунок 2.3 – Расположение термопреобразователей на криповерхности

При измерении низких температур необходимо учитывать конструкционные особенности и метрологические характеристики экспериментальной установки, которые проявляются при проведении экспериментов. Необходимость обеспечения теплового контакта между термопреобразователями и криповерхностью т.е. между датчиками температуры и исследуемыми органическими веществами является одним из важных условий чистоты проведения экспериментов. Измерение температуры охлаждения криповерхности производилась с помощью манометрического термометра криостата. На рисунке 2.3 показано расположение основных термопреобразователей на криповерхности. Сигналы дистанционной передачи информации со всех термопреобразователей принимал и обрабатывал многоканальный пункт контроля, регулирования и управления ТС 325 фирмы Lakeshore. Основной функцией ТС 325 является регулирование температуры криостата криповерхности по отклонению температуры криповерхности от заданных значений в каждом эксперимента. Приведенная погрешность регулирования низкой температуры в диапазоне от 12 до 32 К составляла $\pm 0,05$ К. При поддержании температуры выше 30 К погрешность регулирования температуры криповерхности существенно снижалась и составляла $\pm 0,05$ К. Погрешность измерения температуры не превышает 0,5 К.

Контроль, измерение и стабилизация давления в вакуумной камере установки осуществлялись с помощью широкодиапазонного преобразователя давления FRG – 700 с контроллером AGC – 10. Диапазон измерений этого датчика давления составляет от 10^{-9} до 10^{-1} Торр. В диапазоне от 10^{-8} до 10^{-1} Торр погрешность измерения давления составила $\pm 0,5\%$.

2.2 Измерение толщины криоконденсатов, скорости роста и коэффициента преломления исследуемых органических веществ

Лазерная интерферометрия, основанная на интерференции излучения лазера, отраженного от криповерхности и от границы раздела криофаз используется для измерения толщины, плотности криоконденсатов, скорости роста и коэффициента преломления исследуемых органических веществ. В процессе конденсации исследуемых органических газов на криповерхности получены интерферограммы, с помощью которых производились расчеты скорости роста пленки, толщины и показатель преломления криокристаллов.



Температура конденсации $T=16 \text{ K}$;
 давления газовой фазы $P=1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$,
 $\alpha=45^\circ$, $\Delta t_1=24,4 \text{ с}$; $\beta=0^\circ$, $\Delta t_2=20,4 \text{ с}$

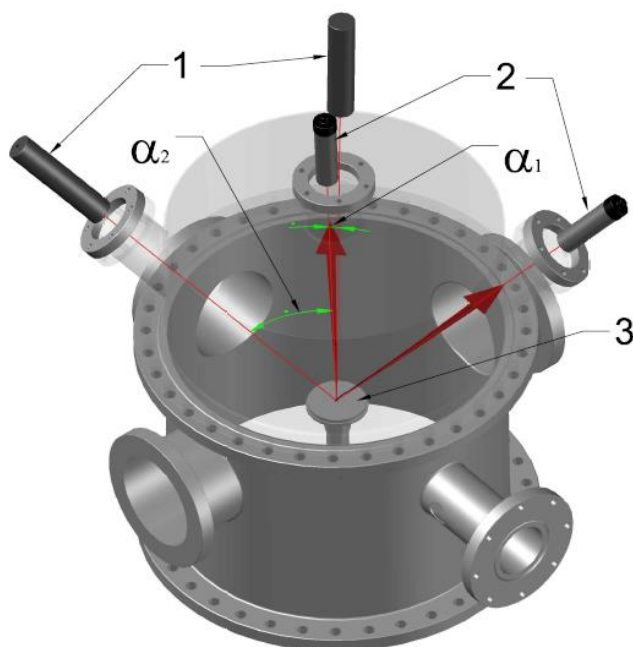
Рисунок 2.4 – Интерферограммы роста тонких пленок криоконденсата метана

Использование представленных на рисунке 2.4 интерферограмм и известных математических соотношений рассчитывались коэффициенты

преломления образцов и объемная скорость роста пленки. Зная массу напущенного в камеру газа, площадь криповерхности, толщину и коэффициент преломления пленки можно определить плотность образцов, конденсированных на криповерхности при различных температурах [46].

Для примера приведены интерферограммы роста пленки метана при температуре криповерхности $T = 16$ К и давлении газовой фазы $P = 1,2 \cdot 10^{-4}$ Торр. Верхняя интерферограмма получена при нормальном угле падения $\beta = 0^\circ$ (черная кривая), а нижняя интерферограмма (красная кривая) получена для угла падения $\alpha = 45^\circ$. Как видно из сравнения интерферограмм, периоды их колебаний различны, что обусловлено отличием в оптических длинах пути лазерного излучения.

Длина волны излучения в двухлучевом лазерном интерферометре составляет $\lambda = 0,633$ мкм, при этом используется принцип He-Ne – лазерноинтерферометрический метод, представленный на рисунке 2.5



1 – лазеры; 2 – фотоумножитель (ФЭУ); 3 – криповерхность

Рисунок 2.5 – Направления лучей интерферометра

Используя интерферограммы полученные в процессе конденсации и соответствующие двум различным углам падения рассчитывается показатель преломления криообразца:

$$n = \sqrt{\frac{\Delta t_1^2 \sin^2 \alpha_1 - \Delta t_2^2 \sin^2 \alpha_2}{\Delta t_1^2 - \Delta t_2^2}}, \quad (2.1)$$

где α_1 и α_2 – углы падения лазерных лучей интерферометра, Δt_1 и Δt_2 – соответствующие углам падения периоды.

Следующие рабочие формулы дают возможность рассчитать: r – толщину конденсата исследуемого органического вещества, v – скорость роста криопленки, если ранее рассчитаны: n – коэффициент преломления и m – порядок интерференции:

$$r = \frac{m\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}}, \quad (2.2)$$

$$v = \frac{m\lambda}{2\Delta t\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}}, \quad (2.3)$$

где Δt – период интерференции порядка m .

Из полученных интерферограмм в процессе измерения была выявлена погрешность расчета толщины криообразца не более 0,5%.

2.3 Колебательная спектроскопия структурно-фазовых превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов

В процессе исследования использовался метод анализа криоконденсированных состояний газов – метод ИК-спектроскопии, основанный на анализе термостимулированных изменений колебательных спектров тонких пленок в диапазонах частот характеристических колебаний молекул [47].

На рисунке 2.6 приведены данные, которые были получены при следующих условиях эксперимента. Исследуемый образец фреона 134a конденсировался из газовой фазы на охлажденной криповерхности при температуре $T=16$ К и давлении газовой фазы $P=10^{-5}$ Торр. Толщина пленки составляла $d=2,5$ мкм. На данном рисунке представлены три спектра поглощения в интервале частот $950 - 980$ см $^{-1}$. Полоса поглощения 1 измерялась непосредственно после криоконденсации образца при температуре $T=16$ К, после чего образец нагревался до $T=77$ К и вновь измерялся спектр поглощения (кривая 2). Далее образец вновь отогревался до температуры $T=90$ К с последующим измерением спектра (кривая 3). Как видно из рисунка, в процессе нагрева образца полоса поглощения сначала смещается в коротковолновую часть спектра ("синее смещение"), а в ходе последующего

нагрева происходит резкое "красное" смещение с одновременным расщеплением спектральной полосы (кривая 3).

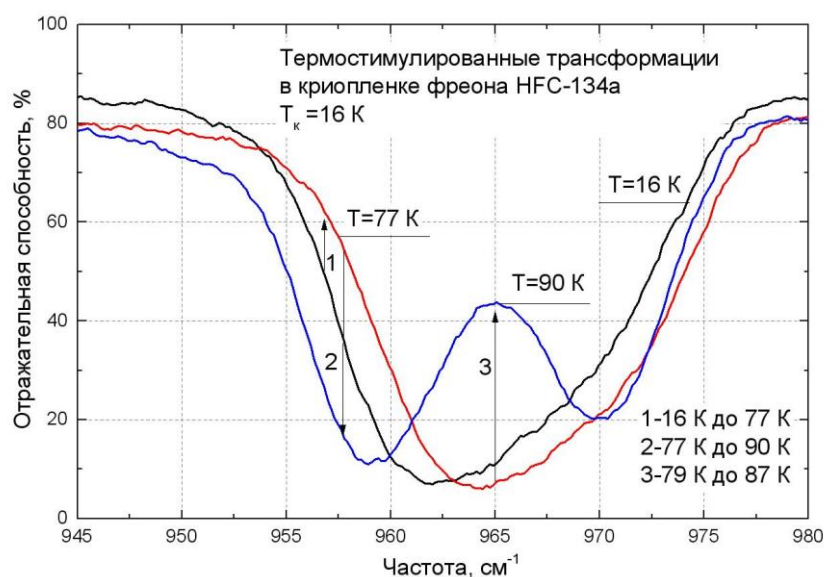


Рисунок 2.6 – Термостимулированные трансформации колебательных спектров тонкой пленки криоконденсата фреона 134а [48, 49]

Эксперименты показали, что наблюдаемые трансформации связаны с термостимулированными структурными превращениями в образце. В этом случае важно знание точных значений температур, при которых эти трансформации осуществляются. Суть разработанного нами метода заключается в следующих этапах.

Образец конденсировался при заданной температуре $T=16$ К. Далее, на основании ранее полученных дискретных по температуре спектральных измерений (рисунок 2.6) определялось значение частоты, наиболее чувствительной к изменениям характера и положения полосы поглощения. В частности, были выбраны значения частот $\nu=958$ см^{-1} и $\nu=965$ см^{-1} , чувствительные к процессу смещения и расщепления спектральной линии соответственно. После этого значение спектрометра устанавливалось на одной из частот наблюдения и начиналось непрерывное нагревание образца вплоть до его испарения с одновременным измерением сигнала спектрометра. Полученные термограммы для указанных частот приведены на рисунке 2.7

Как видно из термограммы 1 (верхняя кривая), полученной на частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}}=958$ см^{-1} , при $T=74$ К наблюдалось увеличение сигнала спектрометра, что соответствует началу "синего" смещения полосы поглощения (рисунок 2.6, стрелка 1 вверх). Далее в интервале температур 75–78 К положение полосы не менялось (рисунок 2.7), что свидетельствовало о существовании в этом диапазоне температур устойчивого состояния криоконденсата фреона 134а [47, 48, 49].

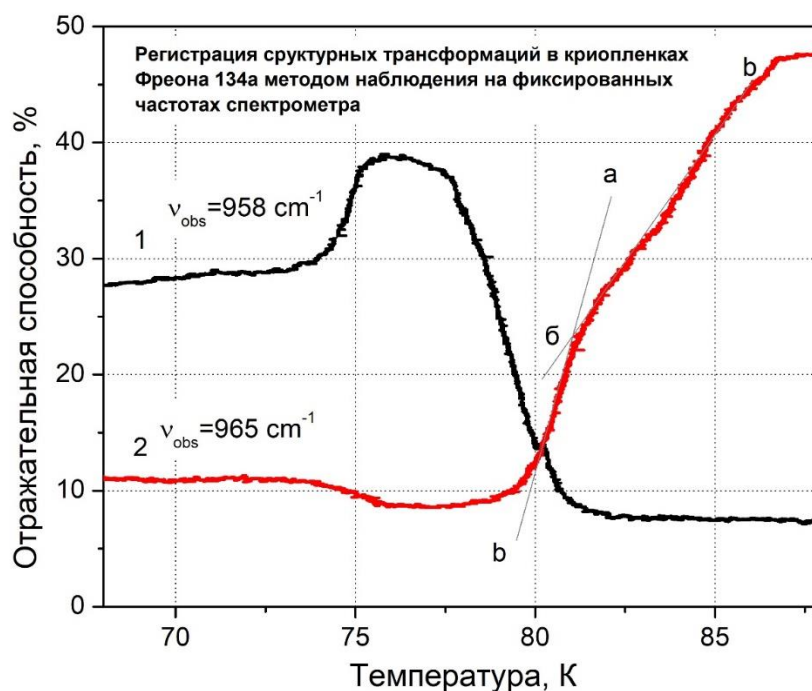
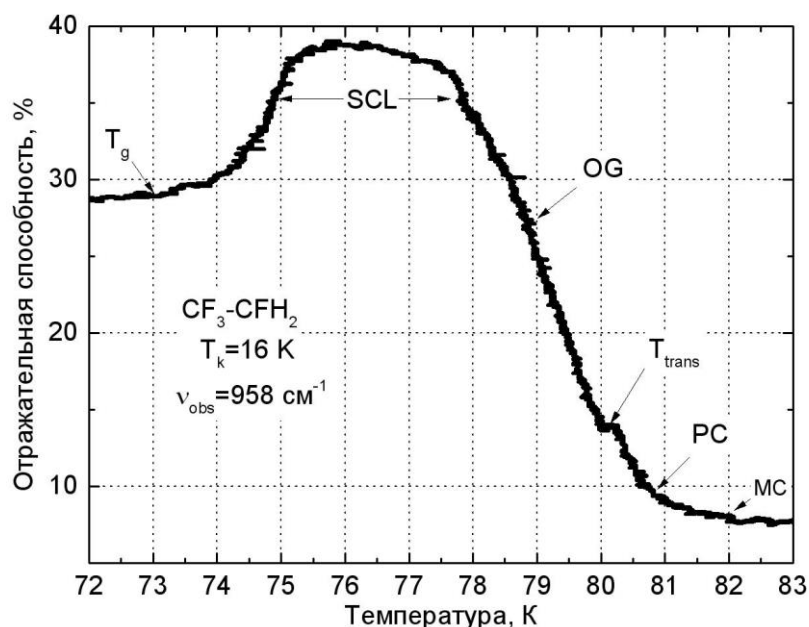


Рисунок 2.7 – Термограммы отогрева образца криопленки фреона 134а на указанных частотах наблюдения

При температуре в окрестностях $T=78$ К наблюдалось плавное уменьшение сигнала спектрометра, происходящее вплоть до $T=81$ К, соответствует резкому "красному" смещению полосы поглощения, что отмечается на рисунке 2.6 стрелкой 2 вниз. Кроме того, как видно из рисунка 2.6, в интервале температур от 78 К до 90 К полоса поглощения не только смещается, но и расщепляется. Для выяснения точной температуры процесса расщепления была измерена термограмма на частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}}=965$ cm^{-1} (кривая 2 рисунка 2.7). Исходя из этих данных можно сделать следующие выводы. Начиная с температуры $T=74$ К наблюдается плавное падение сигнала спектрометра, что является следствием смещения полосы поглощения в длинноволновую область спектра. В диапазоне температур 76-79 К изменений не наблюдается, что согласуется с предположением о существовании в этом интервале температур стабильного состояния криоконденсата фреона 134а. Далее, начиная с температуры около $T=79$ К регистрируется резкое увеличение сигнала, что соответствует началу расщепления полосы поглощения (рисунок 2.6, стрелка 3 вверх). Этот процесс продолжается до температуры около $T=87$ К, после чего изменения прекращаются, что свидетельствует о переходе криопленки в устойчивое состояние. Необходимо при этом отметить тот факт, что термограмма в рассматриваемом интервале температур претерпевает очевидный излом в окрестностях температуры $T=81$ К (линейные аппроксимации а-а и б-б на рисунке 2.7). Это также может быть проявлением структурного перехода в образце. Таким образом, в результате достаточно

быстрых и не дорогих исследований можно сделать общие выводы относительно имеющихся в исследуемых образцах трансформаций. При этом, имея данные структурных исследований в температурных интервалах устойчивых состояний, можно на основании полученных термограмм предсказать или интерпретировать поведение образцов в широком интервале температур. Рисунок 2.8 представляет собой увеличенный фрагмент термограммы 1 рисунка 2.7. Он наглядно демонстрирует нашу интерпретацию особенностей поведения криовакуумных конденсатов $\text{CF}_3\text{-CFH}_2$. Термограмма 1 рисунка 2.7 ($T_k=16\text{ K}$) демонстрирует поведение, которое мы интерпретируем, как: 1) – переход из состояния стекла в сверхпереохлажденную жидкость (SCL) при температуре около $T=72\text{--}73\text{ K}$ (скачок вверх сигнала спектрометра); 2) – существование SCL и ее кристаллизация в пластический кристалл PC в интервале от $T=75$ до $T=78\text{ K}$; 3) – трансформация пластического кристалла PC в моноклинный кристалл MC [47, 48, 49].



T_g – значение температуры перехода из состояния стекла (G) в состояние SCL. SCL – температурный интервал квазижидкой фазы и переход в ориентационное стекло OG. T_{trans} – температура перехода из состояния OG в состояние пластического кристалла PC. MC – завершение перехода из состояния PC в MC.

Рисунок 2.8 – Увеличенный фрагмент термограммы 1 рисунка 2.7

Интересно отметить, что при температуре в окрестности $T=75\text{ K}$ меняется характер изменения термограммы (подробно на рисунке 2.8). Мы предполагаем, что это является отражением фазового перехода пластического ориентационно разупорядоченного кристалла (ориентационное стекло OG) в пластический кристалл PC с упорядоченной вращательной подсистемой. При

таким предположением поведение термограмм можно объяснить следующим образом. При температурах конденсации в интервале 75–77 К образуется пленка, состоящая из смеси ОГ и РС. При этом концентрация РС растет с повышением температуры образования пленки. Нагрев пленки приводит к переходу из состояния ОГ в РС. Как видно из рисунка 2.8, этот переход завершается в окрестностях температуры $T = 79\text{--}80\text{ К}$, и далее образец переходит в состояние моноклинного кристалла. Поведение термограммы отражает тот факт, что при $T=78\text{ К}$ пленка фреона 134а конденсировалась непосредственно в пластическую фазу, переходя при дальнейшем нагреве в моноклинный кристалл.

Значком T_g на рисунке 2.8 отмечено предполагаемое значение температуры перехода из состояния стекла (G) в состояние SCL. Далее указан ареал существования квазижидкой фазы SCL и переход в ориентационное стекло ОГ. Температура перехода из состояния ОГ в состояние пластического кристалла РС отмечена стрелкой как T_{trans} . Стрелка, обозначенная как МС, указывает на завершение перехода из состояния РС в МС. Важно отметить тот факт, что результаты, приведенные на рисунке 2.6, находятся в хорошем согласии с информацией, представленной на рисунке 2.8, а именно, значение температуры $T=80\text{ К}$ излома термограммы расщепления полосы ν_{15} согласуется с температурой T_{trans} (рисунок 2.8), также примерно равной 80 К.

3 КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРИОВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ПРИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Метод криовакуумной конденсации тонких пленок газов с образованием, в том числе, стеклообразных состояний предоставляет широкие возможности для точного контроля и поддержания условий образования исследуемых образцов. Это позволяет исследователям ставить и решать вопрос о взаимосвязи между условиями образования и структурой молекул, с одной стороны, и степенью кинетической стабильности криоконденсатов, в том числе органических стекол. Объектами исследований были тонкие пленки криовакуумных конденсатов фреона 134а и метанола, конденсированные на охлажденной металлической подложке из газа в диапазоне температур осаждения от 16 до 100 К и давлений газовой фазы от 10^{-4} до 10^{-6} Торр. Приводится сравнение колебательных спектров исследуемых веществ в газовой фазе и в криоконденсированном состоянии. Представлены результаты ИК-спектрометрических исследований криовакуумных конденсатов фреона 134а и метанола толщинами 2,5 микрона в диапазоне частот $400\text{--}4200\text{ см}^{-1}$.

На основании полученных спектров и данных по их термостимулированным трансформациям предполагается, что в интервале температур 16–60 К криоконденсаты фреона 134а находятся в аморфном состоянии с различной степенью аморфизации. При температуре $T=70\text{ К}$ осуществляется переход из аморфного стеклообразного состояния (GS) в состояние сверхпереохлажденной жидкой фазы (SCL) с последующей кристаллизацией ее в состояние пластического кристалла (PC). В диапазоне температур 78–80 К начинается переход пластического кристалла PC в кристаллическое состояние с моноклинной решеткой (MC).

Также проведено сравнение колебательных спектров метанола в газовом и конденсированном в твердую фазу состояниях. Показана существенная зависимость колебательных спектров образцов от их предыстории и последующих изменений их температуры. На основании анализа полученных спектров определена температура перехода из стеклообразного состояния (GS) в состояние сверхпереохлажденной жидкости (SCL), $T_g=102,6\text{ К}$. Определен температурный интервал существования SCL, соответствующий 103–118 К, и интервал температур 118–120 К, в котором реализуется процесс кристаллизации SCL [50].

3.1 ИК-спектрометрические измерения свойств криовакуумных конденсатов метанола

Механизмы образования стеклообразных состояний материи, их связь с основными свойствами образующихся стекол представляют собой совокупность вопросов, ответы на которые позволят глубже понять природу формирования конденсированного состояния в целом [4, 51–53]. Кроме того,

стекла, как неравновесные аморфные твердые тела, играют важную роль в современных наукоемких технологиях, от создания оптоволоконных систем до органических полупроводников, получаемых методом физического газофазного криоосаждения [54]. Именно этот метод позволил в последнее десятилетие существенно расширить круг веществ, которые в процессе криоконденсации образуют неравновесные аморфные состояния. Более того, как отмечается в [55], получение стекол методом криовакуумной конденсации может существенно углубить наши знания относительно сверхпереохлажденных жидкостей и экстремальных свойств аморфных твердых тел.

Важным достоинством метода криовакуумной конденсации является возможность контроля условий образования криоконденсируемой пленки, таких как скорость роста и температура осаждения на протяжении всего времени эксперимента [3, 56–57]. В свою очередь, это позволяет реализовать экспериментальную верификацию ряда теоретических моделей формирования неравновесных конденсированных состояний. В частности, речь может идти о проверке предположения Рамоса [58] о влиянии анизотропного строения молекул на формирование органических стекол различной степени стабильности. В качестве основных факторов рассматриваются подвижность и время нахождения молекул в адсорбслое, что определяется температурой подложки и скоростью осаждения – параметры, которые наиболее точно могут поддерживаться в экспериментах, когда образцы получаются именно методом физической криовакуумной конденсации.

В качестве объектов исследования в последние десятилетия все чаще выбираются криовакуумные конденсаты, образованные из простейших органических газообразных веществ: спирты, фреоны, метан и метаноподобные, типа тетрахлометан. Такой выбор обусловлен возможностью в рамках того или иного семейства изучать влияние степени сложности молекул на свойства образующихся аморфных стеклоподобных состояний, в том числе на их кинетическую стабильность. Одним из широко используемых в этом плане классов веществ являются спирты, представляющие линейку структурно однотипных веществ с различными размерами и массами молекул: метанол-этанол-пропанол-бутанол-пентанол. При этом в качестве одного из основных экспериментальных методов используется калориметрический метод. С его помощью получены фазовые диаграммы этанола и других спиртов [7, 9], измерены теплофизические свойства, в том числе теплоемкости и теплопроводности, твердых спиртов при низких температурах [59, 60], изучены фазовые превращения и процессы стеклования [61, 62]. Вместе с тем калориметрические методы имеют определенные ограничения, связанные с равновесными характеристиками (низкое давление насыщенных паров), а также с малым активационным барьером кристаллизации из жидкой фазы. Характерным примером этого могут служить результаты работы [61], в которой по причине склонности к кристаллизации не были получены данные по неравновесным состояниям твердого метанола, получаемого в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы. В этой связи

метод газофазной конденсации демонстрирует свои очевидные преимущества, предлагая широкий спектр исследований стеклообразующих органических веществ, включая метанол [57, 62–64].

Таким образом, в данном разделе приведены результаты ИК-спектрометрических исследований тонких пленок криовакуумных конденсатов метанола. Экспериментальная установка и методика измерений были описаны во втором разделе, в связи с чем остановимся более подробно на описании специфических данных, связанных непосредственно с метанолом. Пары метанола получались путем испарения осушенной жидкой фазы с изначальной чистотой 99,2 %. Для повышения чистоты перед напуском газа колба с находящимся в ней метиловым спиртом откачивалась до давления $P=1,0 \times 10^{-2}$ Торр. Для повышения точности измерения скорости роста пленки и ее коэффициента преломления HeNe-лазеры интерферометра были заменены на диодные лазеры с длиной волны $406,0 \pm 0,5$ нм. Основные этапы и характеристики экспериментов можно обозначить следующим образом: первоначально вакуумная камера откачивалась до давления $P=1,0 \times 10^{-8}$ Торр. Далее подложка охлаждалась до температуры $T=16,0$ К, после чего в камеру осуществлялся напуск паров метанола до давления $P=1,0 \times 10^{-5}$ Торр. Скорость конденсации пленки, ее толщина и коэффициент преломления измерялись двухлучевым лазерным интерферометром. Толщина образцов составляла 2,5 мкм. Колебательные спектры измерялись ИК-спектрометром ИКС-29 в диапазоне частот $400\text{--}4200$ см^{-1} . В некоторых экспериментах первоначальный вакуум специально устанавливался на уровне $5,0 \times 10^{-7}$ Торр, с тем, чтобы остаточные газы (азот) захватывались растущими слоями метанола. Это позволяло в последующем в ходе нагрева пленки фиксировать процесс десорбции азота, сопровождающий структурные термостимулированные превращения в криодепозитах метанола.

На начальном этапе экспериментов непосредственно в процессе криоконденсации метанола проводились измерения скорости роста пленки v и ее коэффициента преломления n . При давлении газовой фазы $P=1,0 \times 10^{-5}$ Торр и температуре подложки $T=16$ К эти значения соответственно составили $v=7,5$ нм/сек, $n=1,25$ [50].

На рисунке 3.1 приведены колебательные спектры метанола в газовой фазе (отмечен как $T_g=300$ К) и в криоконденсированном состоянии (отмечен как $T_k=16$ К). Давление метанола-газа в камере в процессе измерения спектра составляло $P=20,0$ Торр, что сравнимо с эффективной длиной поглощения при прохождении излучения глобара через пленку толщиной 2,5 мкм (нижний спектр). На правой вставке рисунка 1 представлены колебательные спектры в интервале частот от 1200 до 4000 см^{-1} , включающие характеристические частоты ОН-связи с максимумом поглощения на 3650 см^{-1} для газовой фазы и на 3250 см^{-1} для конденсированного состояния. В диапазоне частот $2800\text{--}3000$ см^{-1} расположены два пика валентных колебаний СН-связи – симметричные с максимумом на частоте 2830 см^{-1} и асимметричные на частоте 2945 см^{-1} [65].

Полоса поглощения с максимумом на частоте 1410 см^{-1} относится к, так называемым, оборванным (dangling) или угловым $\delta(\text{OH})$ колебаниям ОН-связи.

Смещение в длинноволновую часть спектра полосы ОН-связи криопленки имеет известное объяснение, также, как и исчезновение тонкой структуры, характерной для газового состояния [66]. Что касается положения полосы поглощения СН-связи, то оно практически не меняется при переходе метанола в твердую фазу. Можно отметить только более выраженную тонкую структуру полосы поглощения криопленки, природа чего видимо, связана с пространственной анизотропией положения молекулы метанола в криоконденсате, однако в данном случае этот факт подробно не обсуждается. Важным для наших исследований является появление для криоконденсата метанола пика поглощения с максимумом на частоте 1410 см^{-1} . На рисунке этот пик отмечен как “dangling”, т.е. несвязанные угловые колебания $\delta(\text{OH})$ -связи, характеризующие отсутствие связи с соседней молекулой и соответствующие разупорядоченному состоянию молекулы. Именно наблюдение за состоянием этой полосы поглощения, положением и амплитуды поглощения, дает нам возможность делать выводы относительно структурных превращений в криовакуумных конденсатах водородосвязанных веществ [62, 64]. В частности, в нашем конкретном случае мы можем сделать вывод о том, что при температуре конденсации $T=16\text{ К}$ криоконденсат метанола образуется в аморфном состоянии, когда значительная часть молекул ориентационно и трансляционно разупорядочены [50].

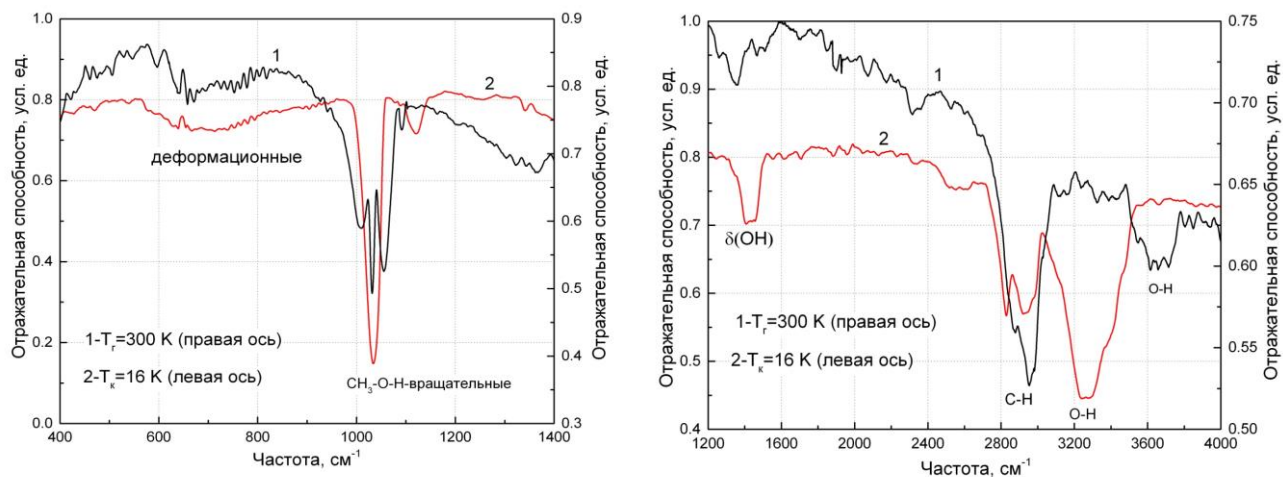


Рисунок 3.1 – Колебательные спектры метанола в газовой фазе (1) и в криоконденсированном состоянии (2) [50]

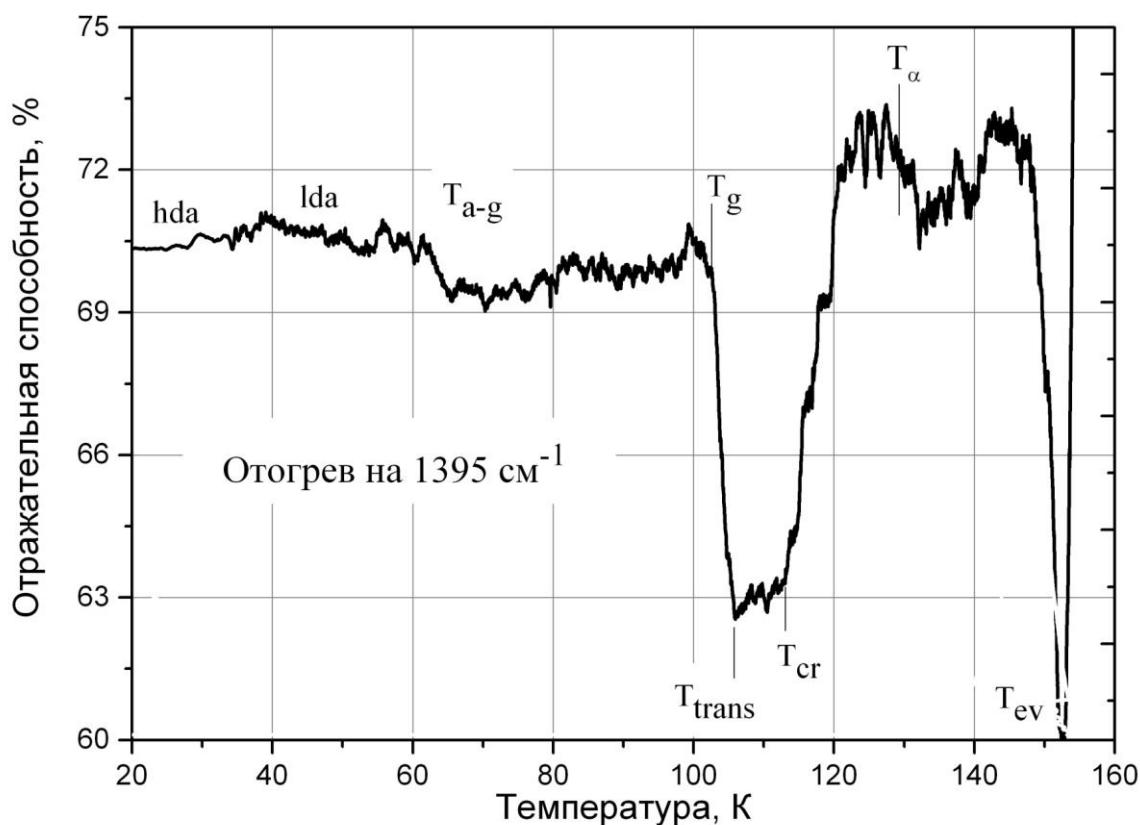
На левой вставке рисунка 3.1 приведены аналогичные колебательные спектры в диапазоне частот от 400 см^{-1} до 1400 см^{-1} . Этот диапазон включает в себя деформационные колебания СО-связи и ротационные колебания метиловой группы CH_3 (1000 см^{-1} – 1200 см^{-1}). Как видно, при переходе из газовой фазы в твердое состояние два «газовых» пика с максимумами поглощения на частотах 1010 и 1031 см^{-1} за счет уширения полосы поглощения

образуют единый пик с максимумом поглощения на частоте 1028 см^{-1} , в то время как «газовая» полоса с максимумом на частоте 1057 см^{-1} претерпевает «синее» смещение и имеет соответствующий минимум на частоте 1127 см^{-1} . Широкая полоса поглощения (спектр 2) в интервале частот 500 см^{-1} - 900 см^{-1} с максимумом поглощения в окрестностях частоты 690 см^{-1} относится к либрационным колебаниям, которые связаны с внутримолекулярным и межмолекулярным протонным туннелированием в водородосвязанных молекулах в конденсированном состоянии. Эта полоса в газовой фазе имеет незначительную амплитуду поглощения.

В основе используемого нами ИК-спектрометрического метода контроля изменений структурных состояний, исследуемых образцов криопленок и определения температурных интервалов их существования, лежит анализ термостимулированных изменений их колебательных спектров, положения и амплитуды поглощения полос, наиболее чувствительных к структурным трансформациям. Для определения более точных температурных границ существования этих состояний нами были проведены исследования, суть которых заключается в следующем. С полным основанием полагая, что структурные превращения в образцах в той или иной степени находят отражение в колебательных спектрах ИК-диапазона, мы в непрерывном режиме анализируем термостимулированные изменения спектров. Для этого ИК-спектрометр устанавливается на фиксированной частоте наблюдения, равной, как правило, частоте на полуширине поглощения колебания, наиболее чувствительного к структурным трансформациям криоконденсированного метанола. Ранее такой метод использовался нами неоднократно и эффективно при анализе структурных превращений криоконденсатов других газов [61, 63]. На рисунке 3.2 приведены результаты таких измерений. Здесь образец конденсировался при $T=16\text{ К}$, после чего ИК-спектрометр устанавливался на частоте $\nu=1395\text{ см}^{-1}$, соответствующей полуширине поглощения $\delta(\text{ОН})$ -колебания. Далее образец начинали отогревать в непрерывном режиме, фиксируя при этом изменение сигнала спектрометра на выбранной частоте наблюдения. Скорость нагрева составляла $\nu_{\text{наг}}=0,1\text{ К/сек}$ в интервале температур $16\text{--}40\text{ К}$ и $\nu_{\text{наг}}=0,01\text{ К/сек}$ в интервале $40\text{--}140\text{ К}$ [50].

Как видно из приведенной термограммы, существует несколько характерных значений температур, в окрестностях которых представленная зависимость имеет выраженные особенности, связанные, на наш взгляд, с термостимулированными превращениями в образце. В соответствии с нашими данными [66] и результатами исследований других авторов [67, 68] мы интерпретируем эти особенности следующим образом. Интервал температур $16\text{--}40\text{ К}$, отмеченный на рисунке как hda (high density amorphous), соответствует ареалу существования высокоплотного аморфного криоконденсата метанола. При температуре $T=40\text{ К}$ образец переходит в низкоплотное аморфное состояние lda (low density amorphous) и далее при $T=60\text{ К}$ в аморфную форму, эквивалентную стеклообразному состоянию, получаемому в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы. Далее на рисунке

как T_g отмечена температура стеклоперехода, значение которой в наших измерениях составляет $T_g=102,6$ К. Резкое уменьшение сигнала спектрометра на выбранной частоте наблюдения соответствует переходу в состояние сверхпереохлажденной жидкой фазы метанола, которая при температуре около 115–118 К начинает кристаллизоваться в метастабильную ориентационно упорядоченную фазу, которая при температуре выше $T_\alpha=130$ К переходит в α -фазу [69–71].

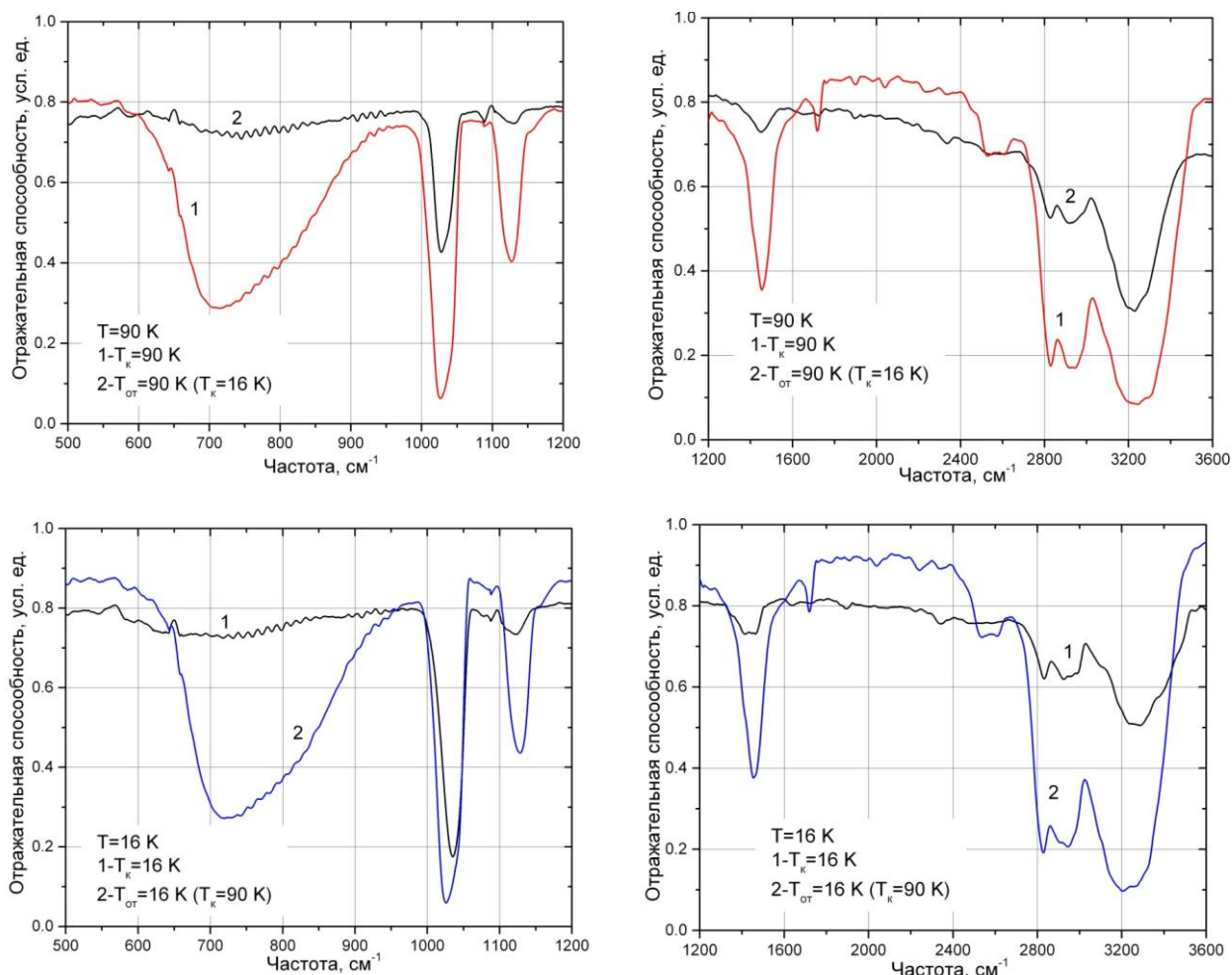


hda – высокоплотное аморфное состояние; lda – низкоплотное аморфное состояние; T_a – аморфная форма; T_g – температура стеклоперехода; T_{trans} – температура перехода; T_{cr} – температура кристаллизации; T_α – температура перехода в α -фазу; T_{ev} – температура испарения.

Рисунок 3.2 – Изменение сигнала ИК-спектрометра на частоте наблюдения $\nu=1395$ см⁻¹ в процессе нагрева криоконденсата метанола от $T=16$ К до испарения [50]

Учитывая результаты, приведенные на рисунке 3.2 для более детального изучения влияния температурного режима получения образцов на их колебательные спектры, были определены четыре значения температуры: $T=90$ К, $T=110$ К, $T=125$ К и $T=132$ К. Эти температуры соответствуют состояниям образцов до стеклоперехода (90 К), после стеклоперехода внутри температурного интервала существования сверхпереохлажденной жидкости (110 К), после кристаллизации (125 К) и в α -состоянии.

Ниже на рисунках 3.3–3.6 приведены колебательные спектры образцов, находящихся при одинаковых температурах, но полученных двумя различными путями. В одном случае образцы конденсировались при $T=16\text{ K}$ и в дальнейшем отогревались до заданной температуры $T_{от}$. Во втором случае образец конденсировался при значении температуры, равном температуре отогрева, т.е. $T_k=T_{от}$, и далее криопленка охлаждалась до $T=16\text{ K}$. При всех указанных значениях температуры измерялись ИК-спектры и проводилось их сравнение.



Образцы на верхних графиках получены в ходе конденсации при $T_k=90\text{ K}$ (спектр 1), а также в ходе отогрева от температуры конденсации $T_k=16\text{ K}$ (спектр 2) до $T=90\text{ K}$. Образцы на нижних графиках получены в ходе конденсации при $T_k=16\text{ K}$ (спектр 1), а также в ходе охлаждения до $T=16\text{ K}$ от температуры конденсации $T_k=90\text{ K}$ (спектр 2)

Рисунок 3.3 – ИК-спектры криопленок метанола при температуре $T=90\text{ K}$ (верхние графики) и $T=16\text{ K}$ (нижние графики).

На рисунке 3.3 приведены результаты указанных измерений при температуре отогрева от $T_k=16\text{ K}$ до $T_{от}=90\text{ K}$ и непосредственно при

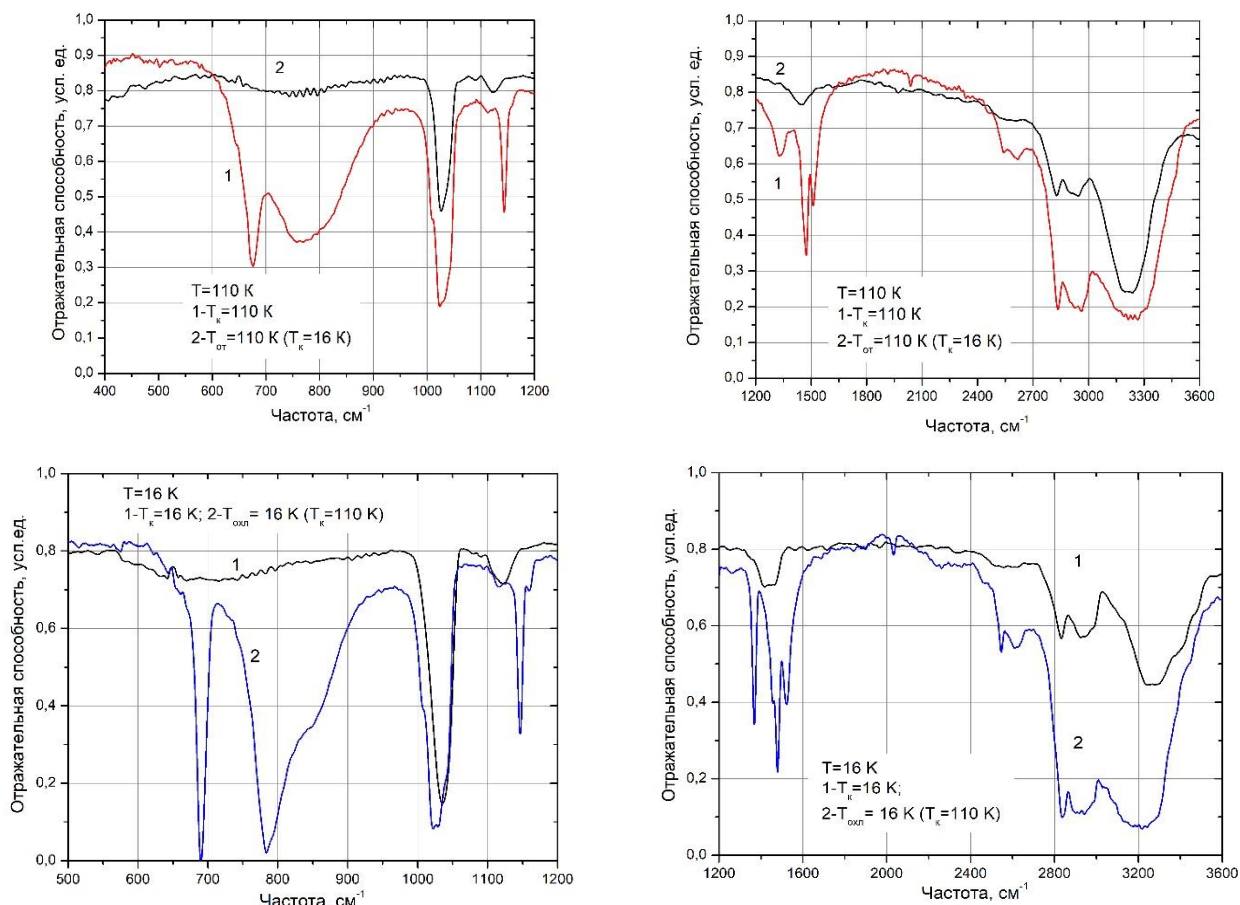
температуре конденсации $T_k=90$ К с последующим охлаждением до $T_{охл}=16$ К. Таким образом на верхних двух рисунках приведены колебательные спектры образцов метанола, находящиеся при одной и той же температуре $T=90$ К, но полученные как в ходе криоосаждения при этой температуре $T_k=90$ К (кривая 1), так и после отогрева от температуры криоосаждения $T_k=16$ К до температуры отогрева $T_{от}=90$ К (кривая 2). Нижние рисунки предлагают аналогичные данные для температуры образцов $T=16$ К, выращенных как при $T_k=16$ К (кривые 1), так и в результате охлаждения образца, полученного при $T_k=90$ К (кривые 2) [50].

Как видно из приведенных данных, ИК-спектры образцов, конденсированных при $T_k=90$ К, существенно отличаются от осажденных при $T_k=16$ К. Причем, важно не значение температуры, при которой находится в данный момент образец, а то, при какой температуре он был образован. Сравнивая спектры 1 и 2 верхних и нижних графиков можно констатировать, что характер спектров отражения образцов в основном (если не полностью) определяется температурой их криоосаждения, в данном случае $T_k=90$ К.

Можно выделить следующие основные отличия в спектрах образцов, полученных различным путем. Температура $T=90$ К (верхние рисунки). Общим является то, что амплитуда поглощения для всех мод колебаний молекулы метанола значительно больше у образцов, полученных в ходе конденсации при $T=90$ К по сравнению с образцами, отогретыми от температуры конденсации $T=16$ К до $T=90$ К. Аналогичный вывод можно сделать и для нижних графиков рисунка 3.3, на которых сравниваются спектры поглощения образцов, конденсированных как при температуре $T=16$ К, так и охлажденных до $T=16$ К после конденсации при $T=90$ К. Кроме того, если сравнить соответствующие спектры верхних (кривые 1) и нижних (кривые 2) рисунков, то можно сделать вывод, что охлаждение образцов от температуры конденсации $T_k=90$ К до $T=16$ К практически не влияет на характер спектров отражения.

На рисунке 3.4 приведены результаты аналогичных измерений при температуре отогрева от $T_k=16$ К до $T_{от}=110$ К и непосредственно при температуре конденсации $T_k=110$ К [50].

Выбор температуры $T=110$ К кроме указанных выше причин обусловлен также известными данными о том, что увеличение температуры выше значения $T_g=103$ К сопровождается неоднократными структурными превращениями в образце при температурах в окрестностях 105 К и 115 К [69–71]. Кроме того, интервал температур от 103 К до 120 К считается ареалом существования сверхпереохлажденной жидкости, так что выбор значения температуры внутри этого ареала вполне оправдан.

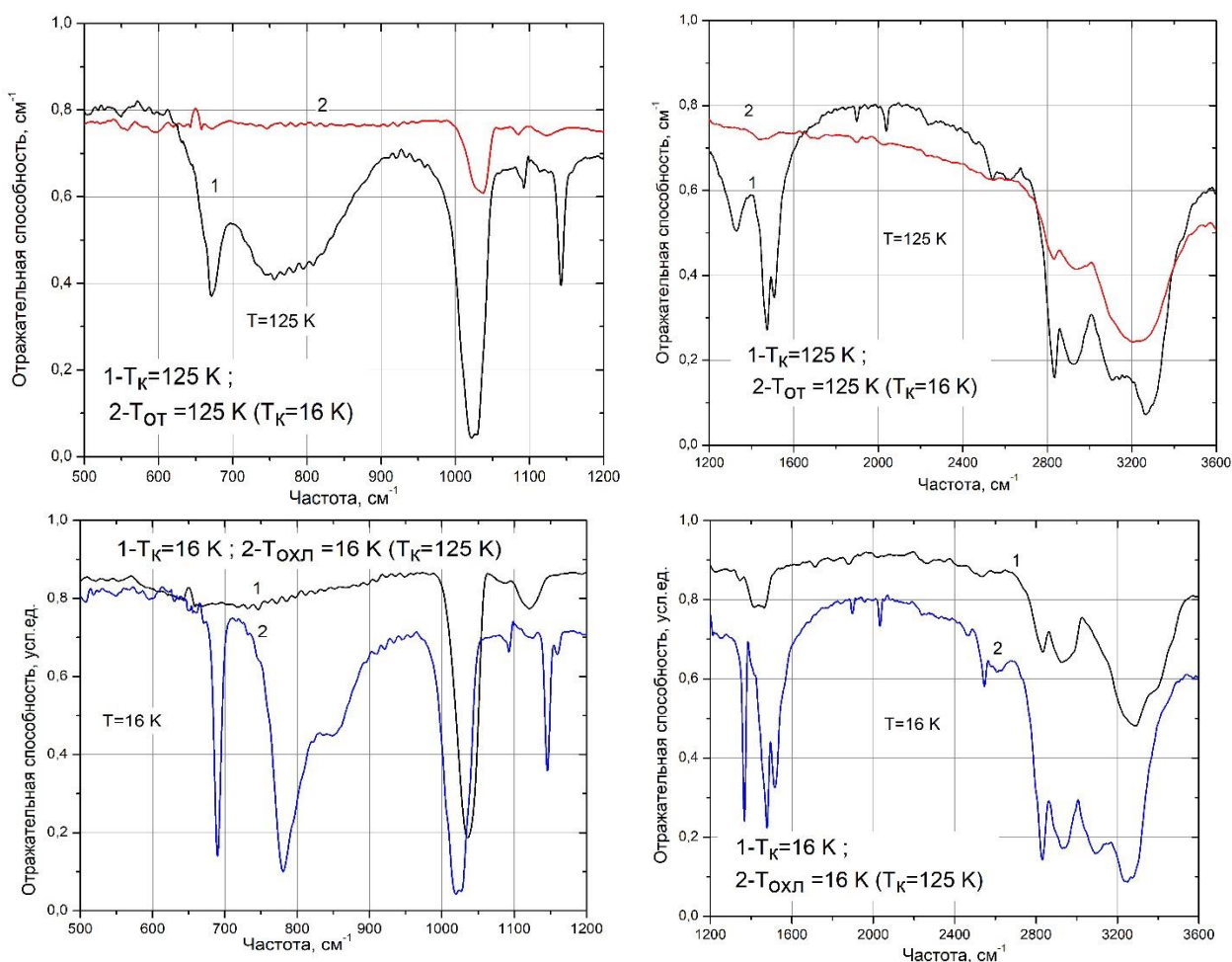


Образцы на верхних графиках получены в ходе конденсации при $T_k=110$ K (спектр 1), а также в ходе отогрева от температуры конденсации $T_k=16$ K (спектр 2) до $T=110$ K. Образцы на нижних графиках получены в ходе конденсации при $T_k=16$ K (спектр 1), а также в ходе охлаждения до $T=16$ K от температуры конденсации $T_k=110$ K (спектр 2).

Рисунок 3.4 – ИК-спектры криопленок метанола при температуре $T=110$ K (верхние графики) и $T=16$ K (нижние графики).

Как видно из рисунков 3.3 – 3.4, колебательные спектры криопленок метанола существенным образом зависят от температурных режимов их получения. Этот факт наглядно демонстрирует изменение амплитуды поглощения валентных колебаний СН и ОН связей, разорванных $\delta(\text{ОН})$ колебаний, а также либрационных колебаний и вращательных колебаний метиловой группы. Отмечается существенное уширение полосы поглощения ОН связи с повышением температуры. Амплитуды поглощения образцов, конденсированных при $T=110$ K значительно превосходят соответствующие параметры низкотемпературных криоконденсатов метанола. Кроме того, в отличие от данных, приведенных на рисунке 3.3, охлаждение образцов от температуры криоосаждения $T=110$ K до $T=16$ K приводит к существенной

трансформации спектров поглощения, что наглядно демонстрирует сравнение спектров 1 верхних рисунков со спектрами 2 нижних рисунков [50].

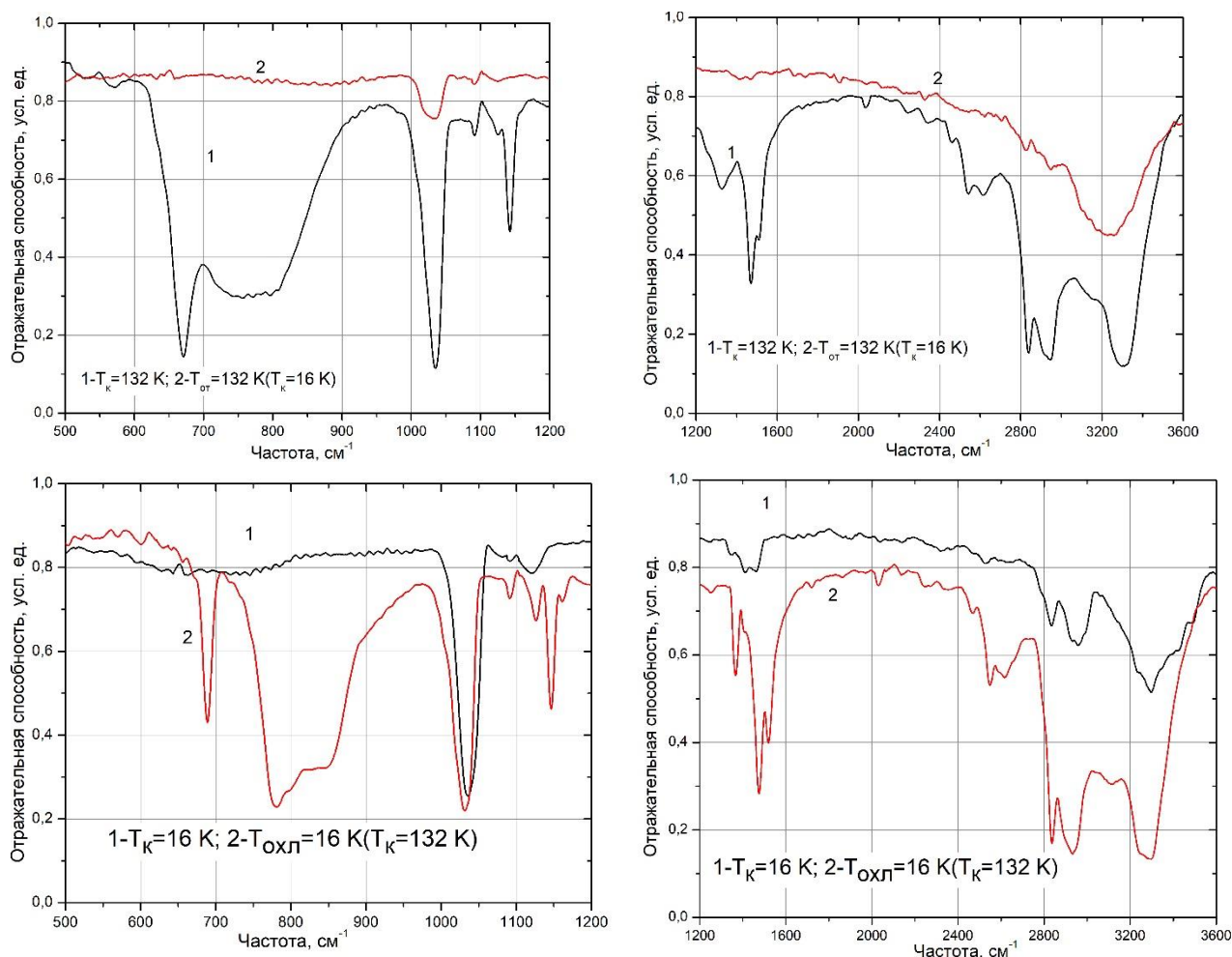


Образцы конденсировались при $T=125$ К и далее охлаждались до $T=16$ К, а также осаждались при $T=16$ К с последующим отопревом до $T=125$ К.

Рисунок 3.5 – Влияние температурного режима образования криоконденсатов метанола на их колебательные спектры

На рисунке 3.5 приведены результаты измерений для температур $T=16$ К и $T=125$ К. На верхних графиках сравниваются спектры образцов, находящиеся при $T=125$ К – конденсированные непосредственно при $T_K=125$ К (кривые 1) и образованные в результате отопрева от температуры конденсации $T_K=16$ К до $T_{OT}=125$ К (кривые 2). На нижних рисунках приведены спектры образцов, конденсированных как непосредственно при $T_K=16$ К (кривые 1), так и полученных в результате охлаждения до $T=16$ К от температуры первоначальной конденсации $T_K=125$ К (кривые 2). Как следует из сравнения спектров поглощения, приведенных на рисунке 3.5, температурный режим получения образцов существенно сказывается на характере спектров поглощения, а именно, охлаждение образцов, полученных при $T_K=125$ К до

температуры $T=16$ К приводит к резкому изменению спектральной отражательной способности криопленок. Это следует из сравнения спектров 1 на верхних графиках со спектрами 2 на нижних. Это же является характерным и для температуры конденсации $T_K=110$ К. На наш взгляд, это связано с существованием в окрестности данных температур метастабильного состояния твердого метанола [50].



Образцы на верхних графиках получены в ходе конденсации при $T_K=132$ К (спектр 1), а также в ходе отогрева от температуры конденсации $T_K=16$ К (спектр 2) до $T=132$ К. Образцы на нижних графиках получены в ходе конденсации при $T_K=16$ К (спектр 1), а также в ходе охлаждения до $T=16$ К от температуры конденсации $T_K=132$ К (спектр 2).

Рисунок 3.6 – ИК-спектры криопленок метанола при температуре $T=132$ К (верхние графики) и $T=16$ К (нижние графики)

Вполне логично было провести измерения в температурном интервале, соответствующем существованию α -фазы метанола, хотя температурные границы перехода из метастабильного состояния в α -фазу различными авторами определяются по-разному [26, 27, 39, 69–72]. Мы определили для

таких экспериментов температуру $T=132\text{ K}$, полагая, что при этой температуре криоконденсаты метанола будут определенно находиться в α -фазе. Эти данные приведены на рисунке 3.6. Как видно из приведенных на рисунке 3.6 данных, охлаждение конденсированного при $T_{\text{к}}=132\text{ K}$ образца так же, как и для температур конденсации 110 K и 125 K , приводит к значительным изменениям колебательного спектра метанола. В особенности это касается либрационных колебаний, ротаций метиловой группы CH_3 относительно оси C-O , а также угловых колебаний $\delta(\text{OH})$ связи (dangling). Вместе с тем, группа валентных колебаний C-O и O-H связей практически не меняется в процессе нагрева, что ранее было отмечено в [35].

На рисунках 3.3–3.6 мы приводим спектры образцов, находящихся при одной и той же температуре, но полученные разными путями. Нам также представляется интересным сравнить спектры образцов, конденсированных при разных температурах [50].

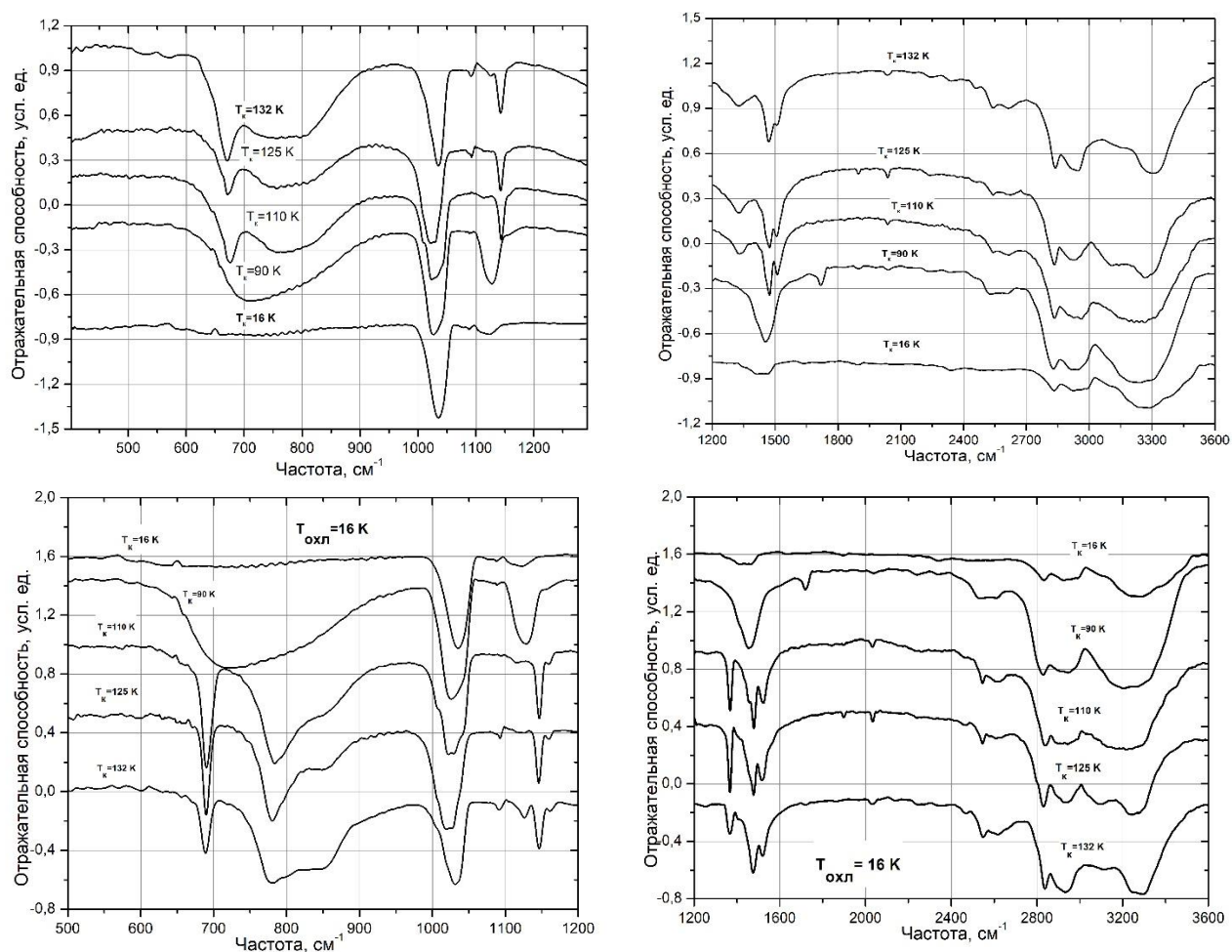


Рисунок 3.7 – ИК-спектры криовакуумных конденсатов метанола, полученных при различных температурах криоконденсации (верхние графики) и после их охлаждения до $T=16\text{ K}$ (нижние графики)

На рисунке 3.7 представлены данные по влиянию температуры криоосаждения на колебательные спектры криоконденсатов метанола (верхние рисунки), а также спектры образцов, конденсированных при указанных температурах и далее охлажденных до $T=16$ К. Как видно из представленных результатов, колебательные спектры образцов и, соответственно, их структура во многом определяются не только условиями их образования, но и последующего температурного режима их существования. И если для диапазона частот валентных колебаний ОН- и СН-связей эти изменения не носят радикального характера, то для деформационных $\delta(\text{OH})$ и либрационных колебаний эти изменения весьма существенны.

Из полученных данных по трансформации колебательных спектров в ходе изменения температуры можно сделать вывод, что охлаждение образцов, конденсированных при высоких температурах, также приводит к резкому изменению положения и формы полос поглощения, соответствующих характеристическим частотам молекулы метанола. Этот факт особенно наглядно демонстрирует изменение формы и положения полосы либрационных колебаний. В этой связи нами была измерена термограмма охлаждения образца, конденсированного при $T=132$ К и далее охлаждаемого до $T=16$ К. В качестве частоты наблюдения было выбрано значение $\nu=715$ см^{-1} . Эти данные приведены ниже на рисунке 3.8. На правой вставке рисунка приведены спектры в окрестностях этой частоты, соответствующие начальной температуре $T=132$ К и конечному значению $T=16$ К.

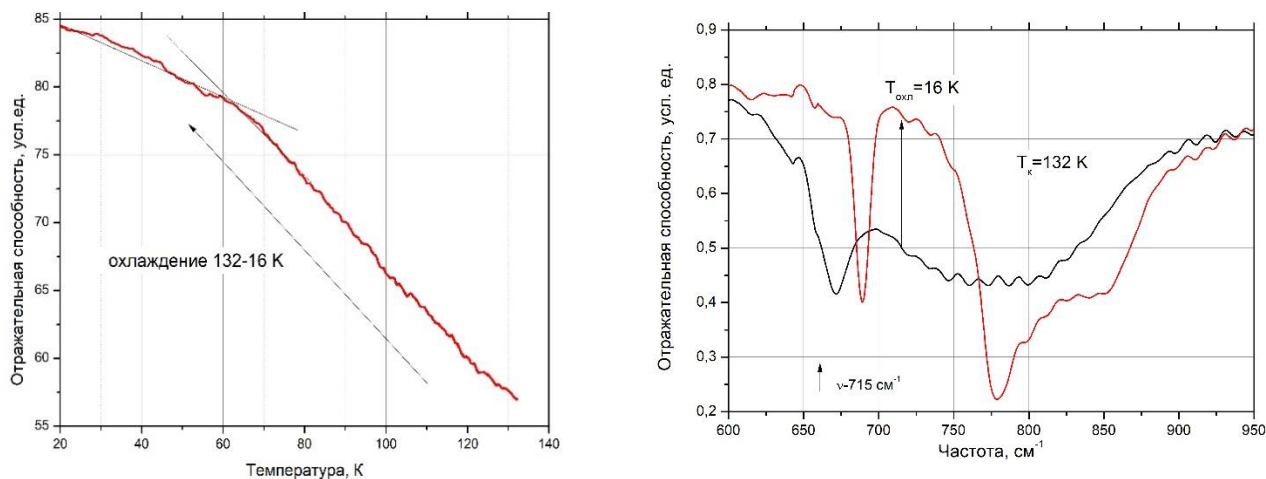
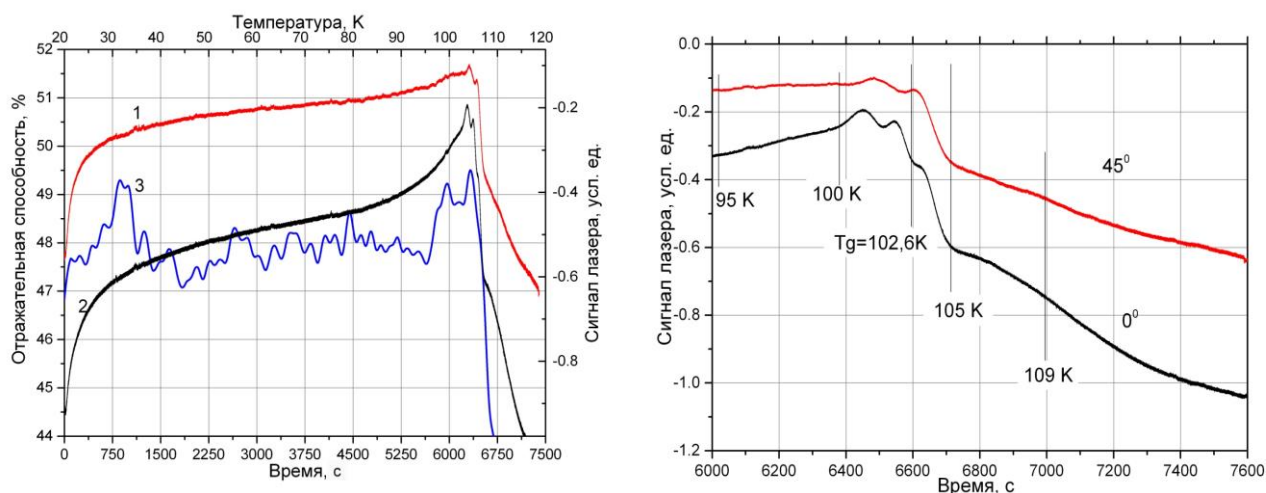


Рисунок 3.8 –Термограмма охлаждения образца, конденсированного при $T=132$ К и охлаждаемого до $T=16$ К, частота наблюдения $\nu=715$ см^{-1} (слева), и сравнение спектров поглощения криопленки, конденсированной при $T_{\text{dep}}=132$ К и охлажденной до $T_{\text{cool}}=16$ К (справа)

Как видно из рисунка 3.8 понижение температуры образца приводит к существенным изменениям в спектре поглощения. При этом, судя по термограмме, эти изменения осуществляются монотонно, однако при $T=60$ К наблюдается явный излом, что может свидетельствовать о том, что при данной

температуре осуществляется переход между различными состояниями криопленки метанола. Для более детальной трактовки полученных данных необходимо проведение дополнительных измерений.

Совокупность полученных данных позволяет предположить, что в исследованном интервале температур существует несколько структурных состояний метанола и соответствующих структурных переходов. При этом наблюдаемый нами факт, что изменения колебательных спектров наблюдаются при понижении температуры, позволяет сделать вывод о возможном существовании в этом интервале температур фазового перехода первого рода.



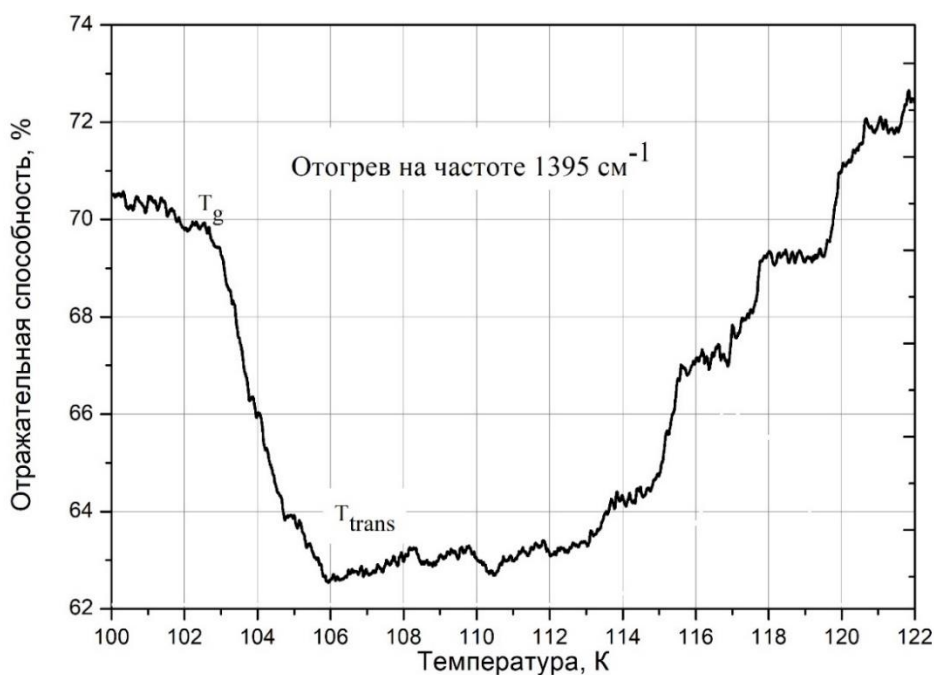
Левый рисунок – изменение отражательной способности на длине волны 406 нм для двух углов падения лазерного излучения (1,2) в сравнении с данными ИК-термограммы (3) в процессе отогрева криопленки метанола. Правый рисунок – детальный фрагмент изменения отражательной способности в окрестностях температуры стеклоперехода $T_g = 103\text{ K}$.

Рисунок 3.9 – Изменение ИК сигнала и лазера в окрестностях температуры стеклоперехода

Имеющиеся в настоящее время данные различных авторов не позволяют однозначно подтвердить данное предположение, хотя в ряде исследований указывается на уникальные свойства твердого метанола. Так в [69] показано, что структура поверхности криопленки метанола претерпевает изменения от температуры осаждения $T = 20\text{ K}$ вплоть до температуры стеклования $T_g = 103\text{ K}$. Причиной этому является увеличение с ростом температуры диффузионной активности молекул метанола на поверхности криоконденсатов. Кроме того, в [39] отмечается, что в интервале температур от 103 K до 118 K в сверхпереохлажденной жидкости осуществляются процессы кристаллизации. В этой связи представляется интересным сравнить наши результаты в ИК-диапазоне (термограмму) в указанном интервале температур с данными изменения поверхностной отражательной способности образца на длине волны лазерного излучения интерферометра. Эти данные для двух углов падения

излучения $\alpha=45^\circ$ и $\alpha=90^\circ$ приведены на рисунке 3.9. Предполагается, что структурные превращения в криопленке метанола будут влиять на отражательную способность поверхности и, как следствие, будет меняться сигнал интерферометров, фиксирующих отраженный от поверхности луч лазера.

Как видно из приведенных результатов рисунок 3.9 данные ИК-спектрометра и лазеров хорошо согласуются между собой, подтверждая существование структурных особенностей в интервале температур 16–30 К, в окрестностях температуры 70–80 К, а также в интервале температур 100–120 К. На правой вставке рисунка 3.9 приведено более детально изменение сигналов лазерных интерферометров в температурном интервале от 103 до 115 К, который соответствует ареалу существования сверхперохлажденной жидкости. Резкое изменение характера отражения лазерного излучения от поверхности криоконденсата метанола подтверждает наш вывод о том, что значение температуры стеклоперехода расположено в окрестностях температуры $T_g=103$ К. Кроме того, наличие при температуре 105 К излома в динамике изменения сигналов лазерного интерферометра может указывать на существование структурных превращений в образце при $T=105$ К и $T=115$ К [50], что согласуется с данными работ [39, 73].



T_g – температура стеклоперехода; T_{trans} – температура перехода;

Рисунок 3.10 – Подробное представление термограммы отогрева криопленки метанола в интервале температур существования сверхперохлажденной жидкой фазы

Хотим так же отметить обнаруженный нами факт необычного поведения образца в процессе кристаллизации сверхпереохлажденной жидкой фазы. Ранее мы отмечали, что нами определен интервал температур, в котором реализуется этот процесс. Именно интервал температур, а не конкретное ее значение. Причина нашей такой оценки становится понятной из анализа данных, приведенных на рисунке 3.10, который является более детальным представлением термограммы рисунка 3.2.

Как видно из рисунка 3.10 процесс кристаллизации сверхпереохлажденной жидкой фазы метанола осуществляется сильно немонотонным образом, что особенно ярко проявляется в интервале температур от 114 до 120 К. Это может свидетельствовать о многостадийности процесса кристаллизации, когда образование последующего состояния метанола лимитируется образованием предыдущего его состояния. Это означает, что между жидкой и кристаллической фазами метанола в данном интервале температур могут существовать промежуточные метастабильные состояния [50]. Этот вывод прекрасно согласуется с результатами исследований, проведенных в работе [73].

Краткие выводы и обсуждения

Анализ колебательных спектров метанола в газовой фазе и в конденсированном состоянии (рисунок 3.1) позволяет сделать некоторые предположение о том, что из себя представляет твердая фаза метанола, образованная в ходе криоосаждения при $T=16$ К. Так, симметричная, близкая к Гауссовской форма полосы поглощения ОН-связи говорит об аморфном состоянии данного криоконденсата, т.е. об отсутствии дальнего порядка, а следовательно, об изотропном пространственном распределении потенциала взаимодействия молекул метанола. На такого рода связь указывает также появление интенсивной полосы поглощения с максимумом на частоте $\nu=1410$ см^{-1} , отмеченной на рисунке как “dangling”. Полоса, возникновение которой обусловлено отсутствием взаимодействия между соседними молекулами по ОН-связи, относится к несвязанным угловым колебаниям $\delta(\text{OH})$ -связи. Таким образом, амплитуда поглощения этой полосы связана со степенью ориентационной разупорядоченности молекул метанола, т.е. с уровнем аморфизации криоупленки. Что касается либрационной полосы поглощения (левая вставка рисунка 3.1), то ее появление говорит о том, что в конденсированной фазе метанола все-таки сохраняется некоторый ближний порядок, позволяющий реализовываться процессу протонного туннелирования не только внутри молекулы, но и на межмолекулярном уровне с образованием дефектов Бьеррума.

Из анализа данных, приведенных на рисунке 3.2, можно сделать вывод о существовании различных аморфных состояний, возникающих в процессе конденсации и последующего нагрева образцов. Так, интервал температур 16–40 К, отмеченный на рисунке как hda (high density amorphous), соответствует ареалу существования высокоплотного аморфного криоконденсата метанола.

Этот вывод можно сделать по аналогии с результатами, полученными для криовакуумных конденсатов воды [67, 68], а также нашими данными для криоконденсатов воды и этанола [3, 74]. Так же мы предполагаем, что при температуре $T=40$ К образец переходит в низкоплотное аморфное состояние l_{da} (low density amorphous) и далее в интервале температур от 60 К до 80 К в аморфную форму, эквивалентную стеклообразному состоянию, получаемому в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы. В таком случае становится понятным, почему значения температур стеклования T_g стеклообразного метанола, полученного в результате криовакуумного осаждения, и образцов, полученных в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы, совпадают.

Резкое изменение отражательной способности на частоте наблюдения в окрестностях температуры $T=103$ К (рисунок 3.2) интерпретируется нами как переход стеклообразного метанола в SCL-сверхпереохлажденную жидкость. Эти результаты находятся в полном соответствии с данными по изменению в этом диапазоне температур отражательной способности криопленки на длине волны лазерного излучения (рисунок 3.8, правая вставка). В соответствии с этими результатами мы определили значение температуры стеклования криоконденсатов метанола равным $T_g=102,6\pm0,2$ К [50].

Интересные «события» с точки зрения структурных превращений в криоконденсатах метанола разворачиваются в интервале от температуры стеклования $T_g=103$ К до температуры начала перехода в SCL в метастабильную кристаллическую фазу. На существование этой фазы указывает ряд исследователей [69–72]. В частности, в [39] отмечается, что при температурах $T=105$ К и $T=115$ К реализуются некие структурные превращения с участием сверхпереохлажденной жидкой фазы. Этот факт согласуется с результатами настоящих исследований. Как видно из кривых на правой вставке рисунка 3.9, при температуре $T=105$ К имеет место очевидный излом в характере изменения во времени отражательной способности образца. Имея ввиду очень медленное изменение температуры, можно предположить, что мы наблюдаем квазиизотермические релаксационные процессы, относящиеся к двум различным состояниям твердого метанола. Первому состоянию образца, находящемуся в интервале температур 103–105 К, соответствует скорость изменения измеряемого сигнала интерферометра $v_{rel}=4\times10^{-3}$ (усл. ед.)/сек., в то время как скорость релаксационного процесса при $T\geq 105$ К составляет $v_{rel}=5\times10^{-4}$ (усл. ед.)/сек., т.е. в 8 раз меньше.

Дальнейшее повышение температуры от 105 до 114 К сопровождается периодическими изменениями термограммы (рисунок 3.10), что отражает периодическое смещение или изменение амплитуды поглощения полосы деформационных колебаний $\delta(\text{OH})$. Учитывая, что эта полоса коррелирует со степенью связанности молекул метанола, можно предположить, что в рассматриваемом интервале температур в силу незначительной энергии активации происходят процессы последовательного образования и распада метастабильных состояний. Это также объясняет ступенчатый характер термограммы в интервале температур 114–122 К, соответствующей процессу

кристаллизации SCL в метастабильную кристаллическую фазу. Такая модель прекрасно согласуется с работой [73]. В ней указывается на протекающие в твердом метаноле процессы самоорганизации и распада, которые имеют место в интервалах температур 107–108 К и 112–116 К, что находится в согласии с нашими данными (рисунок 3.10).

Сравнение колебательных спектров криопленок метанола, образованных при $T=16$ К и $T=90$ К (рисунок 3.3) позволяет сделать вывод, что эти два образца находятся в различных структурных состояниях. Это наглядно демонстрируют изменения спектров в диапазонах частот всех характеристических колебаний молекулы метанола. Особенно ярко это выражается для деформационных $\delta(\text{OH})$ колебаний, либрационных колебаний, а также вращательных колебаний метиловой группы. Основываясь на данных термограммы на рисунке 3.2 мы можем предположить, что это превращение осуществляется в окрестностях $T=60$ К. Однако при этом надо отметить, что криопленки, полученные непосредственно конденсацией при данной температуре и те, которые получены путем отогрева или охлаждения до указанной температуры, могут находиться в различных структурных состояниях. Вместе с тем, приведенная на рисунке 3.8 термограмма охлаждения от 132 до 16 К также указывает на то, что температура $T=60$ К имеет некое особое значение для криовакуумных конденсатов этанола. Мы предполагаем, что в окрестностях этой температуры происходит превращение аморфного состояния криоконденсата метанола в стеклообразное состояние, приближенному к получаемому в результате сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы.

Сказанное выше относится и к другим температурам конденсации и нагрева, данные которых приведены на рисунках 3.4–3.7. Однако для температур 110 К, 125 К и 132 К имеется информация о процессах, происходящих в данных температурных режимах, а именно формирование кристаллических состояний метанола, как метастабильных, так и стабильной α -фазы при $T=132$ К. Именно этим можно объяснить появление более резких пиков в спектрах отражения, отражающих появление кристаллических структур (рисунок 3.7). Вместе с тем остаются без нашего объяснения резкие изменения в спектрах при охлаждении образцов, в особенности это касается либрационных колебаний. Как видно из левых вставок рисунка 3.7, для температур конденсации выше 110 К характерно расщепление полосы поглощения либрационных колебаний. Мы это связываем с формированием линейных структур молекулы метанола по водородным связям, а также упорядочением по плоскостям валентных С-О-связей [69–72]. Этим самым создается пространственная анизотропия по отношению к процессам внутримолекулярного и межмолекулярного протонного туннелирования, что находит свое отражение в спектре либрационных колебаний.

На основании полученных данных нами определено значение температуры стеклования, равное $T_g=102,6$ К, которое находится в согласии с данными других авторов. Определен диапазон температур существования

сверхпереохлажденной жидкой фазы в пределах от 103 К до 118 К. Мы можем предположить, что при температуре $T=125$ К образец находится в метастабильном состоянии, а при температуре $T=132$ К криопленка находится в α -фазе. Охлаждение криоконденсатов, образованных при указанных температурах, приводит к изменениям спектров поглощения, что свидетельствует о структурных превращениях в них. В общем случае можно сказать, что при одном и том же значении температуры образец криоконденсата метанола может находиться в трех различных состояниях, в зависимости от температурной предистории его формирования-прямой конденсации, отогрева от низкотемпературного состояния или охлаждения от более высокой температуры конденсации [50]. Закljučая, хочется отметить, что проведенные исследования поставили больше вопросов, чем дали ответов, что является стимулом для дальнейших исследований.

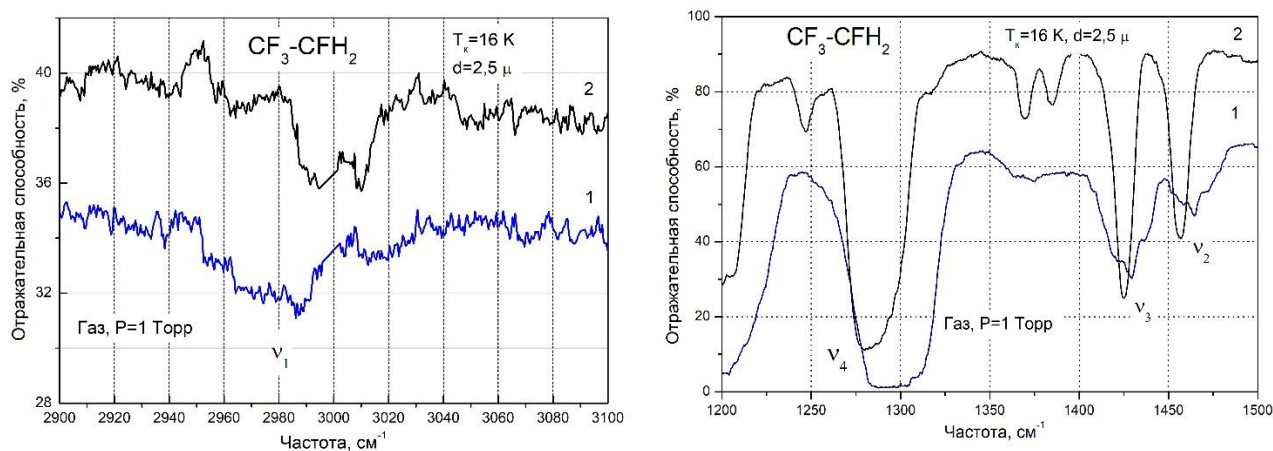
3.2 ИК-спектрометрические измерения свойств криовакуумных конденсатов фреона 134а при термостимулированных структурно-фазовых трансформациях

Необходимость обеспечения экологической безопасности современных производств требует поиска новых технологий и рабочих веществ, наносящих минимальный ущерб окружающей среде. Примером этого может служить использование в качестве хладагента фреона 134 или его изомера 134а, заменяющего собой экологически проблемный хлорофлюорокарбон CF_2Cl_2 . Хладагент фреон 134а во все большей мере используется в бытовых и промышленных кондиционерах, а также в аэрокосмической отрасли. Это обстоятельство требует более детальной информации о его фундаментальных химических и физических характеристиках – термодинамических свойствах, оптических спектрах поглощения, которые могут непосредственно использоваться при решении широкого круга прикладных задач. И если указанные свойства фреона 134а в газовой фазе достаточно подробно изучены [75–77], то его свойства в конденсированном состоянии при низких температурах, в том числе его колебательные спектры, требуют более детального исследования. Это связано, прежде всего, с тем, что такого рода информация имеет не только практический интерес, но и обладает существенной фундаментальной составляющей. В частности, учитывая тот факт, что фреон в процессе криоосаждения может образовывать стеклообразные состояния, значительный интерес представляет получение данных о параметрах структурно-фазовых превращений в тонких пленках фреона при низких температурах, процессов его стеклования, аморфизации и кристаллизации. Особенный интерес исследованию твердого фреона 134 придает существование его молекулы в двух изоморфных состояниях [44, 78] с различными параметрами симметрии – $\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2\text{H}$ (фреон 134-симметричная молекула) и CF_3-CFH_2 (фреон 134а-молекула с нарушенной симметрией). Это позволяет изучить влияние особенностей строения молекул на свойства

криопленок, в том числе на степень кинетической стабильности образующихся при низких температурах органических стекол.

Объектом исследований является фреон 134а производства фирмы ClimaLife. Чистота газа составляла 99,94 % при максимальном содержании паров воды не более 50 ppm [48, 49, 79–83]. В работе обсуждаются результаты ИК-спектрометрических исследований тонких пленок криовакуумных конденсатов фреона 134а, конденсированные на охлажденном металлическом зеркале в диапазоне температур осаждения от 16 до 100 К и давлений газовой фазы от 10^{-4} до 10^{-6} Торр. Толщина пленок измерялась двухлучевым лазерным интерферометром и составляла величину $d=2,5$ микрона. Одновременно измерялся коэффициент преломления конденсирующихся образцов. Колебательные спектры измерялись ИК-спектрометром ИКС 29 в интервале волновых чисел 400–4200 см^{-1} . Детально, экспериментальная установка и методика измерения описаны во втором разделе данной работы.

Сравнительный анализ ИК-спектров фреона 134а в газовой и твердой фазе. Для сравнительного анализа спектров поглощения в газовом и конденсированном состоянии были проведены измерения колебательных спектров газообразного фреона 134а при давлении газа в камере 1,0 Торр при длине поглощения 1,2 м. Эта длина примерно соответствовала эффективному взаимодействию излучения глобара ИК-спектрометра с конденсированным образцом толщиной 2,5 мкм.



кривые 1 – газовая фаза; 2 – конденсированный образец; T_k – температура конденсации, d – толщина пленки

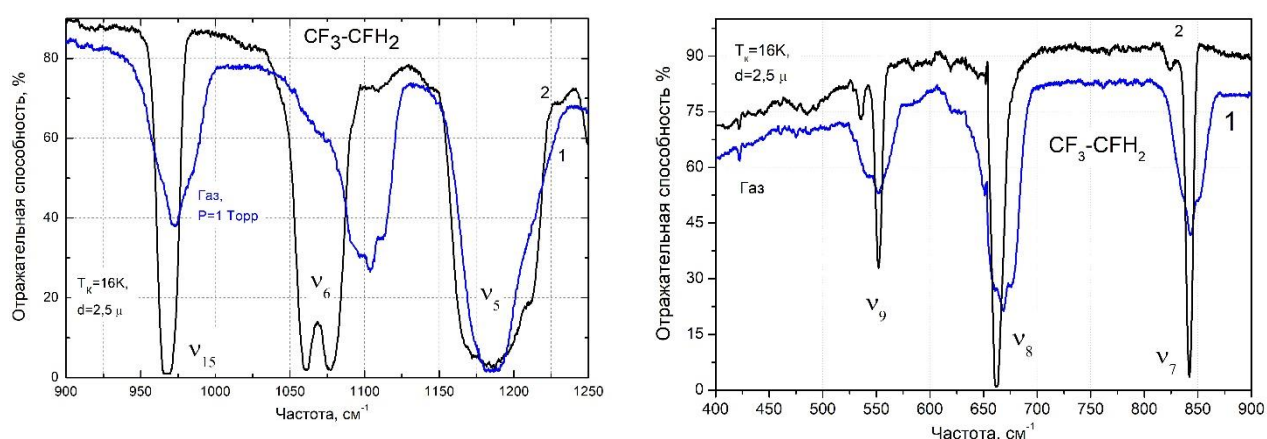
кривая 2 – спектр поглощения тонкой пленки криоконденсата фреона, конденсированной при температуре $T=16$ К

Рисунок 3.11 – Колебательные спектры фреона 134а в газовой фазе и в конденсированном состоянии [48, 49]

Результаты этих измерений приведены на рисунках 3.11 и 3.12, кривые 1 – газовая фаза, 2 – конденсированный образец. Кривая 2 представляет собой

спектр поглощения тонкой пленки криоконденсата фреона, конденсированной при температуре $T=16\text{ K}$ и давлении газовой фазы $P=10^{-5}$ Торр. В спектре поглощения фреона 134а присутствуют все основные полосы, соответствующие фундаментальным колебаниям молекулы [78, 44].

На левой вставке рисунка 3.11 представлены спектры поглощения газообразного фреона и криоосажденной пленки в диапазоне частот, соответствующем валентным колебаниям СН-связи молекулы с максимумом поглощения на частоте $\nu_1=2996\text{ см}^{-1}$. Можно отметить, что максимумы поглощения для газовой и конденсированной фаз практически совпадают в пределах погрешности измерений. Отличие в спектрах выражается в незначительном сужении полос поглощения для конденсированного состояния фреона по сравнению с газовой фазой. В целом, можно сказать, что при данных условиях конденсации валентные колебания СН-связи слабо реагируют на переход из газовой в твердую фазу. Этого нельзя сказать относительно других мод колебаний молекулы. На правой вставке рисунка 3.11 приведены спектры отражения в интервале частот колебаний мод ν_2 , ν_3 и ν_4 . Как видно, спектры для газовой и твердой фазы существенно отличаются как по форме и параметрам полос поглощения, так и по расположению друг относительно друга. Пики поглощения криоконденсатов фреона становятся существенно более узкими и более выраженными. Их амплитуды значительно превышают амплитуды поглощения соответствующих колебаний в газовой фазе. Кроме того, в спектре конденсированной пленки фреона появляются дополнительные пики, отсутствующие в газовой фазе (1374 см^{-1} , 1364 см^{-1} и 1247 см^{-1}). Общим для всех рассматриваемых пиков поглощения также является их "красное" смещение относительно спектра газовой фазы [48, 49, 79–81].



кривые 1 – газовая фаза; 2 – конденсированный образец; T_k – температура конденсации, d – толщина пленки

кривая 2 -спектр поглощения тонкой пленки криоконденсата фреона, конденсированной при температуре $T=16\text{ K}$

Рисунок 3.12 – Спектры поглощения газообразного фреона 134а и криоосажденной пленки толщиной 2,5 мкм

Существенные отличия спектров поглощения фреона 134а в газовой и конденсированной фазе наблюдаются в диапазоне частот 400–1300 см^{-1} (рисунок 3.12). Особенно отчетливо это проявляется для полосы поглощения моды колебаний ν_6 (левый график), для которой наблюдается не только значительное "красное" смещение в конденсированном состоянии (более чем на 50 см^{-1}), но и расщепление полосы на две составляющие с частотами минимумов на 1074 см^{-1} и 1059 см^{-1} . Существенные изменения наблюдаются и для моды ν_{15} , относящейся к A'' -группе симметрии [44], для которой также наблюдается "красное" смещение на 9 см^{-1} и резкое сужение полосы поглощения. Для колебаний ν_7 , ν_8 и ν_9 (график справа) наиболее ярким проявлением изменения фазового состояния фреона является резкое уменьшение ширины полос поглощения, с одновременным увеличением амплитуд поглощения рассматриваемых колебательных мод. При этом также наблюдается незначительное "красное" смещение минимумов поглощения.

Термостимулированные превращения в криопленках фреона 134а [48, 49]. Порядок проведения экспериментов был следующим. На первом этапе образец конденсировался при температуре подложки $T=16\text{ К}$ и давлении газовой фазы $P=10^{-5}$ Торр. Как и в предыдущем разделе, толщина образца составляла $d=2,5$ мкм. Далее измерялся спектр поглощения пленки при $T=16\text{ К}$, после чего образец нагревался до температуры, при которой можно было предположить, что в криопленке произошли структурные превращения. Для фреона 134а эта температура составляла приблизительно $T=80\text{ К}$. Далее измерялся спектр поглощения при $T=80\text{ К}$ и этот спектр сравнивался с результатами измерений при $T=16\text{ К}$. На основании сравнения этих спектров определялось значение частоты (частота наблюдения), на которой сигнал ИК-спектрометра может меняться максимальным образом. На втором этапе измерений образец вновь конденсировался при $T=16\text{ К}$, ИК-спектрометр устанавливался на частоте наблюдения и осуществлялся нагрев с одновременным и непрерывным измерением температуры и сигнала ИК-спектрометра. Предполагалось, что при наличии термостимулированных превращений в образце будут меняться параметры выбранной полосы поглощения – ее ширина и положение максимума поглощения, что найдет свое отражение в изменении сигнала спектрометра на частоте наблюдения. Полученная таким образом температурная зависимость сигнала ИК-спектрометра на частоте наблюдения будет являться следствием термостимулированных структурных изменений в полученном образце. Ранее такой подход продемонстрировал свою высокую эффективность при первичном анализе наличия структурно-фазовых превращений в исследуемых образцах [64, 74, 84]. Результаты таких измерений на частоте наблюдения $\nu=842\text{ см}^{-1}$ приведены на рисунке 3.13.

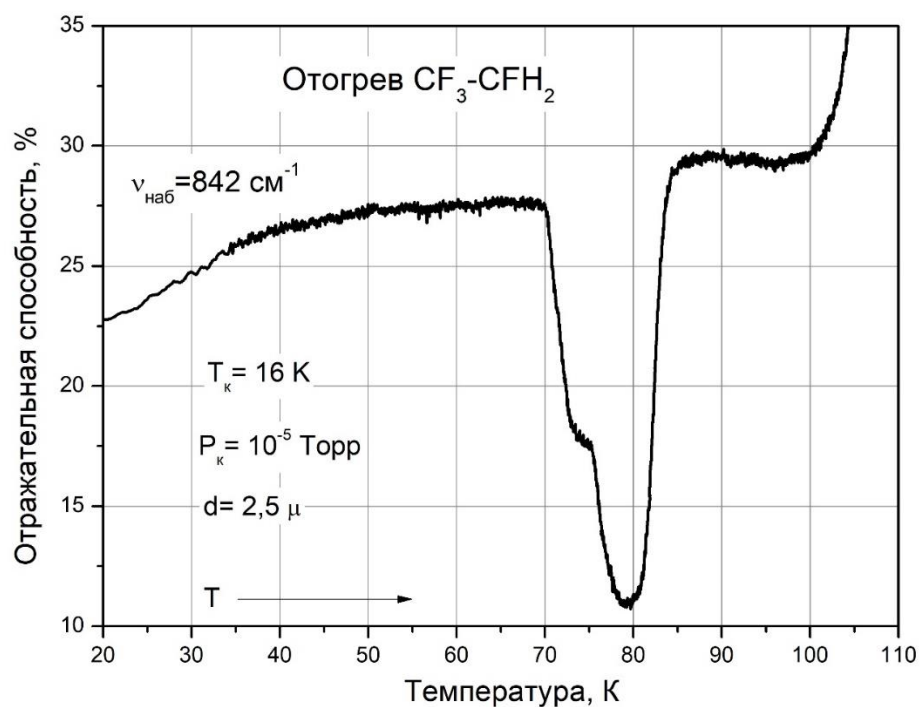


Рисунок 3.13 – Изменение сигнала ИК-спектрометра на частоте наблюдения $\nu_{\text{наб}}=842 \text{ см}^{-1}$ в процессе отогрева криоконденсата фреона 134а от $T=16 \text{ K}$ до температуры сублимации $T=110 \text{ K}$. Скорость нагрева $\nu_{\text{нагр}}=0,05 \text{ K/сек}$

Из приведенной на рисунке 3.13 зависимости можно сделать общий вывод о наличии в рассмотренном диапазоне температур различных структурных состояний образца и о возможных превращениях между этими состояниями. Можно выделить следующие температурные интервалы, которым соответствуют характерные изменения зависимости, приведенной на рисунке 3.13

Интервал от 16 до 60 K. Для этого интервала температур характерно увеличение сигнала ИК-спектрометра на выбранной частоте наблюдения, что может явиться следствием изменения ширины полосы поглощения или ее положения. Для более полной информации об изменении спектральных характеристик в этом интервале температур нами были проведены измерения спектров поглощения в окрестностях основных частот колебаний молекул фреона 134а и их мод. Эти данные приведены на рисунках 3.14 и 3.15. На рисунке 3.14 представлены полосы поглощения, относящиеся к группе A' -симметрии, для которой характерно изменение дипольного момента, параллельного относительно плоскости симметрии [44]. На каждом из рисунков приведены два спектра: спектр, полученный сразу после криоконденсации при $T_{\text{к}}=16 \text{ K}$ и спектр после отогрева от $T=16 \text{ K}$ до $T_{\text{от}}=50 \text{ K}$ [48, 49].

Как видно из левого графика, повышение температуры от $T=16 \text{ K}$ до $T=50 \text{ K}$ приводит к незначительному уширению и смещению в длинноволновую область спектра ("красное" смещение) спектральной полосы поглощения колебания ν_9 . При этом коротковолновая часть спектра не меняет

своего положения. Аналогичное поведение демонстрирует полоса поглощения колебания ν_8 (центральный график). В то же время для ν_7 -колебаний (правый график) наблюдается общее "красное" смещение полосы поглощения при сохранении ее ширины. Стрелкой указано изменение сигнала ИК-спектрометра на частоте наблюдения, которое демонстрируется на рисунке 3.13.

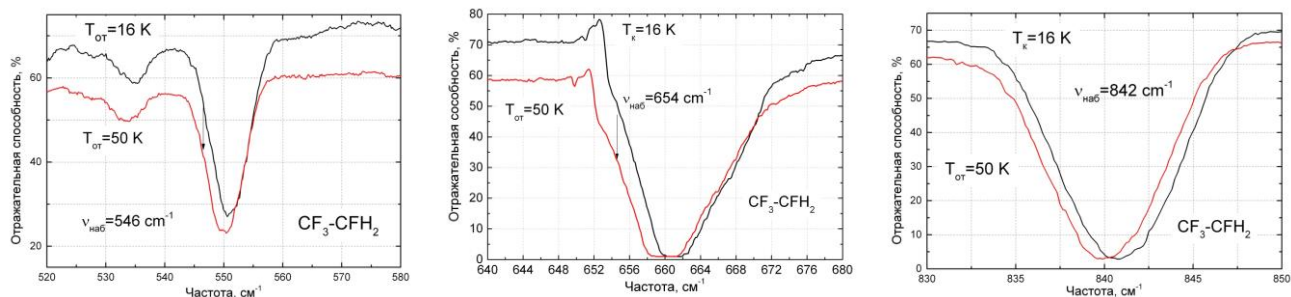


Рисунок 3.14 – Изменения спектров поглощения колебаний ν_9 (слева), ν_8 (в центре) и ν_7 (справа) в ходе нагрева криопленки фреона 134а от 16 К до 50 К

На рисунке 3.15 приведены спектры поглощения в окрестностях частот колебаний ν_6 , ν_5 и ν_4 . Видно, что для рассмотренных типов колебаний нагрев образца от 16 до 50 К практически не влияет на спектры поглощения. На рисунках 3.14–3.15 не приведены данные для интервала частот 940 – 990 см^{-1} , соответствующего колебаниям ν_{15} молекулы $\text{CF}_3\text{-CFH}_2$. В отличие от представленных на рисунках колебаний, этот тип колебания относится к группе симметрии A'' , для которой характерно перпендикулярное направление изменения вектора дипольного момента относительно плоскости симметрии [48, 49]. Ниже, отдельно будет проведен детальный анализ наблюдаемых спектральных особенностей в окрестностях данных частот.

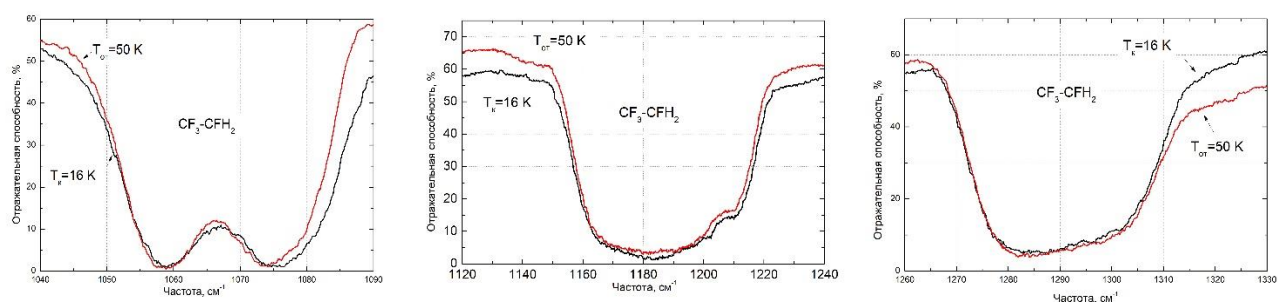


Рисунок 3.15 – Изменение спектров поглощения в окрестностях частот колебаний ν_6 (слева), ν_5 (в центре) и ν_4 (справа) в ходе нагрева криопленки фреона 134а от 16 К до 50 К

Интервал 70–90 К. Как следует из данных, приведенных на рисунке 3.16, наиболее существенные и резкие изменения в состоянии образца криоконденсата фреона 134а происходят в интервале температур от 70 до 90 К.

На рисунках 3.16 и 3.17 приведены колебательные спектры в окрестностях частот указанных мод колебаний молекулы фреона 134а. Данные сравниваются со спектрами, полученными при температуре конденсации $T=16$ К. Так, на рисунке 3.16 представлены спектры поглощения криоконденсата фреона 134а для колебаний ν_9 (слева), ν_8 (в центре) и ν_7 (справа).

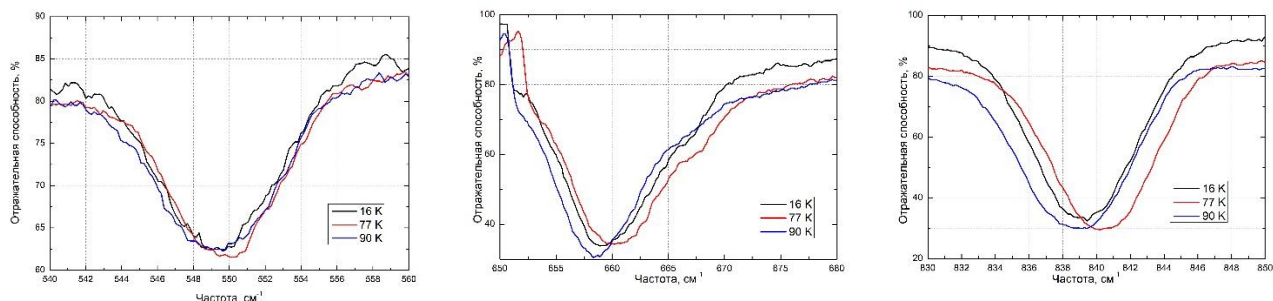


Рисунок 3.16 – Колебательные спектры криоконденсатов фреона 134а в окрестностях частот колебаний ν_9 (слева), ν_8 (в центре) и ν_7 (справа) при нагреве от $T=16$ К до $T=77$ К и $T=90$ К

Как видно, для моды ν_9 изменение температуры практически не влияет на положение и амплитуду полосы поглощения. Иначе обстоит дело с колебаниями ν_8 (в центре) и ν_7 (справа). Видно, что повышение температуры в интервале 70–90 К первоначально приводит к "синему" смещению полос поглощения (пунктирная кривая 77 К). Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому "красному" смещению (спектр, отмеченный 90 К) [48, 49].

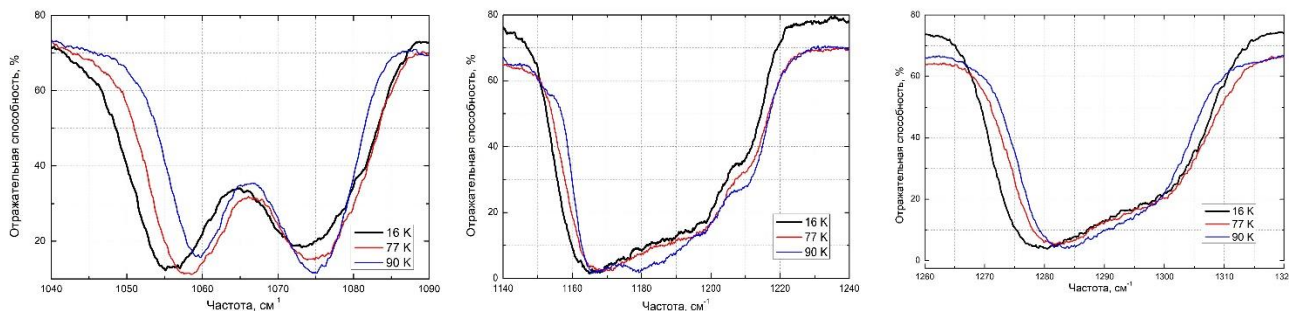


Рисунок 3.17 – ИК-спектры поглощения колебаний ν_6 , (слева), ν_5 (в центре) и ν_4 (справа) в ходе последовательного нагрева тонкой пленки криоконденсата фреона 134а

Аналогичные данные для полос поглощения колебаний ν_6 (слева), ν_5 (в центре) и ν_4 (справа) в ходе последовательного нагрева криоконденсата фреона от $T=16$ К до $T=77$ К и $T=90$ К приведены на рисунке 3.17. Как видно, для колебания ν_6 (слева) наблюдается существенное влияние температуры на положение полос поглощения. Повышение температуры сначала приводит к смещению полосы поглощения в коротковолновый диапазон с последующим

"красным" смещением в ходе дальнейшего повышения температуры. В то же время для колебаний, соответствующих модам ν_5 (в центре) и ν_4 (справа), повышение температуры приводит к последовательному "синему" смещению полос.

Отдельного внимания заслуживает анализ поведения полосы поглощения, соответствующей колебаниям моды ν_{15} , относящейся к типу симметрии A'' (рисунок 3.18). На графике приведены спектры, полученные при температуре конденсации $T_{\text{dep}}=16$ К, после отогрева до $T_{\text{heat}}=50$ К, после дальнейшего отогрева до $T_{\text{heat}}=90$ К и реохлаждения от $T=90$ К до $T_{\text{cool}}=16$ К. Как видно, повышение температуры образца от $T=16$ К до $T=50$ К приводит к "красному" смещению полосы в целом при сохранении ширины пика. Дальнейшее повышение температуры образца приводит к резким изменениям формы полосы поглощения. Как видно, прохождение образцом интервала температур 77–90 К сопровождается не только изменением положения полос поглощения, но и расщеплением этой полосы. При этом данные превращения являются необратимыми, т.к. охлаждение образца от $T=90$ К до $T=16$ К не влияет на положение и форму полос поглощения.

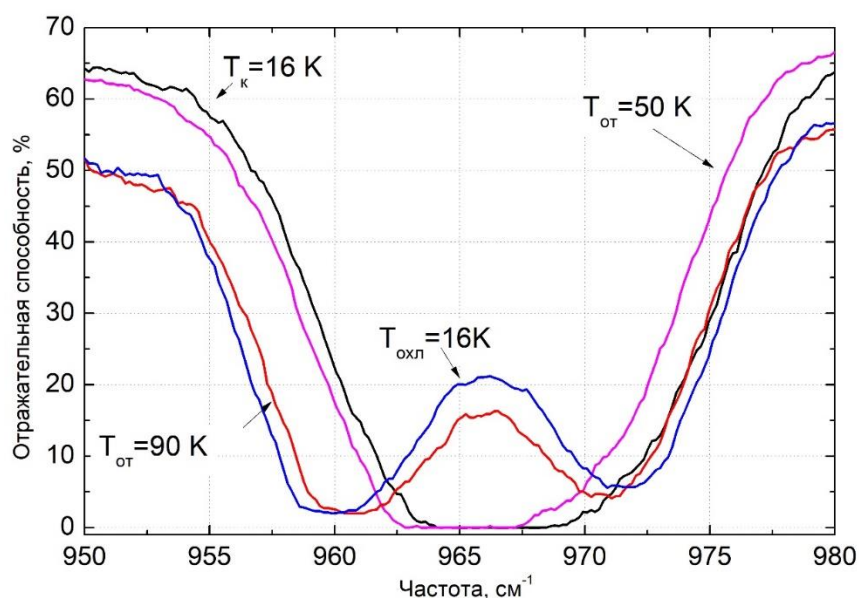


Рисунок 3.18 – Спектры криоконденсатов фреона 134а, конденсированных при $T_{\text{к}}=16$ К, отогретых до $T_{\text{от}}=50$ К и $T_{\text{от}}=90$ К, и вновь охлажденных до $T_{\text{охл}}=16$ К [48, 49]

Результаты, приведенные на рисунке 3.18, наглядно демонстрируют тот факт, что повышение температуры образца приводит к структурным превращениям, проявляющимся, с одной стороны, в «красном» смещении полосы поглощения в целом, а с другой стороны, в расщеплении этой полосы. Возникает вопрос, в какой степени эти изменения спектров связаны между собой. С этой целью нами были проведены исследования влияния температуры на рассматриваемую полосу поглощения при различных фиксированных

частотах наблюдения. При этом значения частот наблюдения выбирались таким образом, чтобы изменение сигнала ИК-спектрометра на одной из них соответствовало смещению полосы поглощения, в то время как другая частота наблюдения «контролировала» процесс ее расщепления.

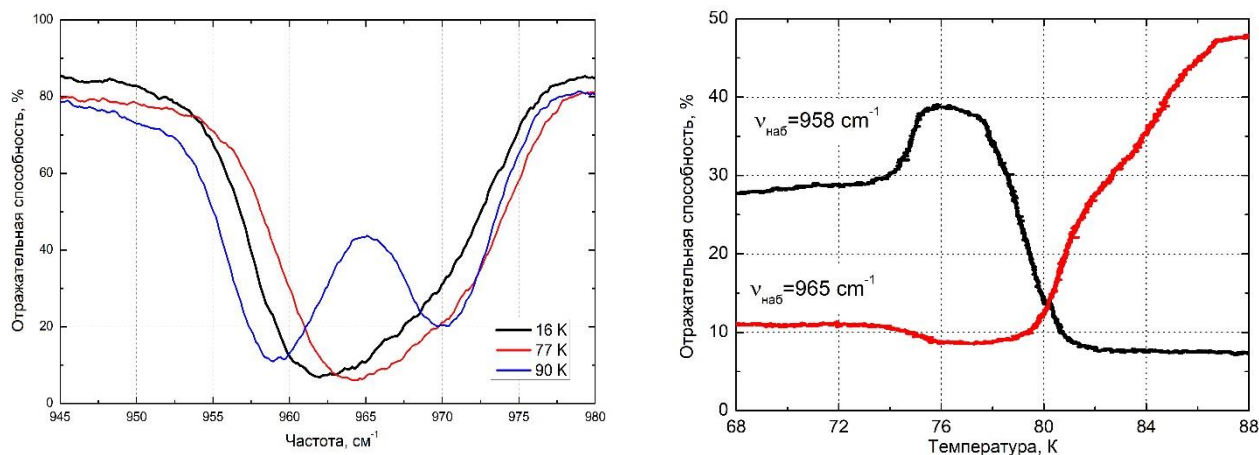


Рисунок 3.19 – Изменение положения и формы полосы поглощения колебания ν_{15} (слева) и сигнала ИК-спектрометра на частотах наблюдения $\nu_{\text{наб}}=958 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{наб}}=965 \text{ см}^{-1}$ (справа)

Эти данные для частот наблюдения $\nu_{\text{наб}} = 958 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{наб}} = 965 \text{ см}^{-1}$ приведены на рисунке 3.19. На левой вставке рисунка для наглядности приведены спектры поглощения, измеренные при указанных температурах, а на правом рисунке представлены кривые изменения сигнала ИК-спектрометра на указанных частотах наблюдения, полученные в ходе непрерывного нагрева образца от температуры криоосаждения $T=16 \text{ K}$ до $T=90 \text{ K}$. Частота наблюдения $\nu_{\text{наб}} = 958 \text{ см}^{-1}$ "контролирует" смещение полосы поглощения, а $\nu_{\text{наб}} = 965 \text{ см}^{-1}$ – процесс расщепления этой полосы.

Как видно из рисунка, повышение температуры образца от температуры осаждения $T_{\text{к}}=16 \text{ K}$ до температуры $T=60 \text{ K}$ (рисунок 3.18) сопровождается постепенным "красным" смещением полосы поглощения, что согласуется с результатами для других колебаний, приведенных на рисунке 3.14. Начиная от температуры $T=73,5 \text{ K}$ полоса поглощения резко смещается в коротковолновую область (пунктирная кривая при $T=77 \text{ K}$), что наглядно демонстрируют кривые на частоте наблюдения $\nu_{\text{наб}} = 958 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{наб}} = 965 \text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о возможных структурных изменениях в криоконденсате фреона 134а. Из приведенных на правом рисунке данных также можно сделать вывод, что интервал температур от $T=75,5 \text{ K}$ до $T=77,5 \text{ K}$ соответствует стабильному состоянию пленки.

В ходе дальнейшего повышения температуры, начиная с ее значения $T=77,5 \text{ K}$, предполагаемые структурные изменения в пленке приводят к резкому смещению полосы ν_{15} в длинноволновую часть спектра, на что указывает резкое падение сигнала ИК-спектрометра на частоте наблюдения $\nu_{\text{наб}}=958 \text{ см}^{-1}$.

Необходимо отметить, что при этом на частоте наблюдения $\nu_{\text{наб}}=965 \text{ см}^{-1}$, контролирующего расщепление полосы, сигнал ИК-спектрометра не меняется. Таким образом, процесс расщепления полосы поглощения непосредственно не связан с наблюдаемым изменением положения полосы ν_{15} . Более того, это свидетельствует также о том, что полоса не смещается в целом, а идет ее уширение в "красном" направлении при сохранении положения коротковолновой ветви.

Наблюдаемое резкое изменение сигнала ИК-спектрометра на частоте $\nu_{\text{наб}}=958 \text{ см}^{-1}$ осуществляется до температуры $T=81,5 \text{ К}$, после чего состояние пленки стабилизируется и остается неизменным вплоть до температуры испарения при $T=110 \text{ К}$. Что касается расщепления полосы ν_{15} , то резкие изменения сигнала спектрометра на частоте $\nu_{\text{наб}}=965 \text{ см}^{-1}$ начинаются от температуры $T=79 \text{ К}$ и завершаются при $T=86,7 \text{ К}$. При этом при $T=82 \text{ К}$ отмечается заметное изменение в динамике процесса, выраженное в изломе температурной зависимости сигнала спектрометра при этой температуре. Таким образом, можно сделать вывод, что при завершении процесса уширения полосы поглощения при $T=81,5 \text{ К}$, процесс ее расщепления продолжается вплоть до $T=86,7 \text{ К}$ [48, 49].

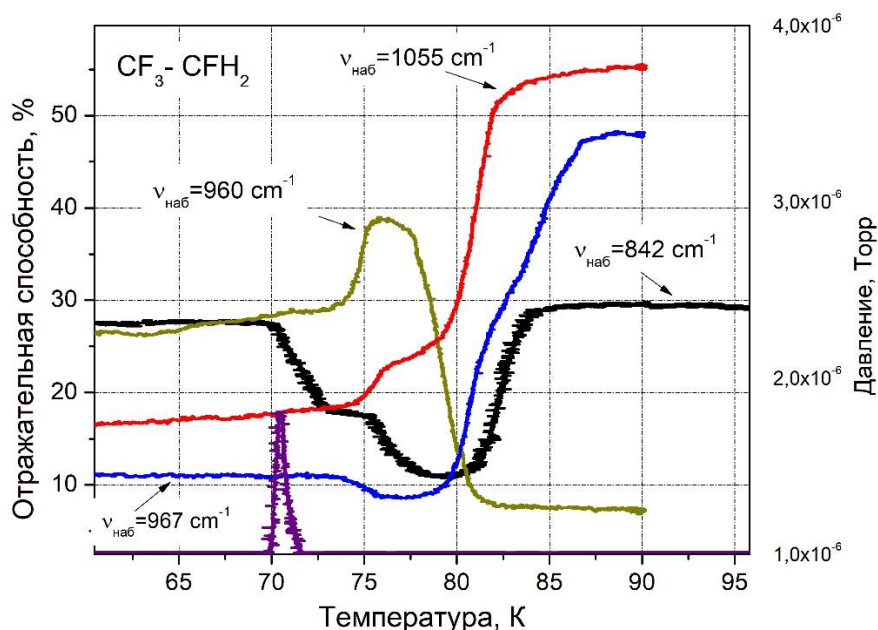


Рисунок 3.20 – Влияние температуры криоконденсата фреона 134а на величину отражательной способности образца при указанных частотах. Нижняя кривая – скачкообразное увеличение давления в камере при $T=70 \text{ К}$ [48, 49, 82, 83]

Для получения дополнительной информации поведения криопленок фреона в процессе отогрева нами были получены кривые температурной зависимости сигнала ИК-спектрометра на других частотах наблюдения, соответствующих основным типам колебаний молекулы. Эти данные приведены на рисунке 3.20 для частот $\nu=842 \text{ см}^{-1}$ (ν_7), $\nu=958 \text{ см}^{-1}$ (ν_{15}), $\nu=1055$

см^{-1} (ν_6), $\nu=965 \text{ см}^{-1}$ (ν_{15}). Как видно из рисунка, наиболее ранние изменения кривых отогрева отмечаются для частоты наблюдения $\nu=842 \text{ см}^{-1}$. Видно, что в интервале от $T=70 \text{ К}$ до $T=73 \text{ К}$ сигнал ИК-спектрометра на этой частоте резко уменьшается, что соответствует "синему" смещению полосы поглощения. Далее в интервале температур $74\text{--}75 \text{ К}$ сигнал ИК-спектрометра не меняется, что позволяет нам предположить существование в этом интервале температур некоего квазистабильного состояния пленки.

Значение температуры около $T=75 \text{ К}$ является общей температурой начала изменений для всех колебаний, представленных на рисунке 10. От температуры $T=75 \text{ К}$ до $T=77 \text{ К}$ отмечается сужение полос поглощения в более высокочастотную область спектра. Далее приблизительно в интервале температур от 77 до 79 К изменения для большинства полос вновь прекращаются, что также может свидетельствовать о существовании в этом диапазоне температур устойчивого состояния пленки. Далее от $T=80 \text{ К}$ до $T=84 \text{ К}$ наблюдаются резкие изменения рассматриваемых кривых, свидетельствующие о значительном смещении спектральных полос поглощения в "красную" область спектра мод ν_7 , ν_8 , ν_{15} (рисунок 3.16, 3.19) и "синем" смещении колебаний ν_6 , ν_5 и ν_4 (рисунок 3.17). Последующее повышение температуры от $T=84 \text{ К}$ вплоть до температуры сублимации при $T=100 \text{ К}$ не приводят ни к каким изменениям в спектрах, что является свидетельством существования в этих условиях стабильной фазы твердого фреона 134а.

Важно также отметить дополнительный экспериментальный факт, что в интервале температур нагрева образца от $T=70 \text{ К}$ до $T=72 \text{ К}$ наблюдается незначительное увеличение давления в камере. Этот эффект может служить дополнительным и независимым подтверждением того, что в данном интервале температур осуществляются структурные превращения в пленке фреона. В процессе этих превращений возникают каналы, через которые осуществляется диффузия ранее захваченных молекул азота к поверхности образца.

На основании полученных результатов с учетом спектральных особенностей всех рассмотренных колебаний молекулы фреона можно утверждать, что в интервале температур от $T=70 \text{ К}$ до $T=84 \text{ К}$ образец твердого фреона 134а претерпевает ряд последовательных структурных изменений. Ранее такое поведение криоконденсатов было установлено для криовакуумных конденсатов воды, этанола, тетрахлорометана и других веществ [3, 64, 94]. Эти структурные изменения могут включать в себя переход между состояниями с различной степенью разупорядоченности, переход от стеклообразного состояния в состояние сверхпереохлажденной жидкой фазы, кристаллизацию этой жидкой фазы, а также превращения между различными кристаллическими состояниями [1, 85–87]. К сожалению, в литературе отсутствуют подробные данные о фазовой диаграмме твердого фреона 134а при низких температурах, во всяком случае в нашем распоряжении имеется только одна статья, связанная с его структурными исследованиями [88]. Согласно этим данным, в процессе охлаждения жидкого фреона 134а ниже температуры плавления $T=156 \text{ К}$

твердый фреон 134а имеет объемно-центрированную кубическую решетку с ориентационно-разупорядоченной вращательной подсистемой. Дальнейшее понижение температуры приводит к постепенному упорядочению вращательной подсистемы при достижении температуры около $T=120$ К. В интервале температур 108–110 К имеет место структурный фазовый переход от кубической к моноклинной решетке. По данным [88] этот процесс сопровождается скачком плотности около 5%, что связано с изменением плотности упаковки молекул фреона. Таким образом, последовательность превращений из жидкой в твердую фазу фреона 134а состоит из следующих этапов: жидкость – пластический кристалл – кубический кристалл – моноклинный кристалл.

Что касается значения температуры стеклоперехода T_g , то мы предполагаем, что ее величина находится в окрестностях $T=71–72$ К [48, 49, 82]. Основным доводом для этого является термодесорбционный эффект, сопровождающий отогрев образца и проявляющий себя также в окрестностях значений температур 71–72 К. С целью проверки этого предположения нами были проведены измерения при различных температурах криоосаждения образцов в окрестностях предполагаемой температуры стеклоперехода. В ходе последующего термоциклирования на фиксированной частоте наблюдения измерялись термограммы отогрева от $T=16$ К до температуры испарения $T=102$ К. Характер термограмм для различных температур криоосаждения дает информацию о состояниях пленки фреона 134а, которые реализуются в процессе ее нагрева. Эти данные приведены на рисунке 3.21. Представлены пять различных термограмм отогрева образцов, осажденных при температурах криоконденсации 16, 75, 77, 78 и 80 К. Нижняя кривая демонстрирует скачок давления в камере, соответствующий началу испарения образцов.

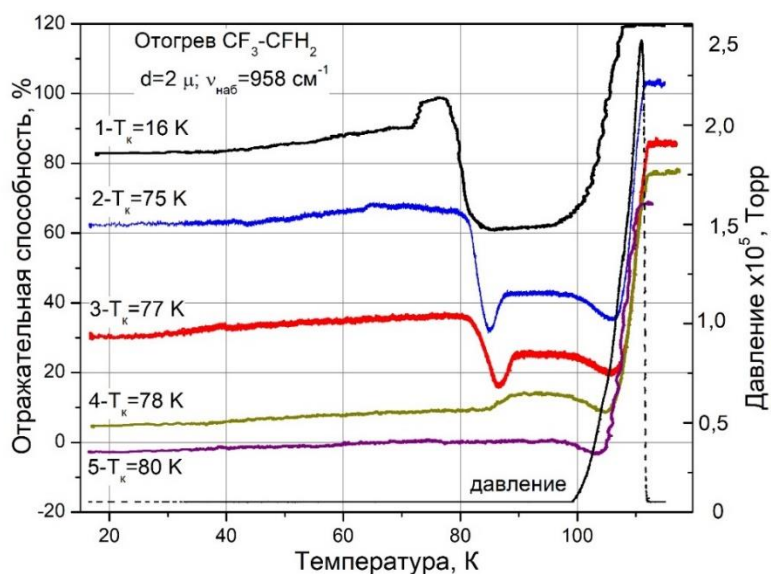
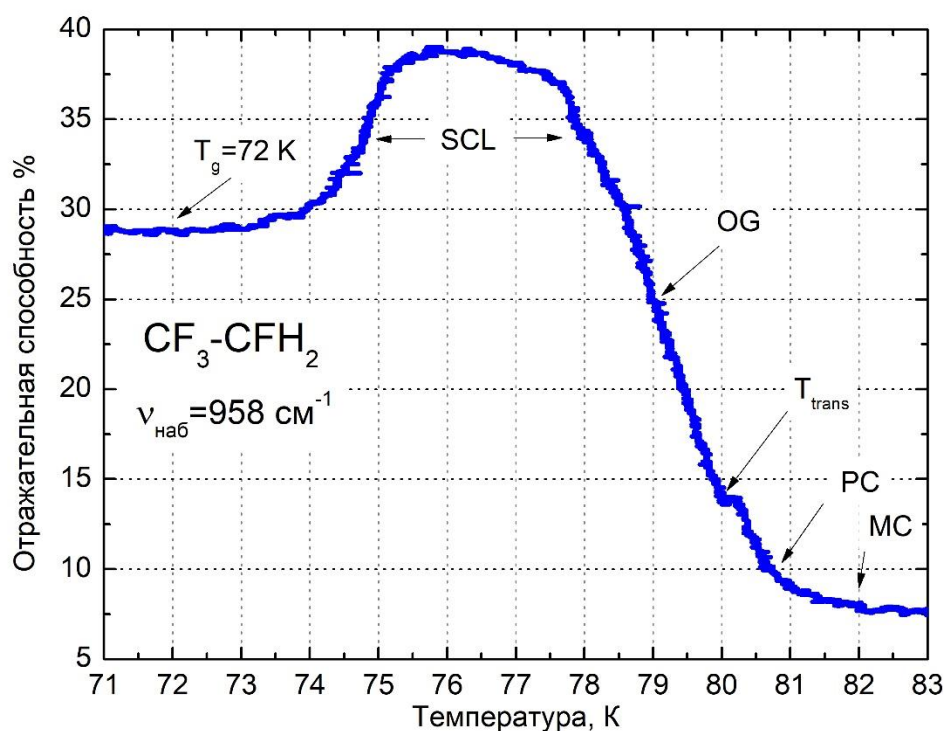


Рисунок 3.21 – Термограммы отогрева криофильмов фреона 132а, образованных при различных температурах

Представляется разумным начать анализ рисунка с термограммы 5, относящейся к температуре криоосаждения $T=80$ К. Как видно, пленка, образованная при $T=80$ К, не испытывает никаких изменений в процессе термовариаций, что может означать, что при данной температуре образец формируется сразу в своей самой устойчивой моноклинной модификации [88]. В свою очередь термограмма 1 ($T_k=16$ К) демонстрирует поведение, которое мы интерпретируем, как:

- 1) переход из состояния стекла в сверхпереохлажденную жидкость (SCL) при температуре около $T=72-73$ К (скачок вверх сигнала спектрометра);
- 2) существование SCL и ее кристаллизация в пластический кристалл PC в интервале от $T=75$ до $T=78$ К;
- 3) трансформация пластического кристалла PC в моноклинный кристалл MC [48, 49, 82]. Интересно отметить, что при температуре в окрестности $T=75$ К меняется характер изменения термограммы (рисунок 3.22).



T_g – значение температуры перехода из состояния стекла (G) в состояние SCL. SCL – температурный интервал квазжидкой фазы и переход в ориентационное стекло OG.

T_{trans} – температура перехода из состояния OG в состояние пластического кристалла PC. MC – завершение перехода из состояния PC в MC.

Рисунок 3.22 – Увеличенный фрагмент термограммы 1 рисунка 3.21

Мы предполагаем, что это является отражением фазового перехода пластического ориентационно разупорядоченного кристалла (ориентационное

стекло OG) в пластический кристалл PC с упорядоченной вращательной подсистемой. При таком предположении поведение термограмм 2–4 можно объяснить следующим образом. При температурах конденсации в интервале 75–77 К образуется пленка, состоящая из смеси OG и PC. При этом концентрация PC растет с повышением температуры образования пленки. Нагрев пленки приводит к переходу из состояния OG в PC. Как видно из рисунка 6, этот переход завершается в окрестностях температуры $T=79\text{--}80\text{ К}$, и далее образец переходит в состояние моноклинного кристалла. Поведение термограммы 4 отражает тот факт, что при $T=78\text{ К}$ пленка фреона 134а конденсировалась непосредственно в пластическую фазу, переходя при дальнейшем нагреве в моноклинный кристалл.

Рисунок 3.22 представляет собой увеличенный фрагмент термограммы 1 рисунка 3.21. Он наглядно демонстрирует нашу интерпретацию особенностей поведения криовакуумных конденсатов $\text{CF}_3\text{-CFH}_2$.

Значком T_g отмечено предполагаемое значение температуры перехода из состояния стекла (G) в состояние SCL. Далее указан ареал существования квазижидкой фазы SCL и переход в ориентационное стекло OG. Температура перехода из состояния OG в состояние пластического кристалл PC отмечена стрелкой как T_{trans} . Стрелка, обозначенная как MC, указывает на завершение перехода из состояния PC в MC. Важно отметить тот факт, что результаты, приведенные на рисунках 3.21 и 3.22, находятся в хорошем согласии информацией, представленной на правой вставке рисунка 3.19, а именно, значение температуры $T=80\text{ К}$ излома термограммы расщепления полосы ν_{15} согласуется с температурой T_{trans} (рисунок 3.22), также примерно равной 80 К [48, 49, 82].

Определенную информацию для понимания природы обнаруженных нами превращений в пленках фреона 134а могут предоставить данные о наличии или отсутствии релаксационных процессов, протекающих в образцах при постоянных значениях температуры в окрестностях температуры стеклования T_g . Результаты таких экспериментов для частот наблюдения $\nu_{\text{наб}}=842\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{наб}}=958\text{ см}^{-1}$ при фиксированных значениях температуры приведены на рисунке 3.23. На основании приведенных на рисунке 3.20 данных в качестве предполагаемой температуры стеклования нами рассматривались значения в окрестностях $T=70\text{ К}$. Из приведенных на рисунке 3.23 экспериментальных данных видно, что при температурах образцов около $T=71\text{ К}$ наблюдаются релаксационные процессы, протекающие в масштабах лабораторного времени. Так, нижняя кривая рисунка отражает изотермическое изменение во времени положения полосы поглощения моды ν_7 при частоте наблюдения $\nu_{\text{наб}}=842\text{ см}^{-1}$. Поддержание температуры образца при $T=63\text{ К}$ не привело к каким-либо существенным изменениям на протяжении времени от 0 до 5000 секунд. И только при повышении температуры до величины $T=71\text{ К}$ начинаются изменения, однако их динамика была незначительна для разумного планирования эксперимента. Была установлена температура $T=72\text{ К}$, после чего в течение 11000 секунд были зарегистрированы изменения, приведенные на

рисунке 3.23. Необходимо отметить, что эти изменения соответствуют "синему" смещению полосы поглощения моды ν_7 (рисунок 3.16, правый график), что очевидно является следствием структурных преобразований в исследуемом образце. Увеличение температуры при значении времени эксперимента 18500 секунд (стрелка вверх) приводит к быстрому прохождению термостимулированных этапов превращений, приведенных на рисунке 3.13 и рисунке 3.20.

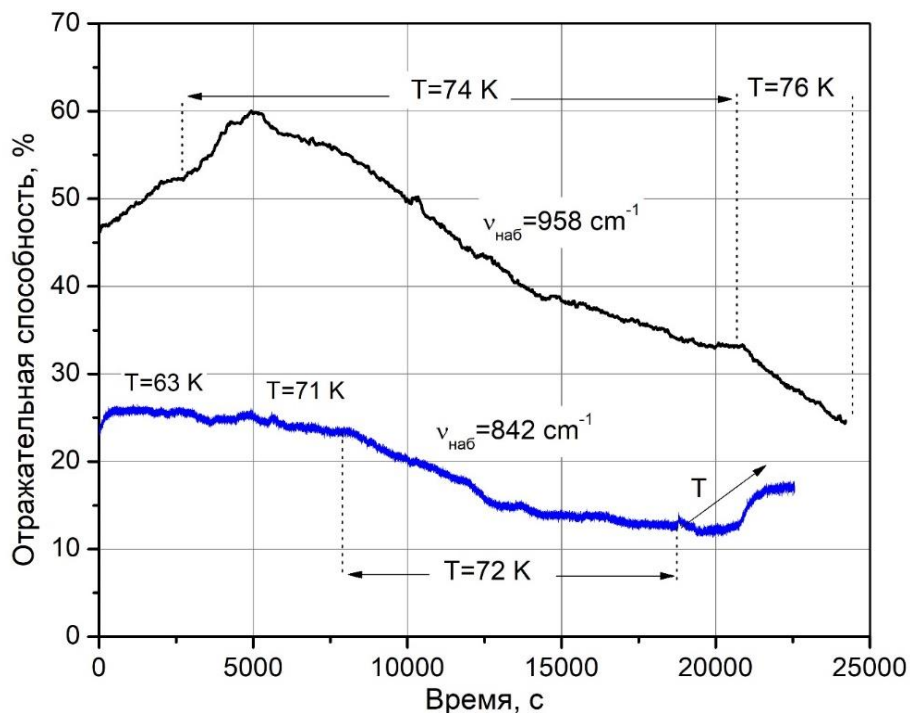


Рисунок 3.23 – Изменение во времени положения полосы поглощения ν_7 и ν_{15} на частоте наблюдения $\nu_{\text{наб}}=842 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{наб}}=958 \text{ см}^{-1}$ при фиксированных значениях температуры

Верхняя релаксационная кривая на частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}}=958 \text{ см}^{-1}$ демонстрирует изменение во времени формы и положения полосы поглощения моды ν_{15} . Исходя из выбора оптимального времени проведения эксперимента начальная температура подложки была установлена $T=74 \text{ K}$. В результате общее время наблюдения при $T=74 \text{ K}$ составило приблизительно 18000 секунд. Как можно видеть, поведение релаксационной кривой имеет немонотонный характер. Первоначально во временном интервале от 2500 до 5000 секунд имеет место увеличение сигнала ИК-спектрометра на выбранной частоте. Для частоты наблюдения $\nu_{\text{наб}}=958 \text{ см}^{-1}$ это означает "синее" смещение полосы поглощения или ее сужение. Далее после временной отсечки 5000 секунд релаксационный процесс проявляется в уменьшении сигнала ИК-спектрометра, что означает значительное "красное" смещение полосы поглощения или

изменение ее формы [48, 49, 82]. И то и другое служит основанием для предположения о структурных превращениях в наблюдаемом образце.

Представленные на рисунке 3.23 результаты, опираясь на полученные ранее данные для других веществ [7, 89, 90], можно интерпретировать как переход криоконденсированной пленки фреона из состояния стекла в состояние сверхпереохлажденной жидкой фазы. Изменения при фиксированной температуре в течение длительного времени наблюдения являются наиболее характерными проявлениями такого рода превращений. Также характерным для такого рода превращений является высокая зависимость скорости их протекания от поддерживаемой температуры подложки. Наглядно это демонстрируется на рисунке 3.24, на котором представлены увеличенные фрагменты релаксационных кривых рисунка 3.23.

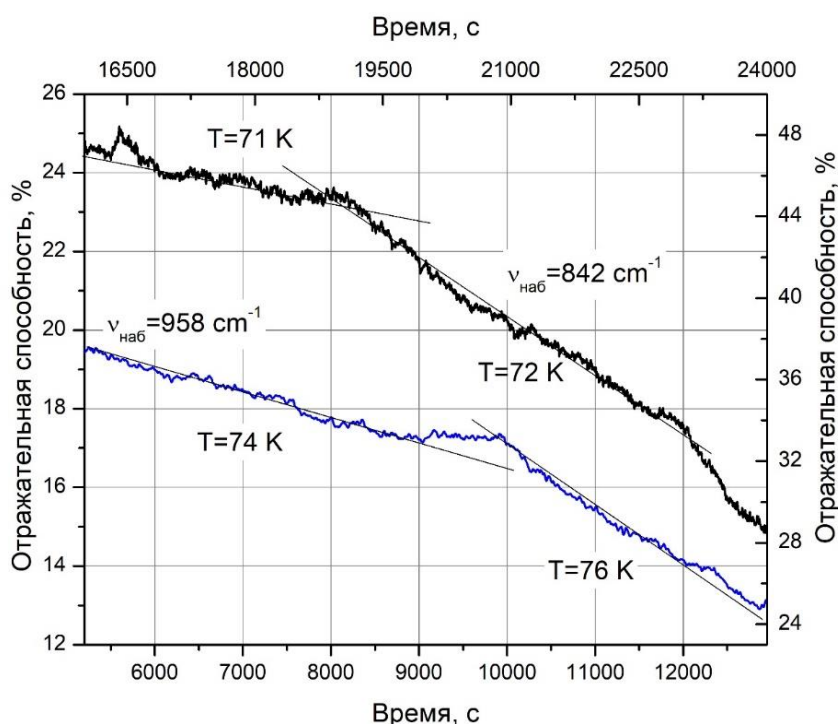


Рисунок 3.24 – Влияние температуры поддержания образца на динамику изотермических релаксационных процессов криоконденсатов фреона 134а.

Как видно, незначительное увеличение температуры приводит к резкому увеличению скорости протекания релаксационных процессов. Так, средняя скорость релаксации при температуре $T = 71$ К составляет $v = 0,4 \times 10^{-3}$ 1/сек; при $T = 72$ К; $v = 0,75 \times 10^{-3}$ 1/сек; при $T = 74$ К; $v = 0,7 \times 10^{-2}$ 1/сек и при $T = 76$ К; $v = 2 \times 10^{-2}$ 1/сек. Т.е. увеличение температуры на 5 градусов приводит к росту скорости релаксаций практически на два порядка [48, 49, 82].

Краткие выводы и обсуждения

Как нам известно, в работе впервые измерены колебательные спектры тонких криоконденсированных пленок фреона $\text{CF}_3\text{-CFH}_2$ при низких температурах. Сравнение данных для газовой и твердой фазы показало, что наряду с вполне ожидаемыми отличиями в спектрах поглощения этих двух фаз (резкое сужение полос поглощения и их "красное" смещение) обнаружено расщепление полосы поглощения моды ν_6 , что находится в согласии с данными работы [44]. Что касается собственно конденсированного состояния, то на основании полученных ИК-спектрометрических данных нами делается ряд предположений о существовании в интервале температур от $T=16$ К до $T=90$ К нескольких структурных модификаций твердого фреона 134а, а также термостимулированных превращений между ними.

Интервал температур 16–60 К. При температуре конденсации $T=16$ К образуется аморфное состояние фреона 134а. На это указывает практически гауссовская форма полос поглощения основных мод колебаний молекулы. Повышение температуры приблизительно до 50–60 К приводит к постепенным изменениям спектров поглощения, что, как мы полагаем, связано с последовательными термостимулированными превращениями одного аморфного состояния в другое, аналогичное поведению аморфных состояний криовакуумных конденсатов воды [89]. В результате формируется аморфное состояние, подобное образующемуся в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы.

Интервал температур от 70 до 90 К характеризуется рядом превращений, что отражается в положении полос поглощения. Так, при $T=70$ К имеет место резкое уменьшение сигнала ИК-спектрометра на частоте наблюдения $\nu=842\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.20), что соответствует "синему" смещению полосы поглощения моды ν_7 . кроме того, при $T=70$ К наблюдается скачок давления в камере, связанный, как мы отмечали, с термодесорбционными процессами. Все это дает основание предположить, что в окрестностях температуры $T=70$ К имеют место существенные структурные трансформации в пленке фреона 134а. Природа этих трансформаций пока не ясна, но, основываясь на совокупности полученных данных и нашем предыдущем опыте исследования процессов стеклования в воде и этаноле [64, 84, 91], а также учитывая данные [88], мы делаем следующие предположения относительно температуры стеклования и последующих превращений.

Температура стеклования в тонких пленках криовакуумных конденсатов фреона 134а равна $T_g=72$ К. Основанием для такого заключения является согласованное для характерных типов колебаний молекулы изменение положения полос поглощения, стартующее при температуре $T=70$ К (рисунок 3.20). Кроме того, важным основанием для такого заключения является термодесорбционный эффект при $T=70$ К. Такого рода явление всегда сопровождало процесс перехода из стеклообразного состояния в состояние сверхпереохлажденной жидкости различных криоконденсатов, в частности воды и этанола [64, 84, 91].

Сделанный вывод находится в некотором противоречии с нашими же экспериментальными данными. На основании проведенных нами исследований при фиксированных температурах, представленных на рисунках 3.23 и 3.24, мы можем утверждать, что при указанных температурах реализуется во времени релаксационный процесс, который также может быть интерпретирован как переход из стеклообразного состояния в состояние сверхпереохлажденной жидкой фазы (SCL). И тогда температура стеклования должна быть выше температуры $T=76$ К. Тот факт, что скорость релаксации зависит от температуры (рисунок 3.24), также мог бы служить дополнительным подтверждением наличия перехода стекло-сверхпереохлажденная жидкость в рассматриваемом интервале температур. Вместе с тем, повторяющийся в разных экспериментах термодесорбционный выброс в вакуумную камеру криозахваченного азота (кривая "pressure" в нижней части рисунка 3.20) является серьезным указанием на то, что температура стеклования криоконденсированного фреона 134a равна $T=70$ К. Аналогичный подход при анализе свойств сверхпереохлажденных жидкостей, в частности этанола и метанола, эффективно продемонстрирован в [92].

Указанное противоречие может быть устранено в рамках следующего предположения. При $T_g=72$ К начинается переход стеклообразного состояния фреона 134a в состояние сверхпереохлажденной жидкости. Этот процесс осуществляется очень медленно и реально в масштабах лабораторного времени мы его фиксируем при повышенных значениях температуры 72–76 К. В результате образуется SCL в перегретом состоянии, что приводит к началу кристаллизации жидкой фазы в состояние пластического кристалла. При этом лимитирующей стадией процесса кристаллизации является образование жидкой фазы из стеклообразного состояния. Указанный процесс осуществляется в интервале температур 75–78 К, что наглядно демонстрирует поведение зависимостей для различных частот наблюдения, представленных на рисунке 3.20 [48, 49, 82].

Переход пластического кристалла в моноклинный кристалл начинается при температуре около $T=78$ К и сопровождается резкими изменениями формы полос поглощения и их положения. Наиболее четким индикатором фазового перехода является расщепление полосы поглощения колебания ν_{15} , что наглядно демонстрируется на рисунках 3.18 и 3.19. Из рисунка 3.20 также видно, что данный переход является размытым и осуществляется в интервале температур 78–83 К. Образующаяся моноклинная фаза является стабильной [48, 49, 82]. Отсутствие изменений в колебательных спектрах пленки фреона 134a в ходе последующих термоциклирований от температуры $T=90$ К говорит о том, что это кристаллическое состояние является устойчивым и необратимым.

4 КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРЕЛОМЛЕНИЯ КРИОКОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

В данном разделе представлены результаты исследования зависимости показателя преломления этанола, метана и закиси азота от температуры конденсации. Измерения проводились с помощью двухлучевого лазерного интерферометра в интервале температур 16–130 К. Установлено, что в окрестности температур структурных превращений этанола, метана и закиси азота температурная зависимость показателя преломления показывает четкое немонотонное поведение. Предполагается, что наблюдаемое скачкообразное изменение обусловлено изменением соотношения числа степеней свободы молекул в колебательной и вращательной подсистемах криокристаллов вследствие изменения их структурно-фазового состояния при более низких температурах конденсации.

В последние годы в рамках задач астрофизических исследований активно продолжаются лабораторные исследования криоосажденных газов, включая этанола [93, 94], оксида азота [95, 96] и метана [97–100]. Отмеченные исследования похожи на наше исследование с точки зрения постановки задачи, условий и методов измерений. Они справедливо учитывают важность одновременного измерения показателя преломления и плотности криопленок в одном и том же эксперименте, поскольку значения обоих этих параметров зависят от условий криоосаждения. Представленные в этой работе результаты хорошо согласуются с цитируемыми выше публикациями, а также могут быть интересными и полезными с точки зрения астрофизики. В то же время целью нашего исследования было более детальное изучение температурной зависимости показателя преломления и плотности криопленок в условиях, когда изменяется соотношение колебательной и вращательной степеней свободы молекул в подсистемах криокристаллов. Структурно-фазовые превращения часто сопровождаются изменениями числа степеней свободы молекул. Это наиболее четко проявляется в тех случаях, когда изменение температуры, в частности снижение, приводит к частичному или полному замораживанию ориентационной или вращательной подсистемы криокристаллов. Это фазовые переходы в твердой фазе N_2 , CO, N_2O , C_2H_5OH . Влияние этих процессов на механические и оптические свойства тонких пленок, такие как плотность, показатель преломления и поляризуемость в данный момент нельзя считать полностью выясненными. Особенно, когда речь идет о влиянии температуры конденсации тонких пленок на эти параметры.

Таким образом, измерения температурной зависимости показателя преломления этанола, метана и закиси азота проводились с использованием экспериментальной установки, подробно описанной в работе [56]. Это были основные параметры экспериментов: диапазон температур 16–130 К, включая температуры структурных превращений веществ; давление осаждения составляло $P = 1,2 \times 10^{-4}$ Торр; толщина образцов составляла $d = 1,5$ мкм. Измерения показателя преломления проводились с использованием

двухлучевого лазерного интерферометра. Основные источники ошибок были связаны с измерением периода интерферограммы и случайными ошибками (0,3%). Таким образом, общая погрешность измеренных значений показателей преломления составляет не более 0,4%. Считаем не лишним еще раз отметить, что каждое значение коэффициента преломления, приведенное на рисунках ниже, является результатом проведения отдельного эксперимента при указанной температуре. По завершении каждого эксперимента установка заново подготавливалась к следующему циклу измерений.

4.1. Коэффициент преломления этанола

Выбор этанола, закиси азота и метана в качестве исследуемых веществ в данной работе был обусловлен следующими соображениями. Известно [9, 101–102], что криокристаллы этих газов обладают различными структурно-фазовыми состояниями в зависимости, как от температуры их образования, так и последующей температурной "биографии". Так, этанол при достаточно больших скоростях охлаждения жидкой фазы (quenching) до температуры ниже 80–90 К образует стеклообразное состояние [7], которое при повышении температуры последовательно проходит стадии сверхпереохлажденной жидкости (SCL) при температуре в окрестностях $T=97$ К, пластического кристалла (PC) при температуре выше 110 К и моноклинного кристалла при температуре более 140 К. Кроме того, пластический кристалл при понижении его температуры ниже 95–97 К переходит в состояние ориентационного стекла (OG), причем этот фазовый переход является обратимым. Схожая картина наблюдается и для тонких пленок криоконденсатов, образованных при конденсации газообразного этанола на охлажденную до низкой температуры подложку. При этом, в отличие от монолитных образцов, для тонких пленок криоконденсатов при температуре в районе 70–80 К отмечается переход от аморфного состояния (ASE) к стеклообразному состоянию [90]. Таким образом, с точки зрения состояния молекул этанола в криоконденсированных из газовой фазы образцах можно выделить следующие характерные температурные интервалы устойчивых состояний:

- Температура конденсации выше $T=145$ К. Моноклинный кристалл.
- Температура конденсации в интервале от 120 до 90 К – пластический кристалл. Кубическая гранецентрированная решетка с вращающимися молекулами в узлах. При понижении температуры ниже $T=90$ К вращательная составляющая "вымораживается" и в результате образуется структурное стекло.
- Температура конденсации ниже $T=90$ К. Аморфная фаза с совокупностью ориентационно-разупорядоченных кристаллитов различной степени упорядочения [103].

На рисунке 4.1 приведены данные о влиянии температуры конденсации на величину коэффициента преломления криовакуумных конденсатов этанола [104]. Как можно отметить, в интервале температур конденсации от 16 до 60 К наблюдается плавное увеличение значений коэффициента преломления с повышением температуры конденсации, что, в принципе, согласуется с

результатами других авторов [97, 98, 100], полученных для других веществ. При этом в качестве основной причины такого поведения рассматривается влияние степени пористости образцов на величину коэффициента преломления. Величина коэффициента преломления этанола в наших исследованиях меняется от значения $n=1,250$ при $T=16$ К до $n=1,352$ при $T=60$ К [104].

В интервале температур конденсации от 60 до 90 К величина коэффициента преломления практически не меняется, однако в окрестностях температур конденсации $T=70$ К и $T=90$ К без каких-либо внешних причин резко увеличивается случайная погрешность измерений, что находит свое отражение в значительном разбросе экспериментальных данных.

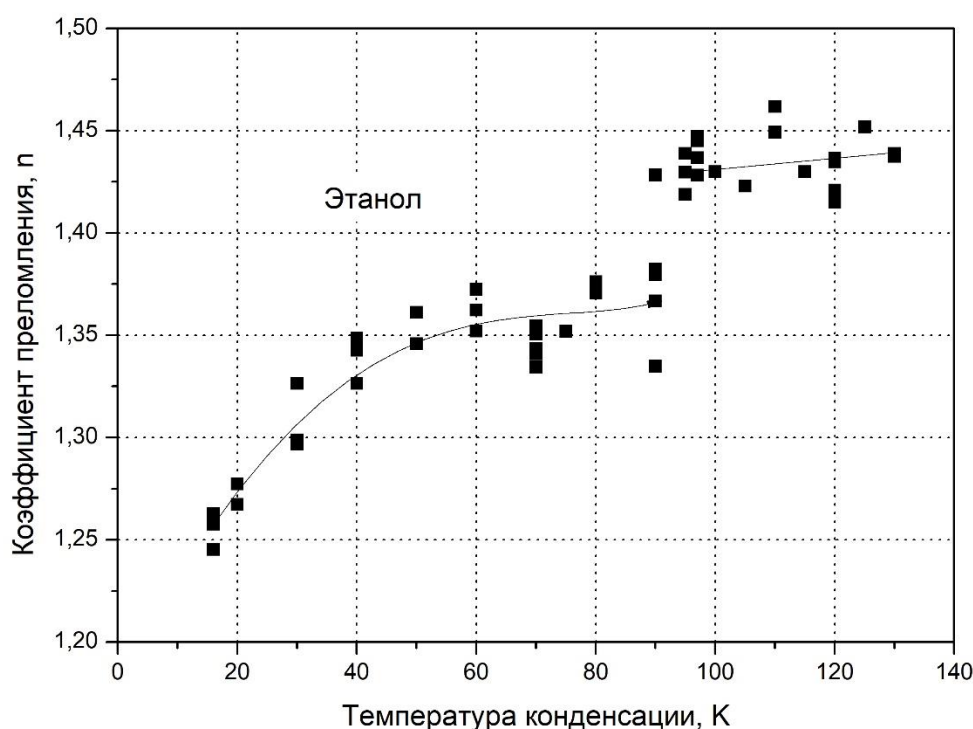


Рисунок 4.1 – Влияние температуры конденсации на величину коэффициента преломления тонких пленок криовакуумных конденсаторов этанола

Дальнейшее повышение температуры конденсации от $T=90$ К сопровождается резким увеличением значений коэффициента преломления, от осредненной величины при $T=90$ К равной $n=1,352$, до значения $n=1,430$ при $T=98$ К. В интервале температур конденсации от 100 до 130 К коэффициент преломления этанола практически не зависит от температуры образования и имеет среднее значение $n=1,430$ [104]. Это связано с тем, что данный интервал температур соответствует области существования только пластического кристалла [7].

4.2. Коэффициент преломления закиси азота

Результаты измерений коэффициентов преломления закиси азота в зависимости от температуры криоконденсации приведены на рисунке 4.2. Это вещество интересно тем, что, как ранее нами было обнаружено [105, 106], при температуре в окрестностях $T=40$ К осуществляется переход от кристаллического состояния (кубическая гранецентрированная решетка при $T > 40$ К) к частичному ориентационно-разупорядоченному состоянию при $T < 40$ К. Нам представляется интересным то, каким образом будет реагировать величина коэффициента преломления закиси азота на данное превращение.

Как видно из рисунка, в интервале температур от 16 до $T=40$ К величина коэффициента преломления постепенно растет от значения $n=1,254$ до значения $n=1,310$. Интервал температур конденсации от 40 до 50 К характеризуется резким увеличением разброса экспериментальных значений, значительно превосходящим погрешность измерений. В окрестностях температуры $T=45$ К наблюдается скачкообразное увеличение значений коэффициентов преломления, от $n=1,315$ (среднее значение) при $T=45$ К до значения $n=1,410$ при температуре образования $T=52$ К. В интервале температур конденсации от 50 К до 70 К коэффициент преломления возрастает с увеличением температуры конденсации [104]. При этом, так же обращает на себя внимание некоторое увеличение разброса данных при $T=70$ К.

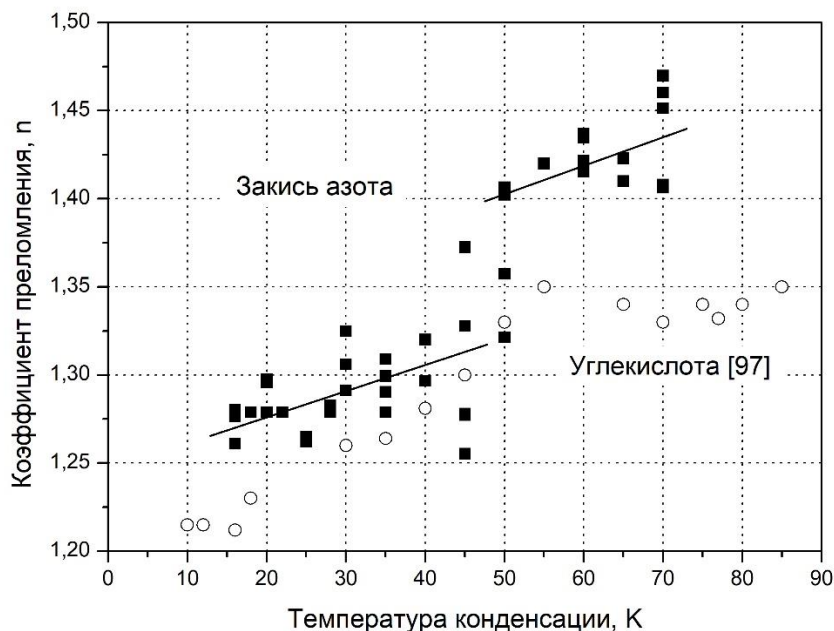


Рисунок 4.2 – Влияние температуры конденсации на величину коэффициента преломления тонких пленок криовакуумных конденсатов закиси азота. Для сравнения приведены данные по двуокиси углерода [97]

На рисунке 4.2 для сравнения также приведены экспериментальные результаты измерения коэффициентов преломления двуокиси углерода [97], полученные по аналогичной с нами методике. Видно, что монотонный рост коэффициента преломления CO_2 в интервале от 10 до 55 К переходит в плато с относительно постоянными значениями измеряемой величины.

4.3 Коэффициент преломления метана

Особенности свойств криовакуумных конденсатов метана – структурные, оптические, теплофизические, механические, во многом обусловлены спин-ядерными релаксационными процессами и их влиянием на вращательную и трансляционную подсистемы кристаллической решетки метана. Существует большое число работ, посвященных теоретическим разработкам и экспериментальным исследованиям этого вещества, и которые учитывают квантовую природу наблюдаемых эффектов [107–114]. Экспериментальное изучение этих процессов проводились как напрямую, с использованием структурных методов [115, 116] и метода ядерно-магнитного резонанса [107, 117, 118], так и опосредовано, исследуя влияние конверсионных процессов на макроскопические характеристики твердого метана. Наиболее отчетливо это сказывается на колебательных спектрах метана в диапазоне трансляционных и либрационных колебаний [19, 119], а также на теплофизических свойствах метана, таких как теплоемкость [120, 121], теплопроводность [122], плотность [123–125].

В этом разделе представлены результаты исследования влияния температуры криоконденсации метана на величину коэффициентов преломления, плотности и поляризуемости образующихся тонких пленок. В отличие от достаточно большого числа исследований этих параметров для равновесных образцов твердого метана [19, 126–129], нами предлагаются к рассмотрению результаты, полученные непосредственно в ходе криоконденсации образцов, находящихся в связи с этим в существенно неравновесном состоянии.

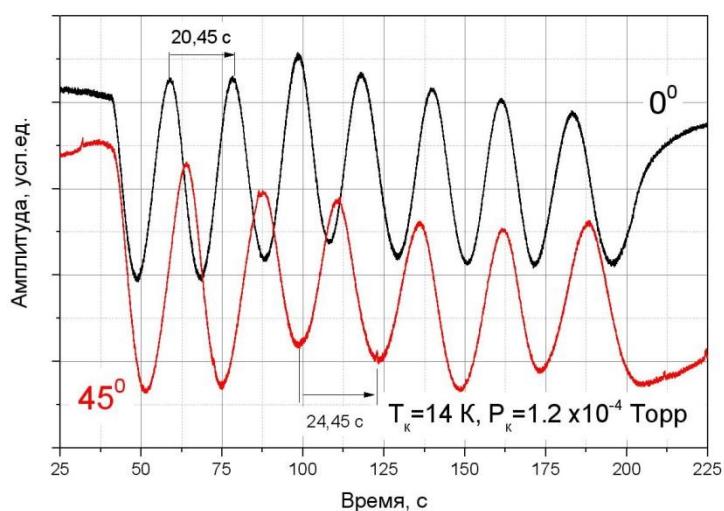
Измерения проведены в интервале температур от 14 К до 32 К, который включает в себя температуру α - β перехода при $T=20,4$ К [130–135]. Основная идея проведения этих исследований заключалась в следующем. Переход из ориентационно разупорядоченной α -фазы в частично упорядоченную β -фазу и обратно меняет характер взаимодействия излучения с молекулами метана в части изменения вклада вращательной подсистемы в этот процесс [126, 108]. Это должно отразиться на величине коэффициента преломления, а его зависимость от температуры должна также претерпевать разрыв в окрестностях температуры превращения. Кроме того, мы также держим во внимании тот факт, что такое важное явление, как спин-ядерная конверсия, механизмы внутри-и межмолекулярного обмена в твердой фазе метана также остаются еще до конца не понятыми [126, 108], таким образом исследования оптических и теплофизических свойств твердого метана в неравновесных состояниях могут способствовать этому пониманию.

Использовался газообразный метан производства компании IHSAN TECHNOGAZ с чистотой 99,99 % [130–135]. Указанные исследования проводились на установке, достаточно подробно описанной выше. Поэтому здесь мы остановимся кратко на методике проведения эксперимента.

Порядок проведения экспериментов был следующим. Вакуумная камера откачивалась до давления $P=10^{-8}$ Торр после чего включалась микрокриогенная машина и подложка охлаждалась до температуры конденсации $T_c=14$ К. Далее камера перекрывалась и с помощью системы натекания в вакуумную камеру осуществлялся напуск метана.

Давление в камере поднималось до давления конденсации около $P_c=10^{-4}$ Торр, в результате чего на подложке образовывалась пленка криоконденсата метана, скорость роста и толщина которой контролировалась двухлучевым лазерным интерферометром. На основании полученных интерферограмм (рисунок 4.3) с помощью известных соотношений рассчитывались коэффициенты преломления образцов и объемная скорость роста пленки. Зная массу напущенного в камеру газа, площадь подложки, толщину и коэффициент преломления пленки можно определить плотность образцов, конденсированных на подложке при различных температурах.

На рисунке 4.2 для примера приведены интерферограммы роста пленки метана при температуре подложки $T=16$ К и давлении газовой фазы $P=1,2 \cdot 10^{-4}$ Торр. Верхняя интерферограмма получена при нормальном угле падения $\beta=90^\circ$, а нижняя интерферограмма получена для угла падения $\alpha=45^\circ$. Как видно из сравнения интерферограмм, периоды их колебаний различны, что обусловлено отличием в оптических длинах пути лазерного излучения.



Температура конденсации $T=14$ К; давлении газовой фазы $P=1,2 \cdot 10^{-4}$ Торр.
 $\alpha=45^\circ$, $\Delta\tau=1080$ sec; $\beta=0^\circ$, $\Delta\tau=860$ sec

Рисунок 4.3 – Интерферограммы роста тонких пленок криоконденсата метана

Таким образом, объектом исследования в данной работе явились пленки криовакуумных конденсатов метана толщиной $d=1,5\text{--}2,0$ мкм, конденсированные на металлической подложке в интервале температур от $T=14$ К до $T=30$ К и давлении конденсации $P=10^{-4}$ Торр.

Проведенные ранее и проводимые в настоящее время исследования, касающиеся теплофизических и оптических свойств твердого метана, приведенные в литературе, можно разделить на два направления, отличающиеся путем приготовления образцов. В первом случае исследуемые объекты образовывались из жидкой фазы, а во втором случае рост пленок осуществлялся путем криоконденсации из газовой фазы на охлажденной подложке. При этом в обоих случаях возможно изучение как равновесных, предварительно отожженных образцов, так и исследование собственно влияния условий образования твердого метана (температуры, давления и скорости конденсации) на исследуемые характеристики. В данной работе объектом исследований являются тонкие пленки криовакуумных конденсатов метана, образующиеся на металлической подложке в интервале температур $14\text{--}35$ К. Полученные результаты сравниваются со значениями коэффициентов преломления и плотности твердого метана, как равновесных отожженных образцов, так и тонких пленок, полученных по схожей с нашей методикой.

В данном случае мы обсуждаем результаты измерения коэффициентов преломления образцов метана (рисунок 4.4) [47, 132, 133]. Представлены как наши данные, так и данные других авторов. В частности, в ряде работ приводятся фрагментарно значения коэффициентов преломления твердого метана при фиксированных температурах, которые использованы нами для сравнения с результатами наших исследований. Так, в [124] приведены результаты измерения коэффициента преломления метана при температуре $T=30$ К и равновесном давлении. Его величина составила $n_r=1,333$. Близкие этому значению получены в [127] также для температуры $T=30$ К ($n_r=1,329$). При более низких температурах конденсации данные по значениям n_r в видимой области спектра весьма ограничены. В нашем распоряжении имеется значение $n_r=1,323$ [128] для температуры $T=20$ К, полученное аппроксимацией от высокотемпературных значений, а также, на наш взгляд несколько завышенное, значение $n_r=1,350$ [129], полученное также при $T=20$ К.

Известно, что в последнее время лабораторные исследования криоконденсированных газов, в том числе и метана, проводимые в астрофизических интересах активизировались. Свидетельством этому может служить работа [97], представляющая собой библиографический обзор данных, а также новые исследования оптических свойств криоконденсатов ряда газов, включая метан. В этих исследованиях акцент делается на изучение зависимости свойств криоконденсированных слоев метана от температуры конденсации. Наиболее близки нам по постановке вопроса, условиям и методике измерений являются результаты, приведенные в [98, 99, 136]. В этих исследованиях справедливо учитывается важность одновременного измерения коэффициента

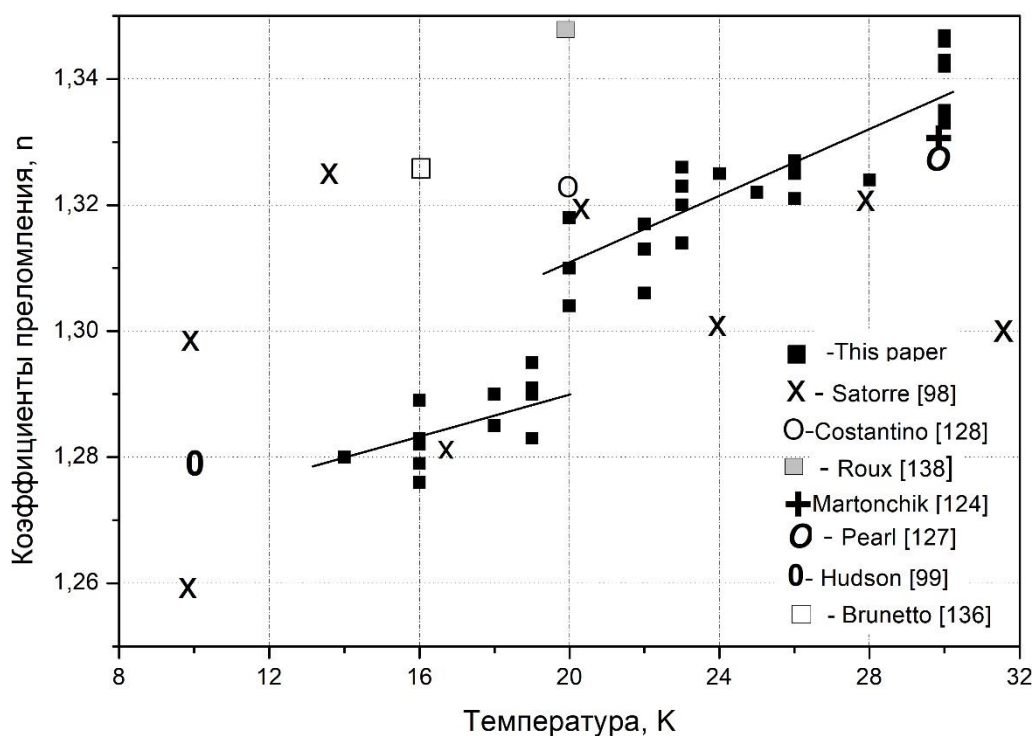
преломления и плотности криоконденсатов в ходе именно одного и того же эксперимента, так как значения обоих этих параметров зависят от условий криосоаждения.

На рисунке 4.4 представлены результаты наших измерений зависимости коэффициентов преломления метана от температуры криоконденсации в сравнении с приведенными выше данными других авторов. Как видно из рисунка, совокупность полученных нами данных имеет ярко выраженный разрыв в окрестностях температуры фазового перехода $T=20,4$ К. На наш взгляд это связано с тем, что каждая из этих совокупностей данных относится к различным фазовым состояниям тонкой пленки метана. Данные в интервале температур 16–19 К относятся к частично упорядоченной β -фазе метана, в то время как интервал температур 20,4–30 К соответствует α -состоянию со свободно вращающимися молекулами метана в узлах кристаллической решетки. Таким образом, можно сделать вывод о том, что сопутствующее α - β -переходу ориентационное упорядочивание трех четвертей молекул метана [111] приводит к существенному скачкообразному уменьшению коэффициента преломления образцов в окрестности температуры фазового перехода.

Из рисунка видно, что приведенные литературные данные значений n_r [98, 99, 124, 127, 128, 136] находятся в удовлетворительном согласии с нашими данными, за исключением данных, приведенных в [129]. При этом необходимо отметить следующее. Ранее в [124] анализировались причины отклонения значений коэффициента преломления метана, полученных в [129]. Предполагалось, что причиной такого отклонения является тот факт, что данные в [129] получены для тонких пленок криоконденсатов метана, в отличие от данных для монокристаллических образцов. На наш взгляд, такое объяснение является не вполне корректным, т.к. данные, приведенные на рисунке 4.3, также получены для тонких пленок криовакуумных конденсатов метана, и они вполне согласуются между собой.

Ниже в таблице 4.1 приведены осредненные значения измеренных нами коэффициентов преломления тонких пленок метана максимальной толщины $d=1,5$ мкм для различных температур конденсации [47]. Давление конденсации $P=10^{-4}$ Торр.

К приведенной таблице необходимо сделать два комментария. Во-первых, указанная толщина $d=1,5$ мкм является максимальным значением, достигаемыми в процессе роста пленки. Второй комментарий касается температуры конденсации $T=20$ К. В связи с тем, что температура поверхности конденсации поддерживалась с точностью $\Delta T=\pm 0,5$ К, то при $T=(20\pm 0,5)$ К процесс конденсации должен был осуществляться попеременно в α - и β -фазах. Однако во всех экспериментах полученные значения коэффициентов преломления явно «тяготеют» к высокотемпературной α -фазе. Возможно, это связано с различием в механизмах релаксации.



Давление конденсации $P=10^{-4}$ Торр

Рисунок 4.4 – Зависимость коэффициента преломления криовакуумных конденсатов метана от температуры конденсации

Таблица 4.1 – Коэффициенты преломления тонких пленок метана, криоконденсированных при различных температурах. Давление конденсации $P=10^{-4}$ Торр. Толщин образцов $d=1,5$ мкм

| Температура конденсации | Коэффициент преломления n |
|-------------------------|-----------------------------|
| $T=16$ К | $1,282 \pm 0,007$ |
| $T=19$ К | $1,289 \pm 0,006$ |
| $T=20$ К | $1,311 \pm 0,007$ |
| $T=23$ К | $1,320 \pm 0,006$ |
| $T=30$ К | $1,340 \pm 0,007$ |

Что касается общей для обеих α - и β -фаз метана тенденции уменьшения значений коэффициента преломления при понижении температуры конденсации, то данный факт является также характерным и для других газовых криоконденсатов. Так, величина n на длине волны 632 нм для криоконденсатов двуокиси углерода [137] уменьшается от $n=1,41$ для температуры конденсации $T=77$ К до $n=1,28$ для $T=20$ К. При этих же условиях коэффициент преломления аммиака [138] изменялся от $n=1,41$ до $n=1,37$. При этом в данных исследованиях изменений в коэффициенте преломления криоконденсатов воды с уменьшением температуры конденсации от 80 К до 20

К авторы не обнаружили. Ранее нами также были проведены измерения коэффициентов преломления и плотности криовакуумных конденсатов двуокиси углерода и воды [74, 139], результаты которых находятся в хорошем согласии с данными [137, 138].

4.4. Определение плотности криовакуумных конденсатов на основе оптических измерений на примере метана

В низкотемпературных и высоковакуумных условиях формирования криовакуумных конденсатов существует сложность прямого измерения ряда их физических характеристик, в частности, плотности. Однако, измерение плотности возможно косвенными методами. Один из них основан на измерении геометрических параметров образца методом лазерной интерферометрии. В данном разделе приведен пример определения плотности криовакуумных конденсатов метана. Выбор метана связан с наличием большого количества работ по измерению его плотности при низких температурах, что позволяет провести сопоставление полученных нами результатов с данными других авторов.

Как мы говорили выше, что мы использовали газ метан, произведенный IHSAN TECHNOGAZ с чистотой 99,99% [134]. Газ вводили из сосуда известного объема V через игольчатый клапан. Измеряя изменение давления ΔP в этом калиброванном объеме V , мы могли бы определить количество газа m , который был введен в камеру:

$$m = \Delta P V \mu / RT, \quad (4.1)$$

где m – масса введенного метана; ΔP – перепад давления в калиброванном объеме V до и после закачки газа; μ – масса молекулы метана; R – универсальная газовая постоянная; T – температура газа.

Благодаря специальному защитному экрану весь впрыскиваемый газ оседал на подложке, когда вакуумная камера была закрыта. Толщину нанесенной пленки d и ее показатель преломления n определили с использованием двух интерференционных картин (рисунок 4.3), генерируемых двумя HeNe – лазерами и фотоумножителями P25a-SS-0-100. Таким образом, плотность ρ конденсированной пленки метана можно определить как:

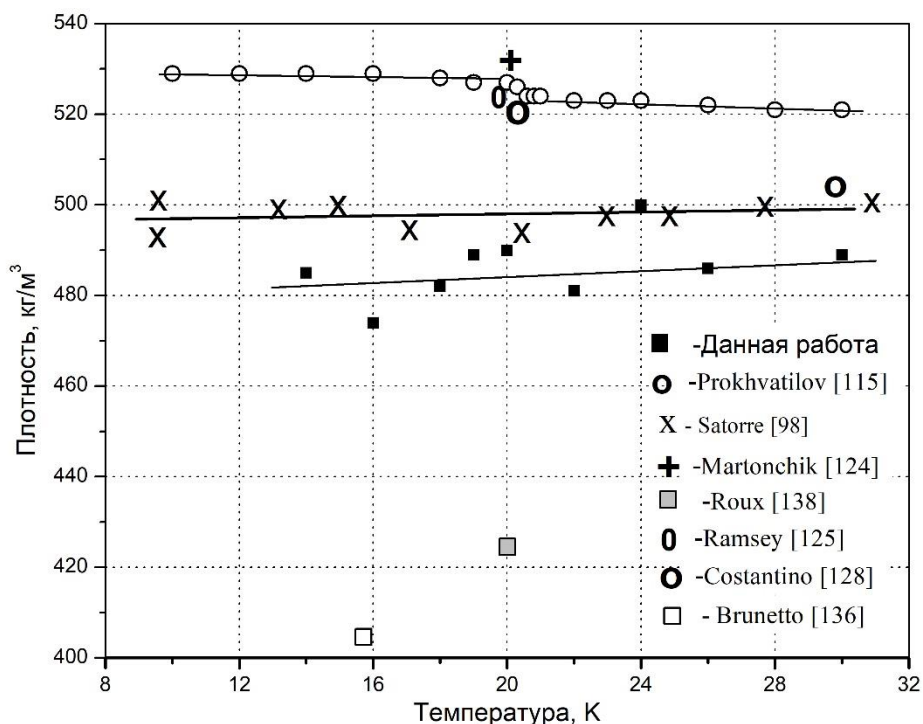
$$\rho = m / Sd, \quad (4.2)$$

где S – площадь поверхности конденсации; d – толщина конденсированной пленки.

Интерференционные кривые для каждого лазерного луча при осаждении метана при температуре $T_c = 16$ К и давлении газа $P = 1,2 \times 10^{-4}$ Торр приведены на рисунке 4.3. Верхняя кривая соответствует углу падения $\sim 0^\circ$; нижняя кривая

была получена под углом падения 45° . Измерения проводились с частотой 100 Гц, что позволяет определить период колебаний с точностью до $\pm 0,05$ с.

Таким образом, одновременно с измерением коэффициентов преломления криопленок метана, были определены значения их плотности в зависимости от температуры криоосаждения. Эти данные приведены на рисунке 4.5. Измерения проведены в интервале температур от $T=14$ К до $T=30$ К и давлении газовой фазы $P=10^{-4}$ Торр. Величина давления выбрана из тех соображений, чтобы обеспечить необходимое пересыщение газовой фазы при температурах конденсации вблизи линии равновесия.



Давление конденсации $P=10^{-4}$ Торр

Рисунок 4.5 – Зависимость плотности твердого метана от температуры конденсации [47, 132, 134]

Погрешность измерения плотности ρ не превышает 4–5% и определяется, в основном, погрешностью измерения остаточного давления газообразного метана в калибровочном объеме, а также случайной погрешностью.

Сравнение наших данных [47, 132, 134] с результатами других авторов позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, наблюдается четкое различие в значениях плотности равновесных образцов [115, 124, 125] и полученных непосредственно в ходе криоконденсации [98]. В частности, в [115] рентгеновским методом измерены параметры решетки твердого метана в окрестностях температуры α - β -перехода ($T=20,4$ К). При этом образцы конденсировались из газовой фазы на подложку при температуре $T=5$ К и далее отжигались в течении 2 часов при температуре 35–40 К. Т.е. измерялись

параметры решетки бездефектных образцов поликристаллического метана при постепенном понижении температуры. Как видно из приведенных на рисунке данных [115], в окрестностях температуры фазового перехода $T=24$ К отчетливо наблюдается скачкообразное увеличение плотности метана. Общее монотонное и, вместе с тем, слабое увеличение плотности метана связано с зависимостью параметра кубической решетки метана от температуры, что сказывается на значениях плотности образцов метана.

Анализ результатов наших измерений плотности метана приводит к следующим выводам. Как видно, плотность конденсированных пленок метана остается практически постоянной с понижением температуры конденсации. Слабое уменьшение значений плотности незначительно выходит из доверительного интервала, обусловленного погрешностью измерений. Видно, что наши результаты находятся в прекрасном согласии с данными [98], которые были получены по аналогичной с нами методике. Очевидное отклонение представляют, на наш взгляд, явно заниженные значения плотности, полученные в работах [129] и [136]. Для данных, полученных в [129], существенное отклонение полученных результатов от других авторов является характерным, в том числе и для значений коэффициента преломления (рисунок 4.4). Т.е. в данном случае речь может идти о не выявленной систематической погрешности проведенных в [129] измерений. Что касается значения плотности, предлагаемого в [136], то оно рассчитано с использованием уравнения Лорентца-Лоренца $L_p=(n^2-1)/(n^2+2)$. При этом используемое для расчетов значение коэффициента Лорентца-Лоренца $L=0,505 \text{ см}^3\text{г}^{-1}$, было измерено в [129], что может быть причиной наблюдаемого отклонения.

Незначительное уменьшение плотности метана с понижением температуры конденсации может быть связано с увеличением пористости образцов твердого метана с понижением температуры конденсации. Это согласуется с данными для других криоконденсированных газов [137, 138], для которых, как правило, понижение температуры конденсации также приводит к уменьшению плотности криоосадков. Так, для двуокиси углерода изменение температуры конденсации от 77 К до 20 К приводит к падению плотности криоконденсата CO_2 от 1670 кг/м^3 (при 77 К) до 1080 кг/м^3 (при 20 К). Соответственно плотность криоконденсата аммиака изменялась от 870 кг/м^3 до 760 кг/м^3 . Очевидной причиной такого поведения плотности, по мнению авторов, также является увеличение пористости образцов при понижении температуры конденсации. Тот факт, что по сравнению с указанными газами плотность метана изменяется весьма незначительно, как в наших исследованиях, так и в [98], можно объяснить достаточно узким интервалом температур конденсации образцов (30–14 К).

Что касается поведения плотности в окрестностях температуры фазового перехода, то необходимо отметить, что достаточно высокая погрешность наших измерений плотности метана (около 4–5%) не позволила идентифицировать фазовый переход из α - в β -фазу по скачку плотности, как это продемонстрировано в [115].

Как видно, плотность пленок метана остается практически постоянной с уменьшением температуры осаждения. Наши результаты хорошо согласуются с другими данными [19], полученными таким же образом. Данные в [120, 121] явно отклоняются от большинства результатов. Для данных, полученных в [120], характерно отклонение результатов от результатов других авторов, в том числе значений показателя преломления.

Небольшое снижение плотности метана при снижении температуры осаждения может быть связано с увеличением пористости образцов. Это согласуется с данными для других криоосажденных газов [122, 127], для которых плотность криопленок обычно снижается в результате снижения температуры осаждения. Что касается плотности в окрестности температуры фазового перехода, следует отметить, что погрешность наших измерений плотности метана (около 4–5%) не позволяет идентифицировать фазовый переход от α -фазы к β - фазе [130–132].

Краткие выводы и обсуждения

Целью настоящих исследований явилось выяснение того, каким образом влияет температура конденсации тонких пленок криовакуумных конденсатов газов на величину их коэффициента преломления. При этом исследуемые вещества были подобраны таким образом, чтобы внутри экспериментального интервала находилось значение температуры, в окрестностях которой осуществлялись бы структурные превращения, приводящие к изменению состояния молекул в смысле числа и характера их степеней свободы. При этом важно помнить, что в наших исследованиях речь идет не о термостимулированных превращениях, а об измерениях при фиксированной температуре в интервалах существования устойчивых или квазиустойчивых состояний, исследуемых криоконденсатов.

Таким образом, в рассматриваемом интервале температур от 14 до 130 К можно выделить несколько областей существования устойчивых и квазиустойчивых состояний криоконденсатов этанола (рисунок 4.1).

Диапазон от 14 до 65 К. В этом интервале температур образуется аморфное состояние этанола (ASE). При повышении температуры конденсации степень пористости уменьшается, что приводит к постепенному росту коэффициента преломления.

Диапазон от 65 до 90 К. Этот диапазон температур конденсации соответствует образованию аморфной фазы, близкой по своим свойствам аморфному стеклообразному состоянию (GS). Мы предполагаем, что эти два аморфных состояния (ASE) и (GS) отличаются, что находит свое отражение, в частности, в ИК-спектрометрических исследованиях [56]. Наблюдаемое увеличение разброса данных (рисунок 4.1) в окрестностях температуры конденсации $T=70$ К также может быть результатом экспериментально неконтролируемого образования того или иного аморфного состояния.

Диапазон от 90 до 100 К. Это интервал температур существования трех состояний этанола, получаемых различными путями. Во-первых – это

пластический кристалл (РС), кубическая гранецентрированная решетка с почти свободно вращающимися в узлах молекулами этанола (либрация). При резком охлаждении пластического кристалла ниже $T=97$ К вращательная подсистема вымораживается и образуется ориентационное стекло – кубическая трансляционная подсистема с ориентационно-разупорядоченной вращательной подсистемой. Очевидно, что в наших экспериментах по измерению коэффициента преломления такое состояние не может быть реализовано. Такой же вывод можно сделать и для сверхпереохлажденной жидкой фазы этанола (SCL), которая образуется в этом интервале температур в результате отогрева стеклообразного состояния. Таким образом, в интервале температур конденсации от 90 до 97 К мы фиксируем скачкообразное изменение коэффициента преломления этанола вследствие изменения структуры криоконденсата от аморфного стеклообразного состояния к состоянию пластического кристалла с размороженной вращательной подсистемой. Резкое увеличение разброса значений коэффициента преломления в окрестностях температуры $T=90$ К является проявлением спонтанного роста того или иного состояния на границе перехода.

Диапазон от 100 до 130 К. Измеренные нами значения коэффициентов преломления демонстрируют очень слабую зависимость от температуры конденсации, т.к. данный интервал температур охватывает область существования пластического кристалла.

Аналогичное скачкообразное изменение коэффициента преломления мы наблюдаем при изменении температуры конденсации закиси азота (рисунок 4.2). В данном случае причиной такого поведения может быть следующее. Как мы отмечали ранее [99, 100], в криоконденсированных пленках закиси азота нами был обнаружен структурный переход, которого мы интерпретировали как аморфизация образцов при температурах ниже 40–45 К. Таким образом, частично или полностью аморфизированные пленки закиси азота, конденсированные при низких температурах, при отогреве до температуры выше 37–42 К становятся абсолютно неустойчивыми и преобразуются в структуру Ра3. Т.е. интервал температур конденсации от 14 до 40 К является областью существования криоконденсатов закиси азота с кубической решеткой и ориентационно разупорядоченной вращательной подсистемой. Незначительный рост коэффициента преломления с повышением температуры конденсации обусловлен уменьшением степени пористости образцов. Диапазон температур от 45 до 50 К является переходной областью от аморфизированных пленок закиси азота к структуре Ра3. Это проявляется в резком увеличении разброса экспериментальных значений, т.к. интервал температур перехода от одной модификации к другой соизмерим с точностью поддержания температуры. Дальнейшее повышение температуры конденсации приводит к скачкообразному увеличению коэффициента преломления пленок закиси азота от среднего значения $n=1,310$ при $T=40$ К до $n=1,405$ при $T=50$ К. В интервале температур от 50 до 70 К наблюдается незначительное увеличение коэффициента преломления – от $n=1,405$ при $T=50$ К до среднего значения

$n=1,425$ при $T=70$ К. Разброс экспериментальных данных при $T=70$ К связан с близостью равновесного давления закиси азота при данной температуре, что осложняет поддержание заданных режимов конденсации.

Что касается поведения температурной зависимости коэффициента преломления метана (рисунок 4.4), то это связано с существованием α - β -перехода в твердом метане при температуре $T=20,48$ К [108, 125, 126]. Как видно, набор данных, полученных нами, имеет четкий разрыв в окрестности температуры фазового перехода $T = 20,4$ К [47–132]. По нашему мнению, это связано с тем, что каждый из этих наборов данных относится к различным фазовым состояниям тонкой пленки метана. Данные в интервале температур 16–19 К относятся к частично упорядоченной β -фазе метана, а температурный интервал 20,4–30 К соответствует α -состоянию со свободно вращающимися молекулами метана в узлах кристаллической решетки. Таким образом, можно сделать вывод, что ориентационное упорядочение α - β -перехода трех четвертей молекул метана приводит к значительному резкому снижению показателя преломления образцов в окрестности фазового перехода.

Что касается плотности криоконденсатов метана, то измеренные нами значения находятся в хорошем согласии с данными авторов, работающих по схожей с нами методике [97, 98]. Отсутствие особенностей в температурной зависимости плотности в окрестности $T=20$ К очевидно объясняется недостаточной точностью проводимых нами измерений, т.к. по данным [115] общее изменение объема (и, соответственно, плотности) метана в интервале температур от 10 К до 90 К составляет чуть более 6%. Т.е. измеренные нами значения плотности с погрешностью около 4-5% не чувствуют собственно изменения плотности при фазовом переходе. Кроме того, увеличение пористости образцов с понижением температуры конденсации также может компенсировать наблюдаемый в [115] эффект.

5 КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИОВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ СМЕСЕЙ МЕТАНА С АЗОТОМ И АРГОНОМ

В этой части работы приводятся результаты ИК-спектрометрических исследований особенностей фазового перехода в тонких пленках криовакуумных конденсатов метана и слабого раствора метана в азоте и в аргоне в интервале температур от 16 до 32 К и давлении конденсации $P=10^{-4}$ Торр. Установлена взаимосвязь между положением полосы поглощения деформационных колебаний ν_4 с α - β -фазовым переходом в твердом метане. Полученные колебательные спектры криодепозитов смеси метана с аргоном и азотом в различных концентрационных соотношениях демонстрируют связь между концентрацией азота или аргона и положением полосы поглощения ν_4 . Наличие в смеси 5% примеси аргона или азота приводят нарушению обратимости α - β перехода. [135] И если первоначальный отогрев от $T=16$ К до $T=26$ К наглядно демонстрирует переход из β -фазы в α -фазу примерно при $T=20$ К, то последующее повышение температуры и термоциклирование в этом диапазоне температур приводит к изменению сигнала спектрометра по новой траектории, не связанной с первоначальным отогревом.

Известно [108, 126, 140], что молекулы с ненулевыми спиновыми моментами ядер могут обладать различными ядерными спиновыми состояниями. Эти состояния не являются стабильными и под воздействием различных внешних факторов могут трансформироваться. Эти процессы, как правило, очень медленны в силу слабости магнитных взаимодействий между этими ядерными спинами. В отличие от конденсированных состояний, раздельное существование каждого спинового состояния в газовой фазе при комнатной температуре является существенно неустойчивым (за исключением молекулы водорода). Причиной тому является существование между изомерами вырожденных уровней, расположенных вблизи энергии вращательных колебаний, что приводит к значительному увеличению скорости конверсии между различными спиновыми состояниями. В связи с этим заселенность каждого спинового состояния с достаточно большой скоростью приходит в равновесие. При низких температурах в конденсированном состоянии эти вырожденные энергетические состояния в значительно меньшей степени вовлечены в релаксационные процессы. Таким образом различные спиновые состояния могут быть получены и зафиксированы в процессе сверхбыстрого охлаждения, когда вращательные и колебательные релаксации могут осуществляться только в пределах одних и тех же ядерных спиновых изомеров. В результате наблюдаются аномальные отношения интенсивностей поглощения в ИК-диапазоне, которые иногда называют вращательными аномалиями [119]. В связи с этим возможна постановка вопроса в следующей формулировке: каково влияние температуры криоосаждения и наличия примесей различных концентраций в метане на характер спин-фононного взаимодействия и, как возможное следствие, на фазовый переход между α и β -состояниями криоконденсатов метана.

Целью настоящих исследований явилось изучение особенностей трансформаций криодепозитов чистого метана и его смесей с аргоном и азотом в различных концентрационных соотношениях. Приводятся результаты ИК-спектрометрических исследований особенностей фазового перехода в тонких пленках криовакуумных конденсатов метана и слабого раствора метана в азоте и аргоне в интервале температур от 16 до 32 К, т.е. в окрестностях температуры α - β -перехода. Давление конденсации составляло $P_{\text{dep}}=10^{-4}$ Торр, толщина образцов варьировалась от 1 до 25 мкм с учетом концентрации смеси, с тем чтобы эффективное взаимодействие излучения глобара с молекулами метана было одинаковым для различных концентраций смеси. ИК-измерения проведены в окрестностях полосы поглощения деформационных колебаний ν_4 [141], которая проявляет высокую чувствительность к структурным трансформациям твердого метана. В качестве частоты наблюдения ν_{obs} при получении термограмм выбирались значения вблизи частоты на половине амплитуды поглощения ν_4 в низкочастотной части спектра.

5.1 ИК-спектры криоконденсатов чистого метана

Для криоконденсатов чистого метана установлена взаимосвязь между положением полосы поглощения деформационных колебаний ν_4 с α - β -фазовым переходом в твердом метане.

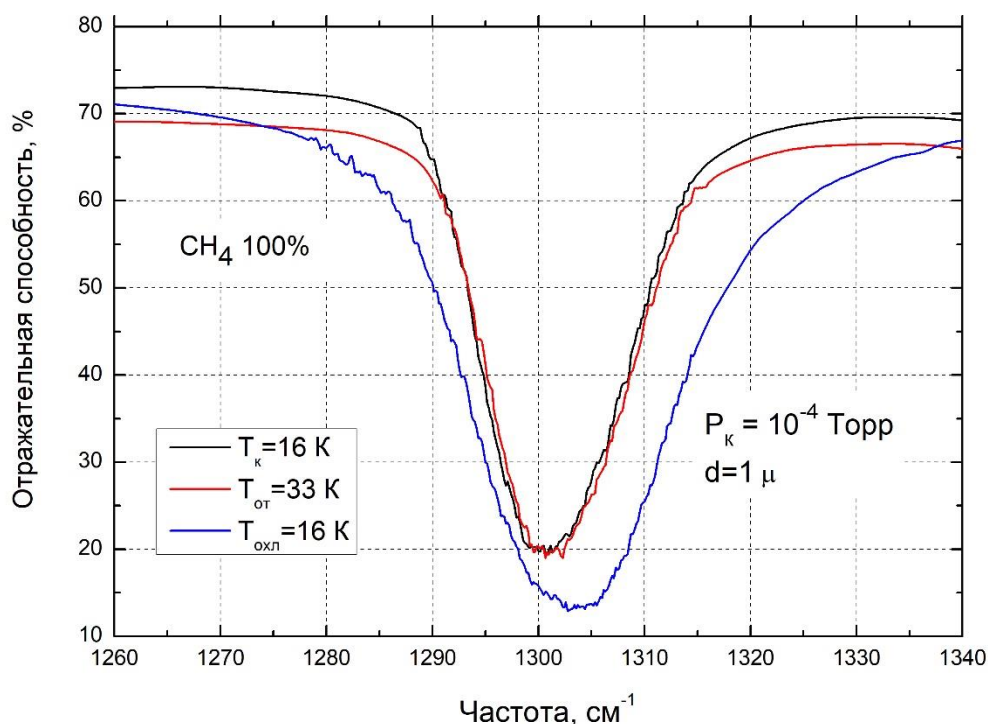


Рисунок 5.1 – Спектры поглощения тонкой пленки криоконденсатов метана, образованной при $T=16$ К (1), отогретой до $T=30$ К (2) и охлажденной до $T=16$ К (3)

На рисунке 5.1 приведены характерные спектры поглощения в диапазоне частот деформационных колебаний тонкой пленки криоконденсата метана, образованной при $T=16$ К (1), отогретой до $T=30$ К (2) и охлажденной до $T=16$ К (3). Стрелками указаны направления смещения спектральных полос поглощения при прохождении температуры фазового перехода $T=20,4$ К. Как видно из рисунка, отогрев образца от температуры конденсации $T=16$ К до $T=33$ К приводит резкому уширению полосы поглощения ν_4 . При этом положения максимума поглощения смещается в "синюю" часть спектра от $\nu=1301$ см^{-1} при $T=16$ К до величины $\nu=1304$ см^{-1} при $T=16$ К. В то же время полуширина поглощения меняется от примерно $\Delta=13$ см^{-1} при $T=16$ К до $\Delta=20$ см^{-1} при $T=33$ К.

Обратное понижение температуры образца от $T=33$ К до $T=16$ К приводит к полному восстановлению как положения полосы ν_4 , так и величины амплитуды поглощения. Из данного факта мы делаем вывод, что для тонких пленок криовакуумных конденсатов чистого метана α - β -переход является обратимым.

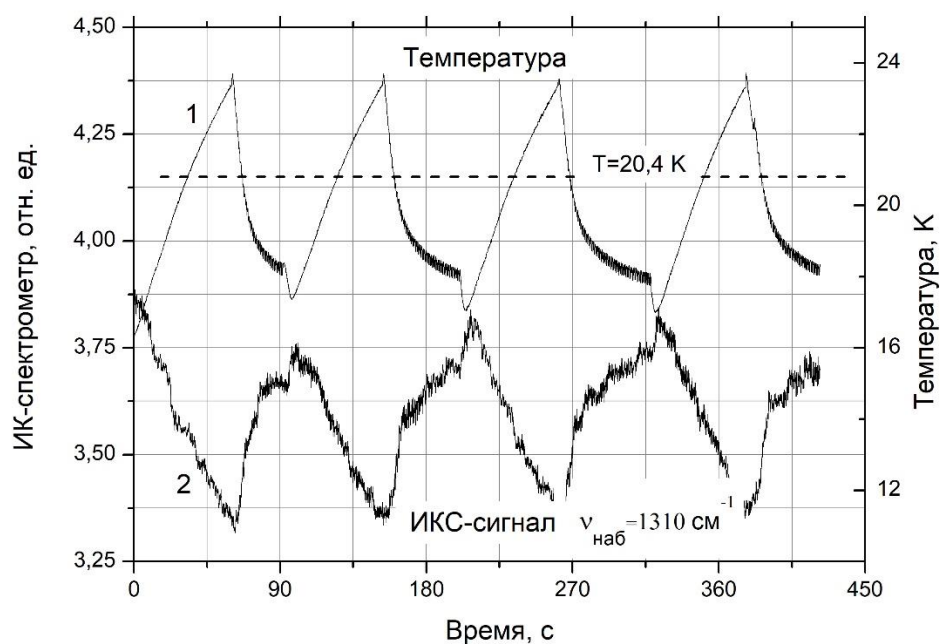


Рисунок 5.2 – Характер изменения положения полосы поглощения на частоте наблюдения $\nu=1310$ см^{-1} в процессе циклического изменения температуры в окрестностях $T=20$ К

Для подтверждения сделанного вывода и определения характера смещения полосы поглощения ν_4 в окрестностях температуры фазового перехода $T=20,4$ К были проведены измерения сигнала ИК-спектрометра на фиксированной частоте наблюдения. На рисунке 5.2 приведены характерные результаты исследования зависимости положения полосы поглощения деформационных колебаний молекулы метана (нижний график) от циклического изменения

температуры подложки (верхний график) в окрестностях температуры α - β -перехода $T=20,4$ К. Частота наблюдения составляла $\nu=1310$ см⁻¹, толщина пленки $d=3$ мкм. Как видно, имеется четкая взаимосвязь между направлением изменения температуры подложки и изменением положения полосы поглощения деформационных колебаний метана, а также между скоростью изменения температуры и смещения пика. Последнее не является характерным для фазовых переходов первого рода, которые осуществляются скачкообразно в достаточно узком интервале температур.

Наблюдаемое постепенное смещение полосы поглощения в соответствии с изменением температуры является [130], на наш взгляд, проявлением спин-ядерных конверсионных процессов [108], проходящих в образцах криоконденсатов метана, что накладывается на собственно фазовый переход. Т.е. каждому значению температуры соответствует равновесное концентрационное соотношение спин-ядерных модификаций метана (мета-орто-пара) и соответствующее ему положение полосы поглощения деформационных колебаний. Однако ввиду зависимости скорости конверсии от температуры [140] время достижения этого равновесного значения должно зависеть от направления изменения температуры. Это предположение подтверждается также несимметричным поведением смещения полосы поглощения относительно направления изменения температуры, что может быть связано с зависимостью скорости конверсии от температуры.

5.2 ИК-спектры криоконденсатов твердых растворов метана с инертными газами

Ниже приводятся результаты изучения поведения слабых твердых растворов метана с аргоном и азотом в окрестностях температуры α - β -перехода метана. Концентрационные соотношения выбирались таким образом, чтобы в одном случае метан выступал в качестве 5% примеси в криокристаллах азота и аргона, а в другом случае молекулы азота и аргона являлись малыми 5% примесями в структуре твердого метана. Образцы получались методом соконденсации смеси газов на металлическую подложку при различных температурах. Подробная схема проведения такого рода измерений, экспериментальная установка и особенности пробоподготовки приведены в более ранних работах лаборатории [64, 74].

На рисунке 5.3 показаны колебательные спектры смесей метана с азотом (левый рисунок) и аргоном (правый рисунок) указанных концентраций в сравнении с чистым метаном. Образцы конденсированы при температуре $T=16$ К. Как видно, уменьшение концентрации метана как в случае смеси с аргоном, так и азотом приводит к смещению максимума полосы поглощения деформационных колебаний метана в "синюю" часть спектра. Так, для смеси с аргоном максимумы поглощения расположены на частотах 1297 см⁻¹, 1299 см⁻¹, 1301 см⁻¹, и смеси с азотом на частотах 1297 см⁻¹, 1302 см⁻¹, 1303 см⁻¹ при концентрациях метана 100, 95 и 5 процентов соответственно.

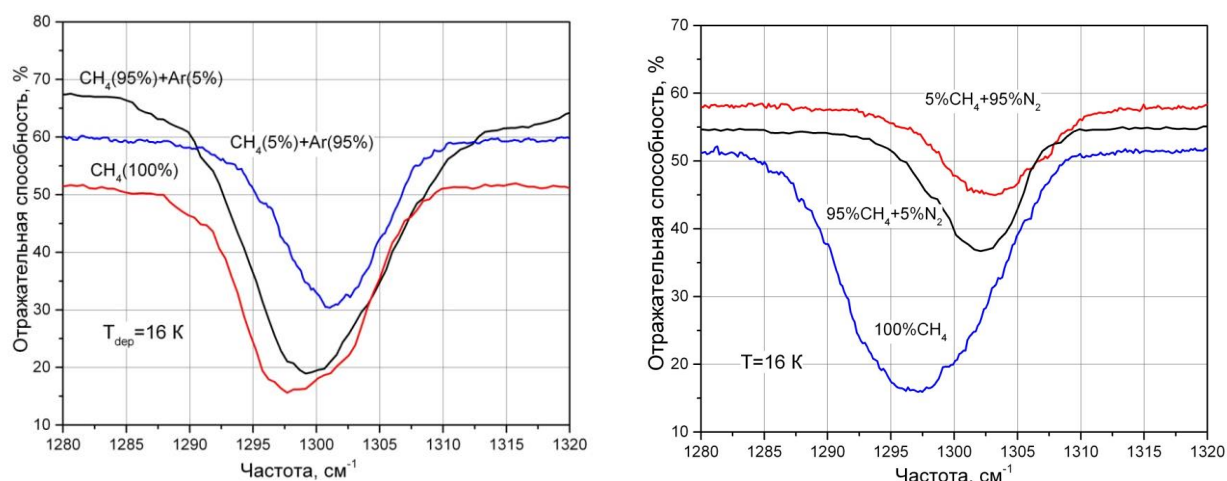


Рисунок 5.3 – ИК-спектры криоконденсатов смеси метана с аргонem (слева) и метана с азотом (справа) при различных концентрациях. Температура конденсации $T=16\text{ K}$

На рисунке 5.4 показаны спектры криофильмов 5%-х смесей метана с аргонem (слева) и азотом (справа) в окрестностях полосы поглощения деформационных колебаний метана при температуре конденсации $T=16\text{ K}$ и последующего нагрева пленок до $T=26\text{ K}$. Как можно видеть, прохождение через температуру структурного фазового перехода метана для 5% смеси (слева) приводит к незначительному смещению полос поглощения в длинноволновую часть спектра. В то же время для 95% смеси (справа) наблюдается очевидное уширение полосы поглощения при $T=26\text{ K}$ по сравнению со спектром при $T=16\text{ K}$. При этом очевидно, что эти изменения не столь значительны, нежели для чистого метана (рисунок 5.1). Смещение положения максимума поглощения составляет величину порядка 1 cm^{-1} , при этом полуширина поглощения изменилась примерно на $\Delta=5\text{ cm}^{-1}$. Величина амплитуды поглощения при этом осталась практически неизменной

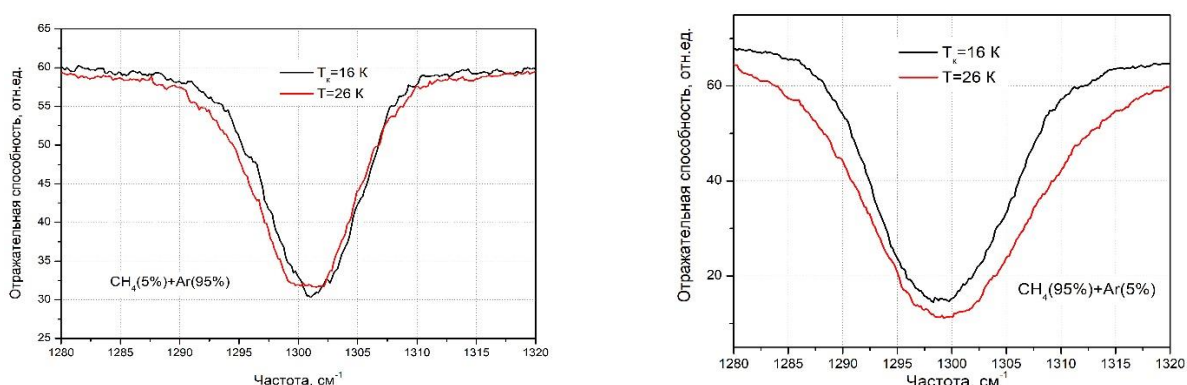


Рисунок 5.4 – ИК-спектры криоконденсатов смеси 5% метана + 95% аргона (слева) и 95% метана + 5% аргона (справа) при температуре конденсации $T=16\text{ K}$ и отогрева $T=26\text{ K}$

Аналогичные данные для смесей метана с азотом приведены на рисунке 5.5. Видно, что для 5%-й концентрации метана изменение положения полосы поглощения незначительно и схоже с соответствующими данными для смеси метана с аргоном (левая вставка рисунка 5.4). Чего нельзя сказать для правой части рисунка 5.5. Как видно, нагрев пленки метана с 5%-й примесью азота приводит как к незначительному уширению полосы поглощения, так и к ее существенному "красному" смещению от значения на минимуме поглощения $\nu=1302\text{ см}^{-1}$ при $T=16\text{ К}$ до $\nu=1299\text{ см}^{-1}$ при $T=26\text{ К}$. Такие изменения положения полосы поглощения смеси метана с азотом существенно отличаются от данных для смеси метана с аргоном (рисунок 5.4).

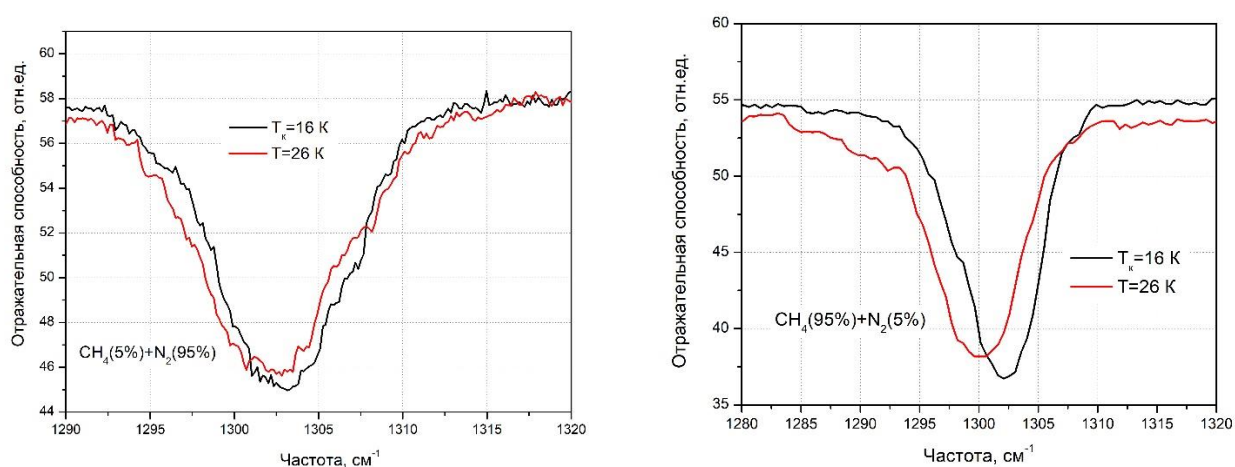


Рисунок 5.5 – ИК-спектры криоконденсатов смеси 5% метана + 95% азота (слева) и 95% метана + 5% азота (справа) при температуре конденсации $T=16\text{ К}$ и отогрева $T=25\text{ К}$

По аналогии с изучением чистого метана и других веществ [131, 141, 142] в данной работе мы также используем метод получения термограмм трансформации спектров, регистрируя изменения сигнала ИК-спектрометра на фиксированной частоте наблюдений. Как правило, выбирается значение на полуширине поглощения характерного колебания молекулы исследуемого вещества, наиболее чувствительного к термостимулированным структурным изменениям твердой фазы. В данной работе этот метод наглядно продемонстрировал обратимость α - β -перехода в криодепозитах чистого метана (рисунок 5.2). Ниже на рисунке 5.6 приведена термограмма изменения положения полосы поглощения ν_4 на частоте наблюдения $\nu=1295\text{ см}^{-1}$. Данные получены для смеси 95% метана и 5% аргона.

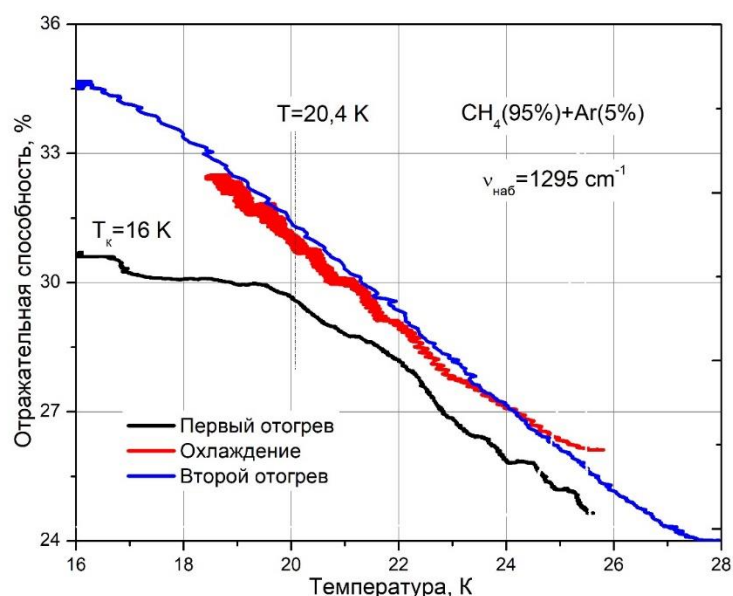


Рисунок 5.6 – Термограмма изменения положения полосы поглощения колебаний ν_4 криоконденсатов смеси 95% метана + 5% аргона на частоте наблюдения $\nu=1295 \text{ см}^{-1}$

Образец конденсировался при температуре $T_k=16 \text{ K}$ после чего отогревался до температуры $T=26 \text{ K}$ (направление изменения температуры указано стрелками) с одновременным измерением сигнала спектрометра на частоте $\nu=1295 \text{ см}^{-1}$ (кривая 1). Далее образец вновь охлаждался до температуры $T=16 \text{ K}$ (кривая 2), после чего нагревался уже до полного его испарения (кривая 3). Во всех случаях образец проходил температуру фазового перехода $T=20,4 \text{ K}$ (на рисунке отмечено пунктирной прямой). Для наглядности термограммы 1–3 незначительно смещены друг относительно друга.

Как наглядно демонстрирует кривая 1 рисунок 5.6 в результате первоначального отогрева в окрестностях $T=20 \text{ K}$ в образце происходят структурные трансформации, очевидным образом связанные с α - β -переходом. На это указывает излом термограммы при $T=20 \text{ K}$ и последующее увеличение скорости смещения полосы ν_4 с изменением температуры. Последующее повышение температуры (термограмма 2) приводит к увеличению сигнала на указанной частоте, что означает сужение полосы ν_4 . Однако важно отметить тот факт, что характер термограммы 2 резко отличается от термограммы 1, что выражается в отсутствии характерного излома в области температуры α - β -перехода. Термограмма 2 представляет собой вогнутую монотонную зависимость сигнала ИКС от понижения температуры. Вместе с тем, последующее повышение температуры (термограмма 3) демонстрирует также монотонный, но выпуклый характер изменения сигнала ИКС с повышением температуры. Последующие процедуры термоциклирования 16–26–16 K указывают на то, что полученные в ходе термоциклирования термограммы охлаждения и отогрева находятся в хорошем соответствии с термограммами 2 и 3 соответственно. Т.е. термограммы 2 и 3 внутренне взаимосвязаны, и мы

полагаем, что стержнем этой взаимосвязи являются спин-ядерные конверсионные процессы перехода в равновесные спиновые состояния [122, 143], скорость которых, по нашему мнению, зависит не только от температуры, но и от направления ее изменения. На вставке в правом углу рисунка приведен увеличенный фрагмент термограммы 1, демонстрирующий ступенчатый характер изменения сигнала спектрометра. Аналогичное поведение криоконденсатов чистого метана в процессе криоосаждения описано нами в [131].

Краткие выводы и обсуждения

Полученные экспериментальные данные для термостимулированных превращений в криофильмах чистого метана демонстрируют связь между смещением полосы поглощения ν_4 и изменением температуры пленки. Это является проявлением спин-ядерных конверсионных процессов, проходящих в образцах криоконденсатов метана, что накладывается на собственно α - β фазовый переход. При этом каждому значению температуры соответствует равновесное концентрационное соотношение спин-ядерных модификаций метана (мета-орто-пара) и соответствующее ему положение полосы поглощения. Однако ввиду зависимости скорости конверсии от температуры время достижения этого равновесного значения зависит от направления изменения температуры.

Полученные колебательные спектры криодепозитов смеси метана с аргоном и азотом в различных концентрационных соотношениях демонстрируют связь между концентрацией азота или аргона и положением полосы поглощения ν_4 - чем меньше концентрация метана, тем больше смещение полосы ν_4 в "синюю" область спектра. Повышение температуры образца смеси метана и аргона от температуры конденсации $T=16$ К до $T=26$ К приводит к уширению спектра. В то же время для смеси метана и азота нагрев пленки метана с 5%-й примесью азота приводит не только к незначительному уширению полосы поглощения, но и к ее существенному "красному" смещению.

Как 5% примесь аргона, так и азота в криофильмах метана приводят нарушению обратимости α - β перехода. И если первоначальный отогрев от $T=16$ К до $T=26$ К наглядно демонстрирует переход из β -фазы в α -фазу примерно при $T=20$ К, то последующее повышение температуры и термоциклирование в этом диапазоне температур приводит к изменению сигнала спектрометра по новой траектории, не связанной с первоначальным отогревом. При этом термограммы нагрева и охлаждения внутренне взаимосвязаны через процесс перехода в равновесие спиновых состояний метан. В связи с тем, что динамика достижения равновесных спиновых состояний зависит не только от температуры, но и от направления ее изменения, то наблюдается подобие гистерезиса между термограммами нагрева и охлаждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Выявлена зависимость колебательных спектров криовакуумных конденсатов метанола и фреона 134а от температуры конденсации и последующего изменения температуры. Изменения затрагивают все основные характеристические частоты колебаний молекул – валентные, деформационные, ассоциативные и либрационные колебания. Это объясняется образованием различных по структуре образцов и последующих структурно-фазовых превращений в ходе термоциклирования.

2 На основании анализа результатов измерения ИК-спектров метанола определена температура перехода из стеклообразного состояния (GS) в состояние сверхпереохлажденной жидкости (SCL). В соответствии с этими результатами определено значение температуры стеклования криоконденсатов метанола, равное $T_g=102,6\pm0,2$ К. Стеклование криоконденсатов метанола в окрестностях температуры T_g сопровождается резким изменением отражательной способности на частоте наблюдения в ИК-диапазоне, а также на длине волны лазерного излучения $\lambda=406$ нм. Кроме того, определен температурный интервал 103–118 К существования фазы SCL, а также интервал 118–120 К, в котором реализуется процесс кристаллизации SCL.

3 На основании полученных спектров и данных по их термостимулированным трансформациям делается вывод, что в интервале температур 16-60 К криоконденсаты фреона 134а находятся в аморфном состоянии с различной степенью аморфизации. При температуре 72 К осуществляется переход из аморфного стеклообразного состояния (GS) в состояние сверхпереохлажденной жидкой фазы (SCL) с последующей кристаллизацией ее в состояние пластического кристалла (PC). В диапазоне температур 78-80 К начинается переход пластического кристалла PC в кристаллическое состояние с моноклинной решеткой (MC). По изменению положения полосы поглощения в криовакуумных конденсатах фреона 134а определена температура стеклования криовакуумных конденсатов фреона 134а, равная $T_g=72$ К.

4 Выявлена взаимосвязь между структурно-фазовыми превращениями, вызванными изменением температуры, и колебательными спектрами в криовакуумных конденсатах метанола и фреона 134а. Для криовакуумных конденсатов фреона 134а обнаружено расщепление полосы колебаний ν_{15} , относящейся к типу симметрии A'' .

5 Обнаружено, что коэффициенты преломления и плотность криоконденсатов метана зависят от температуры конденсации. Обнаруженные особенности объясняются образованием тонких пленок в различных фазовых состояниях.

6 Измерены оптические характеристики криовакуумных конденсатов смесей метана с инертными газами, и выявлено, что наличие α - β перехода зависит от концентрации примесей.

7 На основании исследования оптических характеристик криовакуумных конденсатов смесей метана обнаружено, что характер собственного метану α - β перехода зависит от состава смеси

Результаты диссертационной работы могут быть использованы для получения детальной информации о температурных границах существования различных структурно-фазовых состояний криовакуумных конденсатов органических молекул, а также о зависимости структурно-фазовых состояний криовакуумных конденсатов этих веществ от температуры осаждения.

Результаты исследования могут служить базой данных при астрофизических исследованиях, имитации условий космоса на земле с целью изучения поведения искусственных объектов, а также для расчетов параметров работы криогенновакуумных систем.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Pablo G. Debenedetti, Supercooled and glassy water // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2003. – Vol. 15 (45). – P 1669.
- 2 Pablo G. Debenedetti, Frank H., Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature.* – 2001. Vol. 410. – P.259.
- 3 Y. Z. Chua, M. Tylinski, S. Tatsumi, M. D. Ediger, and C. Schick, Glass transition and stable glass formation of tetrachloromethane. // *J. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 144. – P. 244503.
- 4 M. D. Ediger, C. A. Angell, Sidney R. Nagel, Supercooled Liquids and Glasses // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100 (31). – P. 13200–13212.
- 5 G. P. Johari, Phase transition and entropy of amorphous ices // *J. Chem. Phys.* – 1995. – Vol. 102. – P 6224.
- 6 Francis W. Starr, Marie-Claire Bellissent-Funel, and H. Eugene Stanley, Structure of supercooled and glassy water under pressure // *Pys. Rev. E.* – 1999. – Vol. 60. – P. 1084.
- 7 M.A. Ramos, I.M. Shmutko, E.A. Arnautova, R.J. Jimenes-Rioboo, V. Rodrigues-Mora, S. Viera, and M.J. Capitan, On the phase diagram of polymorphic ethanol: Thermodynamic and structural studies // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2006. – Vol. 352(42–49). – P. 4769–4775.
- 8 K. P. Stevenson, Greg A. Kimmel, Z. Dohnalek, R. Scott Smith, Bruce D. Kay, Controlling the Morphology of Amorphous Solid Water // *Science.* – 1999. – Vol. 283. – P. 1505.
- 9 O. Haida, H. Suga, and S. Seki, Calorimetric study of the glassy state XII. Plural glass-transition phenomena of ethanol // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1977. – Vol. 9 (12). – P. 1133–1148.
- 10 G. F. Lindal, J. R. Lyons, G. L. Sweetham, V. R. Eshleman, David P. Hinson, G. Leonard Tyler, The atmosphere of Uranus: Results of radio occultation measurements with Voyager 2 // *Geophysical Research Letters.* – 1987. – Vol. 14. – P. 14987–15001.
- 11 T. M. Smith, J. R. Miller, and G. L. Russell, Seasonal oceanic heat transports computed from an atmospheric model and ocean temperature climatology // *Dyn. Atmos. Oceans.* – 1989. – Vol. 14. – P. 77–92.
- 12 N. Dubouloz, F. Raulin, E. Lellouch, and D. Gautier, Titan's hypothesized ocean properties: The influence of surface temperature and atmospheric composition uncertainties // *Icarus.* – 1989.– Vol. 82. – P. 81–96.
- 13 W. Reid Thompson, Steven W. Squyres, Titan and other icy satellites: Dielectric properties of constituent materials and implications for radar sounding // *Icarus.* – 1990. – Vol. 86(2). – P. 336–354.
- 14 Dale P. Cruikshank, Ted L. Roush, Tobias C. Owen, Eric Quirico, Catherine De Bergh, Surface composition of Triton, Pluto, and Charon // *Solar System Ices. Astrophysics and Space Science Library.* – 1998. – Vol. 227. – P. 655–684.

- 15 Marc W. Buie, David J. Tholen, Lawrence H. Wasserman, Separate Lightcurves of Pluto and Charon // *Icarus*. – 1997. – Vol. 125(2). – P. – 233–244.
- 16 A.-H. Delsemme and P. Swings, Hydrates de gaz dans les noyaux cométaires et les grains interstellaires // *Annales d'Astrophysique*. – 1952. – Vol. 15(1). – P. 1–6.
- 17 B. N. Khare, W. R. Thompson, C. Sagan, E. T. Arakawa, C. Meisse, I. Gilmour, Optical constants of organic tholins produced in a simulated Titanian atmosphere – From soft X-ray to microwave frequencies // *Lunar Planet. Sci.* – 1990. – Vol. 21. – P. 627.
- 18 L. B. d'Hendecourt, L. J. Allamandola, F. Baas, and J. M. Greenberg, Time-dependent chemistry in dense molecular clouds. II-Ultraviolet photoprocessing and infrared spectroscopy of grain mantles // *Astron. Astrophys.* – 1982. – Vol. L12. – P. 109.
- 19 C. Chapados, A. Cabana, Infrared Spectra and Structures of Solid CH₄ and CD₄ in Phases I and II// *Canadian Journal of Chemistry*. – 1972. – Vol. 50(21). – P. 3521–3533.
- 20 J.A. Roux, B.E. Wood, Infrared optical properties of thin H₂O, NH₃, and CO₂ cryofilms // *Journal of the optical society of America*. – 1982. – Vol. 72(6). – P. 720–728.
- 21 K. Z. Clusius, Über die spezifische Wärme einiger kondensierter Gase zwischen 10 abs. und ihrem Tripelpunkt // *Phys. Chem.* – 1929. – Vol. B3. – P. 41–79.
- 22 J. Pearl; M. Ngoh; M. Ospina; R. Khanna, Optical constants of solid methane and ethane from 10,000 to 450 cm⁻¹ // *Journal of Geophysical Research: Planets*. – 1990. – Vol. 96(E2). – P. 477.
- 23 D. C. Steytler, J. C. Dore, and D. C. Montague, Neutron diffraction studies of amorphous methyl alcohol // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1985. – Vol. 74(2–3). – P. 303–312.
- 24 T. Doba, K. U. Ingold, A. H. Reddoch, W. Siebrand, and T. A. Wildman, Electron spin resonance (ESR) investigation of the structure of methyl radical trapping sites in methanol glass // *J. Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 86(12). – P. 6622–6630.
- 25 J. M. Brown, L. J. Slutsky, K. A. Nelson, and L.-T. Cheng, Velocity of Sound and Equations of State for Methanol and Ethanol in a Diamond-Anvil Cell // *Science*. – 1988. – Vol. 241. – P. 65–67.
- 26 B. H. Torrie, S.-X. Weng, and B. M. Powell, Structure of the α -phase of solid methanol // *Mol. Phys.* – 1989. – Vol. 67(3). – P. 575–581.
- 27 S. Lucas, D. Ferry, B. Demirdjian, and J. Suzanne, Vapor Pressure and Solid Phases of Methanol below Its Triple Point Temperature // *J. Phys. Chem.* – 2005. – Vol. 109(38). – P. 18103–18106.
- 28 E. L. Gromnitskaya, O. V. Stal'gorova, O. F. Yagafarov, V. V. Brazhkin, A.G. Lyapin, and S. V. Popova, Ultrasonic study of the phase diagram of methanol //

Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2004. – Vol. 80(9). – P. 597–601.

29 D. W. Davidson, A dilatometric study of solid methanol-d // Canadian Journal of Chemistry. – 1956. – Vol. 34(9). – P. 1243–1248.

30 M. Sugisaki, H. Suga, and S. Seki, Calorimetric Study of the Glassy State. III. Novel Type Calorimeter for Study of Glassy State and Heat Capacity of Glassy Methanol // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1968. – Vol. 41(11). – P. 2586–2591.

31 H. G. Carlson and Edgar F. Westrum Jr., Methanol: Heat Capacity, Enthalpies of Transition and Melting, and Thermodynamic Properties from 5–300 K // J. Chem. Phys. – 1971. – Vol. 54. – P. 1464.

32 F. J. Bermejo, F. Batallan, E. Enciso, M. Garcia-Hernandes, J. Alonso, and J. L. Martinez, Coherent Inelastic Neutron Scattering Response from Liquid Methanol // Europhys. Lett. – 1990. – Vol. 12(2). – P. 129.

33 F. J. Bermejo, F. Batallán, J. L. Martínez, M. García Hernández, and E. Enciso, Collective excitations in liquid methanol studied by coherent inelastic neutron scattering // J. Phys.: Condens. Matter. – 1990. – Vol. 12. – P. 6659.

34 J. Bermejo, J. L. Martinez, M. Garcia-Hernandez, D. Martin, F. J. Mompean, J. Alonso, and W. S. Howells, Collective Low-Frequency Excitations in a Molecular Glass // Europhys. Lett. – 1991. – Vol. 15(5). – P. 509.

35 B. H. Torrie, O. S. Binbrek, M. Strauss, and I. P. Swainson, Phase Transitions in Solid Methanol // J. Solid State Chem. – 2002. – Vol. 166(2). – P. 415–420.

36 A. I. Krivchikov, A. N. Yushchenko, V. G. Manzhelii, O. A. Korolyuk, F. J. Bermejo, R. Fernandez-Perea, C. Cabrillo, and M. A. Gonzalez, Scattering of acoustic phonons in disordered matter: A quantitative evaluation of the effects of positional versus orientational disorder // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – P. 060201R.

37 F. J. Bermejo, R. Fernandez-Perea, C. Cabrillo, A. I. Krivchikov, A. N. Yushchenko, O. A. Korolyuk, V. G. Manzhelii, M. A. Gonzalez, and M. Jimenez-Ruiz, Quantitative evaluation of the effects of positional versus orientational disorder on the scattering of acoustic phonons in disordered matter // Low Temp. Phys. – 2007. – Vol. 33(6). – P. 606–611.

38 A. I. Krivchikov, A. N. Yushchenko, O. A. Korolyuk, F. J. Bermejo, R. Fernandez-Perea, I. Bustinduy, and M. A. Gonzalez, Effects of resonant phonon scattering from internal molecular modes on the thermal conductivity of molecular glasses // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77(2). – P. 024202.

39 O. A. Korolyuk, A. I. Krivchikov, I. V. Sharapova, and O. O. Romantsova, Heat transfer in solid methyl alcohol // Low Temperature Physics. – 2009. – Vol. 35(4). – P. 290–293.

40 Susan M. Dounce, Julia Mundy, and Hai-Lung Dai, Crystallization at the glass transition in supercooled thin films of methanol // J. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 126 (19). – P. 191111.

- 41 F. J. Bermejo, D. Martin, J. L. Martínez, F. Batallán, M. GarcíaHernández, and F. J. Mompean, Observation of high frequency excitations in a molecular glass // *Phys. Lett. A.* – 1990. – Vol. 150(3–4). – P. 201–206.
- 42 F. J. Bermejo, J. Alonso, A. Criado, F. J. Mompean, J. L. Martinez, M. Garcia-Hernandez, and A. Chahid, Low-frequency excitations in a molecular glass: Single-particle dynamics // *Phys. Rev.* – 1992. – Vol. B 46. – P. 6173.
- 43 A. I. Krivchikov, V. G. Manzhelii, O. A. Korolyuk, B. Ya. Gorodilov, and O. O. Romantsova, Thermal conductivity of tetrahydrofuran hydrate // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 7(5). – P. 728–730.
- 44 Li-Hong Xu, Anne M. Andrews, Richard R. Cavanagh, Gerald T. Fraser, Karl K. Irikura, Frank J. Lovas, Jens-Uwe Grabow, Wolfgang Stahl, Michael K. Crawford, Robert J. Smalley, Rotational and Vibrational Spectroscopy and Ideal Gas Heat Capacity of HFC 134a (CF₃CFH₂) // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – Vol. 101(12). – P. 2288–2297.
- 45 D. F. Harnish, R. P. Hirschmann, Vibrational Fundamentals of CF₃CH₂X Molecules // *Applied Spectroscopy.* – 1970. – Vol. 24(1). – P. 28–35.
- 46 Шинбаева А. К., Дробышев А. С., Рамос М., Соколов Д. Ю. Коэффициенты преломления, плотность и поляризуемость криовакуумных конденсатов метана // *Вестник КазНУ им Аль – Фараби. Серия физическая.* – 2017. – №1(60). – С. 28–37.
- 47 Шинбаева А. К., Алдияров А. У., Дробышев А. С., Нурмуқан А. Е. ИК-спектрометрический метод регистрации структурно-фазовых превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов // *Вестник КазНУ им Аль – Фараби. Серия физическая.* – 2018. – №1(64). – С. 48–53.
- 48 А. Дробышев, А. Алдияров, А. Нурмуқан, Д. Соколов, А. Шинбаева, ИК исследования термостимулированных структурно-фазовых трансформаций в криовакуумных конденсатах фреона 134а // *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur.* – 2018. – Vol. 44 (8). P. 1062–1072.
- 49 Шинбаева А. К., Алдияров А. У., Дробышев А. С., Нурмуқан А. Е. ИК-спектрометрические исследования стеклоперехода фреона CF₃-CFH₂ // *Вестник КазНУ им Аль – Фараби. Серия физическая.* – 2018. – №1(64). – С. 39–47.
- 50 А. Дробышев, А. Алдияров, А. Нурмуқан, Д. Соколов, А. Шинбаева, ИК спектрометрические исследования криовакуумных конденсатов метанола // *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur.* – 2019. – Vol. 45 (4). P. 511–522. (IF – 0. 825)
- 51 P.G. Debenedetti and F.H. Stillinger, Supercooled liquids and the glass transition // *Nature.* – 2001. – Vol. 410. – P. 259–167.
- 52 A. Cavagna, Supercooled liquids for pedestrians // *Phys. Rep.* – 2009. – Vol. 476(4–6). – P. 51–124.
- 53 I. M. Hodge, Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1994. – Vol. 169(3). – P. 211–266.
- 54 D. Yokoyama, Molecular orientation in small-molecule organic light-emitting diodes // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21(48). P. 19187–19202.

- 55 M. D. Ediger, Perspective: Highly stable vapor-deposited glasses // *J. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 147. – P. 210901.
- 56 A. Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev, M. Kaikanov, and V. Kurnosov, Investigation of dynamic glass transitions and structure transformations in cryovacuum condensates of ethanol // *Fiz. Nizk. Temp.* – 2009. – Vol. 35(4). – P. 251–255.
- 57 R. L. Hudson, M.J. Loeffler, and P.A. Gerakines, Infrared spectra and band strengths of amorphous and crystalline N_2O // *J. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 146. P. 024304.
- 58 L.L. M. Ramos, A. K. Chigira, and M. Oguni., Devitrification Properties of Vapor-Deposited Ethylcyclohexane Glasses and Interpretation of the Molecular Mechanism for Formation of Vapor-Deposited Glasses // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. – Vol. 119 (10). – 4076–4083.
- 59 M.A. Ramos, R.J. Jimenes-Rioboo, and V. Rodrigues-Mora, Calorimetric and acoustic experiments on orientationally disordered and fully ordered crystalline phases of ethanol // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – Vol. 19(20). – P. 205135.
- 60 M.A. Ramos, C. Talon, J. Jimenes-Rioboo, and S. Viera, Low-temperature specific heat of structural and orientational glasses of simple alcohols // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – Vol. 15(11). – P. S1007.
- 61 M.A. Ramos, M. Hassaine, B. Kaptoul, R.J. Jimenes-Rioboo, I.M. Shmutko, A.I. Krivchikov, I.V. Sharapova, and O.A. Korolyuk, Low-temperature properties of monoalcohol glasses and crystals // *Fiz. Nizk. Temp.* – 2013. – Vol. 39(468). P. 600–605.
- 62 А. Дробышев, А. Алдияров, ИК-спектроскопия этанола, образованного реконденсацией из криоматрицы азота // *ФНТ.* – 2011. – Vol. 37(8). – P. 903–911.
- 63 S.F. Swallen, K.L. Kearns, M. K. Mapes, Y.S. Kim, R.J. McMahon, M.D. Ediger, T. Wu, L. Yu, and S. Satija, Organic Glasses with Exceptional Thermodynamic and Kinetic Stability // *Science.* – 2007. Vol.315(5810). P. 353–356.
- 64 A. Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev, IR spectroscopy of ethanol in nitrogen cryomatrices with different concentration ratios // *Low Temp. Phys.* – 2011. – Vol. 37(6). P. 524.
- 65 A. Peremans, F. Maseri, J. Darville, and J.M. Gilles, Infrared characterization of methanol adsorbed on Cu (110) // *J. Vac. Sci. Techn. A: Vacuum Surface and Films.* – 1990. – Vol. 8(4). – P. 3224.
- 66 Petrenko V., Whitworth R. *Physics of Ice.* – NY.: Oxford Univ. Press Inc, 1999. – P. 246–289.
- 67 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Zhumagaliuly, V. Kurnosov, and N. Tokmoldin, Thermally stimulated transformations in cryovacuum water ices // *Low Temperature Physics.* – 2007. – Vol. 33(4). – P. 355.
- 68 P. Jenniskens and D.F. Blake, Crystallization of Amorphous Water Ice in the Solar System // *Astrophys. J.* – 1996. – Vol. 473(2). – P. 1104.

- 69 R. Souda, Structural Relaxation of Vapor-Deposited Water, Methanol, Ethanol, and 1-Propanol Films Studied Using Low-Energy Ion Scattering // J. Phys. Chem. B. – 2010. – Vol. 114(34). – P. 11127.
- 70 R. Souda, Interaction of alkanes with an amorphous methanol film at 15 – 180 K // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. P. 15414.
- 71 R. Souda, Glass Transition and Intermixing of Amorphous Water and Methanol // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 93. P. 235502.
- 72 A.B. Dempster and G. Zerbi, Lattice Dynamics of Methanol: Hydrogen Bonding and Infrared Absorption // J. Chem. Phys. – 1971. – Vol. 54(8). P. 3600.
- 73 X. He, C. Wu, and D.-S. Yang, Communication: No guidance needed: Ordered structures and transformations of thin methanol ice on hydrophobic surfaces // J. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 145. – P. 171102.
- 74 A.S. Drobyshev, N.V. Atapina and at al., IR-spectrum and structure of water-vapor cryocondensates // Fizika nizkikh temperatue. – 1993. – Vol. 19 (5). – P. 567–569
- 75 S.S. Chen, A.S. Rodgets, J. Chao, R.C. Wilhoit, B.J. Zwolinski, Ideals gas thermodynamic properties and isomerization of n- butane and isobutane // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1975. Vol. 4(4). – P. 441.
- 76 F. Cappellani, G. Restelli, Infrared band strengths and their temperature dependence of the hydrohalocarbons HFC-134a, HFC-152a, HCFC-22, HCFC-123 and HCFC-142b // Spectrochim. Acta. – 1992. – Vol. 48(8). – P. 1127–1131.
- 77 D. Newnham, J. Ballard, M. Page, Infrared band strengths of HFC-134a vapour // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1996. – Vol. 55(3). – P. 373–381.
- 78 A.D. Lopata, J.R. Durig, Raman spectra of gases. XIX–The low frequency gaseous phase Raman spectra and the barriers to internal rotation of the 1,1,1- trifluoroethyl halides // J. Raman Spectrosc. – 1977. – Vol. 6(2). P. 61–66.
- 79 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, A. Shinbayeva. IR-investigation of glass transition in thin films of CF₃-CFH₂ cryodeposits. //15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14th European Society of Glass Conference, Saint-Malo, France. – 2018. – P.545.
- 80 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, A. Shinbayeva. IR-studies of thermally stimulated structural phase transformations in cryovacuum deposited films of Freon 134A. // 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Wisla, Poland. – 2017. – P.447
- 81 Дробышев А. С., Алдияров А. У., Соколов Д. Ю., Шинбаева А. К., Нурмукан А. Е. ИК- спектрометрические исследования структурно-фазовых превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов простейших органических молекул // V международная научная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологии и наноматериалов (Сарсембиновские чтения), Алматы, Казахстан. – 2018. – С. 11
- 82 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, A. Shinbayeva, Structure transformations in thin films of CF₃-CFH₂ cryodeposits. Is there a glass

transition and what is the value of T_g ? // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 446. – P. 196–200.

83 A. Drobyshhev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, A. Shinbayeva. Structure transformations in thin films of CF₃-CFH₂ cryodeposits. Is there a glass transition and what is the value of T_g ? // 12th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT), Paris, France. – 2017. – P. 133–134

84 A. Drobyshhev, K. Abdikalykov, A. Aldiyrov, V. Kurnosov, N. Tokmoldin, and D. Zhumagaliuly, IR spectra of water polyaggregates in nitrogen cryomatrix // *Low Temp. Phys.* – 2007. Vol. 33(8). – P. 699–703.

85 T. Hama and N. Watanabe, Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. – 113(12). P. 8783–8839.

86 T. Loerting, K. Winkel, M. Seidl, M. Bauer, C. Mitterdorfer, P. Handle, C. Salzmann, E. Mayer, J. Finney, D. Bowron, How many amorphous ices are there? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13(19). – P. 8783–8794.

87 D. T. Bowron, J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, T. Loerting, E. Mayer, A. K. Soper, The local and intermediate range structures of the five amorphous ices at 80K and ambient pressure: A Faber-Ziman and Bhatia-Thornton analysis // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 125(19). – P. 194502.

88 M. Brunelli; A. N. Fitch, Crystal structures of hydrofluorocarbons from powder X-ray diffraction data: HFC-134a and HFC-152a // *Zeitschrift fur kristallographie*. – 2002. – Vol. 217 (7–8). – P. 395–400.

89 P. Jenniskens, S. F. Banham, D. F. Blake, M. R. S. McCoustra, Liquid water in the domain of cubic crystalline ice Ic // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 107. – P. 1232.

90 Drobyshhev A., Aldiyarov A., Katpaeva K., Korshikov E., Kurnosov V., Sokolov D. Transformation of cryovacuum condensates of ethanol near the glass transition temperature // *Low Temp. Phys.* – 2013. – Vol. 39. – No 8. – P. 714–718.

91 A. Drobyshhev, A. Aldiyarov, E. Korshikov, V. Kurnosov, and D. Sokolov, On the problem of the existence of a supercooled liquid phase of cryovacuum ethanol condensates // *Phys. Sol. Stat.* – 2012. – Vol. 54 (7). – P. 1475–1479.

92 Jesper Matthiesen, R. Scott Smith, and Bruce D. Kay, Mixing It Up: Measuring Diffusion in Supercooled Liquid Solutions of Methanol and Ethanol at Temperatures near the Glass Transition // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – Vol. 2(6). – P. 557–561.

93 A. Srinivasan, F.J. Bermejo, A. de Andres, J. Davidowski, J. Zuniga, A. Criado. Evidence for a supercooled plastic-crystal phase in solid ethanol // *Phys. Rev. B*. – 1996. – Vol. 53. – P. 8172.

94 S. Coussan, Y. Bouteiller, J. P. Perchard and W. Q. Zheng, Rotational Isomerism of Ethanol and Matrix Isolation Infrared Spectroscopy // *J. Phys. Chem. A*. – 1998. – Vol. 102(29). – P. 5789–5793.

- 95 K. J. Franke, I. Fernandez-Torrente, J. I. Pascual, N. Lorente, Adsorption of N₂O on Cu(100): a combined scanning tunneling microscopy and density functional theory study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 10(12). – P. 1640–1647.
- 96 William C. Trogler, Physical properties and mechanisms of formation of nitrous oxide // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 187(2). – P. 303–327.
- 97 M. Bouilloud, N. Fray, Y. Benilan, H. Cottin, M.C. Gazeau, A. Jolly, Bibliographic review and new measurements of the infrared band strengths of pure molecules at 25 K: H₂O, CO₂, CO, CH₄, NH₃, CH₃OH, HCOOH and H₂CO. // *Monthly notices of the Royal Astronomical Society.* – 2015. – Vol. 451(2). – P. 2145–2160.
- 98 M.A. Satorre, M. Domingo, C. Millan, R. Luna, R. Vilaplana, C. Santonja, Density of CH₄, N₂ and CO₂ ices at different temperatures of deposition. // *Planetary and Space Science.* – 2008. – Vol. 56. – P. 1748–1752.
- 99 Perry A. Gerakines and Reggie L. Hudson, Infrared spectra and optical constants of elusive amorphous methane. // *Astrophysical Journal Letters.* – 2015. Vol. 2. – P. 5.
- 100 M. Domingo, R. Luna, M.A. Satorre, C. Santonja, C. Millán, Experimental Measurement of Carbon Dioxide Polarizability in the Solid State // *Journal of Low Temperature Physics* . – 2015. – Vol.181(1–2). – P. 1–9.
- 101 Nguyen Quang Hoc, Hoang Van Tich, study on mechanical and thermodynamic property of molecular cryocrystals CO₂ and N₂O under pressure // *Proc. Natl. Conf. Theor. Phys.* – 2011. – Vol. 36. – P. 188–194.
- 102 F. J. Bermejo, I. Bustinduy, M. A. González, S. H. Chong, C. Cabrillo, S. F. J. Cox, Critical dynamics near the glass transition as explored with muon spin relaxation // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70. – P. 214202.
- 103 C. Talon, M. A. Ramos, and S. Vieira, Low-temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of ethanol // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66. – P. 012201.
- 104 A. Drobyshhev, A. Aldiyarov, D. Sokolov, A. Shinbayeva, and N. Tokmoldin, Refractive indices vs deposition temperature of thin films of ethanol, methane and nitrous oxide in the vicinity of their phase transition temperatures. // *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur.* – 2017. – Vol. 43 (10). – P. 1521–1524 (IF – 0. 825)
- 105 A.S. Drobyshhev, D.N. Garipogly, S.L. Maximov, E. A. Samyshkin, temperature features of IR reflection spectra of cryocrystals N₂O // *Fizika Nizkikh Temperatur.* – 1994. – Vol. 20(6). – P. 600–602.
- 106 N.V. Krainyukova, M.A. Strzhemechny, A.S. Drobyshhev, Transition from the amorphous to crystalline phase in N₂O // *Low Temperature Physics.* – 1996. – Vol. 22(4). – P. 354–355.
- 107 A. J. Nijman, N.J. Trappeniers, A high pressure NMR study of solid methane: I. The second moment // *Physica B.* – 1978. – Vol. 95. – P.147–162.
- 108 A. J. Nijman, A. J. Berlinsky, Theory of nuclear spin conversion in the β phase of solid CH₄ // *Can. Jour. of Phys.* – 1980. – Vol. 58, No 8. – P.1049–1069.

- 109 Llewellyn H. Jones and Scott A. Ekberg, Hindered rotation and site structure of CD_4 trapped in rare gas solids // J. Chem. Phys. – 1987. – Vol. 87(8). – P. 4368–4370.
- 110 K. Z. Clusius, Über die spezifische Wärme einiger kondensierter Gase zwischen 10 abs. und ihrem Tripelpunkt // Phys. Chem. – 1929. – Vol. B3. – P. 41–79.
- 111 H.M. James, T.A. Keenan, Theory of Phase Transitions in Solid Heavy Methane // Journal of Physical Chemistry. – 1959. – Vol. 31. – P.12
- 112 J.H. Colwell, E.K. Gill, J.A. Morrison, Thermodynamic Properties of CH_4 and CD_4 . Interpretation of the Properties of the Solids // The Journal of Chemical Physics. – 1963. – Vol. 39(3). – P. 635–653.
- 113 Kruis J.A., Popp L. and Clusius K. Über Umwandlungen in festen Hydriden und Deuteriden // Z. Elektrochem. – 1937. – Vol. 43(8). – P. 664–666.
- 114 Bartholome E., Drikos G., Eucken A., Die Umwandlungen von festem CD_4 und seiner Mischungen mit CH_4 // Journal of Physical Chemistry B. – 1938. – Vol. 39. – P.371.
- 115 Prokhvatilov A., Isakina A., Lattice parameters, thermal expansion coefficients and density of vacancies in solid CH_4 // Fizika nizkikh temperatur. – 1983. – Vol. 9. – N 4. – P.419–429.
- 116 Baer D.R., Fraass B.A., Riehl D.H., Simmons R.O. Lattice parameters and thermal expansion of solid CD_4 // Journal of Physical Chemistry. – 1978. – Vol. 68. – N4. – P.1411–144.
- 117 Beckman P.A., Bloom M., Ozier I., Proton spin relaxation in dilute methane gas: A symmetrized theory and its experimental verification // Can. Jour. of Phys. – 1976. – Vol. 54(16). – P. 1712–1727.
- 118 Buchman S., Candela D., Vetterling W., Pound R., Spin-species conversion rate in solid CH_4 in the temperature range 4–23 K // Phys. Rev. B – 1982. – Vol. 26. – P.1459.
- 119 Miyamoto Y., Fushitani M., Ando D., Momose T., Nuclear spin conversion of methane in solid parahydrogen // J. of Chem. Phys. – 2008. – Vol. 128. – P.114502.
- 120 Bagatskii M., Mashchenko D., Dudkin V., Phase transitions in solid Kr- CH_4 solutions and rotational excitations in phase II // Fizika nizkikh temperatur. – 2007. – Vol.33(6–7). – P.728–734.
- 121 Bagatskii M.I., Manzhelii V.G., Minchina I.Ya, Mashchenko D.A., Gospodarev I.A., Rotational Excitations in Concentrated Solid Kr- CH_4 Solutions: Calorimetric Studies // Jour. of Low Temp. Phys. – 2003. – Vol. 130(5–6). – P.459–475.
- 122 Pisarska E., Stachwiak P., Jezowski A. Observation of relaxation of molecular spins in CH_4 and CD_4 crystals in thermal conductivity experiment // Fizika nizkikh temperatur. – 2007. – Vol.33(6–7). – P. 768–771.
- 123 Manzhelii V.G., Tolkachev A.M., Densities of Ammonia and Methane in the Solid State. // Sov. Phys. Solid State. – 1964. – Vol. 5. – P. 2506.

- 124 Martonchik J., Orton G., Optical constants of liquid and solid methane // *Applied Optics*. – 1994. – Vol. 33(36). – P.8306– 8317.
- 125 Ramsey W.H., On the densities of methane, metallic ammonium, water and neon at planetary pressures // *Mon. Not. Royal Astr. Soc.* – 1963. – Vol. 125. – P.469–185.
- 126 Nijman A. J., Berlinsky A. J., Theory of Nuclear Spin Conversion in the β Phase of Solid Methane // *Phys. Rev. Lett.* – 1977. – Vol. 38(8). – P. 408.
- 127 Pearl J., Ngoh N., Ospina M., Khanna R. Optical Constants of Solid Methane and Ethane from 10,000 to 450 cm^{-1} // *J. Geophys.Res.* – 1991. Vol. 96(17). – P.477.
- 128 Costantino M.S., Daniels W.B., Dielectric Constant of Compressed Solid Methane at Low Temperature. // *J. Chem. Phys.* – 1975. Vol. 62. – P.764.
- 129 Roux J.A., Wood B.E, Smith A.M., Plyler R.R., Infrared Optical Properties of Thin CO, NO, CH₄, HC₁, N₂O, O₂, N₂, Ar, and Air Cryofilms. // *Journal of the Optical Society of America*. – 1982. – Vol. 72(6). – P. 720–728.
- 130 A. Aldiyarov, A., Drobyshev, D. Sokolov, A. Shinbayeva, IR studies of the spin–nuclear conversion in the vicinity of α - β - transition in cryodeposited methane films. // *J Low Temp Phys.* – 2017. – Vol.187 (5). – P. 742–748. (IF – 1.491)
- 131 A. Aldiyarov, A. Drobyshev, D. Sokolov, A. Shinbayeva, Polarizability of methane deposits. // *J Low Temp Phys.* – 2017. – Vol.187(5). – P. 749–756. (IF – 1.300)
- 132 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Sokolov, A. Shinbayeva. Refractive indices and density of cryovacuum deposited thin films of methane in the vicinity of the α - β -transition temperature. // *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur.* – 2017. – Vol. 43 (6). P. 909–913. (IF – 0. 825)
- 133 Шинбаева А. К., Дробышев А. С., Рамос М., Соколов Д. Ю. ИК-спектрометрические исследования криовакуумных конденсатов метана и тетрахлорометана. // 9th International Scientific Conference «Modern Achievements of Physics and Fundamental Physical Education», Almaty, Kazakhstan. – 2016. – P. 147
- 134 Дробышев А. С., Соколов Д. Ю., Шинбаева А. К., Нурмуқан А. Е., Дуйсебаев Т.С. Плотность тонких пленок криовакуумных конденсатов метана // *Вестник КазНУ им Аль – Фараби. Серия физическая.* – 2017. – №3(62). – С. 10 – 16.
- 135 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, N.Tokmoldin, A. Shinbayeva. Spin-nuclear relaxation processes in the vicinity of α - β -transition in cryodeposits of methane and weak solutions of methane in nitrogen // *International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES)*, Prague, Czech Republic. – 2017. – P. 122
- 136 Brunetto R, Caniglia G, Baratta G. A., Palumbo M. E. Integrated near-infrared band strengths of solid CH₄ and its mixtures with N₂. // *The Astrophysical Journal*. – 2008. – Vol. 686(2). – P. 1480.

- 137 Domingo M., Luna R., Satorre M.A., Santonja C., Millán C. Experimental Measurement of Carbon Dioxide Polarizability in the Solid State. // Journal of Low Temperature Physics. – 2015. – Vol. 181, No 1. – P.1–9.
- 138 Wood B. E., Roux J. A. Infrared optical properties of thin H₂O, NH₃, and CO₂ Cryofilms. // J. Opt. Soc. Am. – 1982. – Vol. 72(6). – P. 720–728.
- 139 Drobyshev A.S., Garipogly D.N., Cryocrystals CO₂ and N₂: Growth rate, refractivity and IR reflection spectra. // Fizika nizkikh temperatur. – 1996. – Vol. 22(7). – P.814–818.
- 140 Pon-nyong Yi, Irving Ozier, C.H. Anderson, Theory of Nuclear Hyperfine Interactions in Spherical-Top Molecules // Phys. Rev. – Vol. 165. – P. 92.
- 141 G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. – NY.: Krieger Publishing Company, 1945. – P. 15–206.
- 142 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, E. Korshikov, V. Kurnosov, D. Sokolov, N. Tokmoldin, Structure and phase transition peculiarities in solid nitrous oxide and attempts at their explanation // LTP. – 2013. – Vol. 39 (5). – P. 460.
- 143 I. Ya. Minchina, V.G. Manzhelii, M.I. Bagatskii, O.V. Sklyar, D.A. Mashchenko, M.A. Pokhodenko, Heat capacity of methane-krypton solid solutions. Conversion effect // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2001. – Vol.27(7). – P. 773.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт внедрения

ТОО «Regtormed»
Республика Казахстан, 050000
г. Алматы ул. Жибек жолы 115/46 оф. 304
тел: +7 707 943 10 80
e-mail: regtormed@yanex.kz



«Regtormed» LLP
of. 304, 115/46 Zhibek zholy, Almaty
050000, Republic of Kazakhstan
Tel.: +7 707 943 10 80
e-mail: regtormed@yanex.kz

23.05.2019 № 48

Акт

об использовании результатов диссертационной работы Шинбаевой Айнуры Кадыржановны "Влияние полиморфных превращений на оптические характеристики криовакуумных конденсатов органических молекул" представленной на соискание ученой степени доктора философии PhD в области физики по специальности "Техническая физика"

Настоящий Акт составлен о том, что практические результаты диссертационной работы Шинбаевой Айнуры Кадыржановны использованы ТОО "Regtormed" для разработки технического решения по созданию системы разделения лекарственных компонентов. Предлагаемое решение, основанное на использовании криосублимационного способа выделения целевого компонента из трудноразделяемых биологически активных сред, имеет преимущество при работе со средами, чувствительными к высокой температуре, и позволяет осуществлять экспресс-анализ качества разделяемых компонентов.

Директор
ТОО "Regtormed"



К. К. Нуртаев

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Оценка достоверности определения коэффициента преломления, толщины и скорости роста криоконденсата

Вычисления коэффициента преломления, скорости роста и толщины, соответствующей одному пику на интерферограмме роста конденсатов, проводились при помощи двухлучевой интерферометрической схемы. При расчетах этих величин были использованы следующие формулы:

$$n = \sqrt{\frac{t_2^2 \cdot \sin^2 \alpha_2 - t_1^2 \cdot \sin^2 \alpha_1}{t_2^2 - t_1^2}}, \quad (\text{A.1})$$

$$d_{\alpha\alpha} = \frac{\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}}, \quad (\text{A.2})$$

$$v = \frac{m\lambda}{2 \cdot t \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}}. \quad (\text{A.3})$$

Определение искомых величин проводилось в отдельной серии опытов с использованием двух интерферометров, расположенных под разными углами. Характерная интерференционная картина, состоящая из двух кривых (показаний каждого из интерферометров) приведена на рисунке 44.

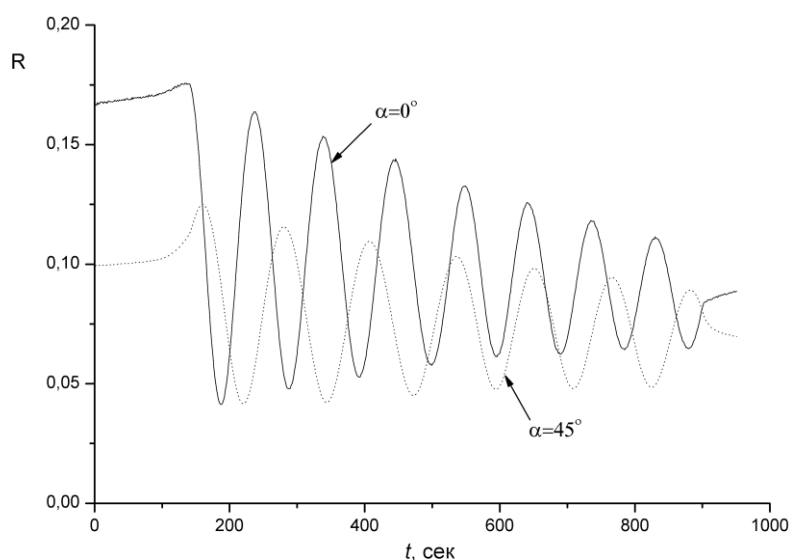


Рисунок Б1 – Интерферограмма роста толщины образца

Для искомых величин были получены следующие значения:

$$\begin{aligned} n &= 1,266, \\ d_{\ddot{a}\ddot{a}} &= 0,250 \times 10^{-6} \text{ м}, \\ v &= 2,50 \times 10^{-9} \text{ м/сек.} \end{aligned}$$

Определение погрешностей измерения начиналось с нахождения погрешности вычисления коэффициента преломления по формуле:

$$\delta n^2 = \left(\frac{\partial n}{\partial t_1} \right)^2 \delta t_1^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial t_2} \right)^2 \delta t_2^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial \sin \alpha_1} \right)^2 \delta \sin \alpha_1^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial \sin \alpha_2} \right)^2 \delta \sin \alpha_2^2, \quad (\text{A.4})$$

при этом погрешность определения $\sin \alpha$ составляла $\pm 0,0062$.

Из серии экспериментов было заключено, что погрешность измерения коэффициента преломления δn равна $\pm 0,015$, или $\pm 1,2\%$.

С помощью вычисленной погрешности коэффициента преломления можно легко найти погрешности и других величин, в частности погрешность определения толщины конденсата:

$$\delta d_{\ddot{a}\ddot{a}}^2 = \left(\frac{\partial d_{\ddot{a}\ddot{a}}}{\partial n} \right)^2 \delta n^2 + \left(\frac{\partial d_{\ddot{a}\ddot{a}}}{\partial \sin \alpha} \right)^2 \delta \sin \alpha^2, \quad (\text{A.5})$$

$$\delta d_{e\partial} = 0,003 \times 10^{-6} \text{ м, или } 1,2\%,$$

и

$$\delta d = m \cdot \delta d_{e\partial}.$$

Методика определения погрешности скорости конденсации заключалась в следующем. Исследовалась интерферограмма роста в конкретном эксперименте в зависимости от времени конденсации. Промежутки от одного пика до другого соответствуют одинаковой толщине наращиваемого слоя. Следовательно, погрешность определения скорости конденсации определялась исключительно погрешностью времени роста одного пика:

$$v = \frac{d_{\ddot{a}\ddot{a}}}{t}, \quad \frac{\delta t}{t} = \frac{\delta v}{v}. \quad (\text{A.6})$$

В таблице Б1 приведены данные по вычислению погрешности скорости конденсации.

Таблица Б1 – Вычисленные данные погрешности скорости конденсации

| T=160 K | | | |
|---------------------------------|--------|---|----------------|
| m | t, сек | Δt | $(\Delta t)^2$ |
| 1 | 119,9 | 3,755 | 14,1 |
| 2 | 122,53 | 6,385 | 40,7 |
| 3 | 120,95 | 4,805 | 23,0 |
| 4 | 121,27 | 5,125 | 26,3 |
| 5 | 128,75 | 12,605 | 158,9 |
| 6 | 108,64 | – 7,505 | 56,3 |
| 7 | 110,07 | – 6,075 | 36,9 |
| 8 | 109,85 | – 6,295 | 39,6 |
| 9 | 108,32 | – 7,825 | 61,2 |
| 10 | 111,17 | – 4,975 | 24,7 |
| $\langle t \rangle = 116,1$ сек | | $\delta t = S_t = 5,1$ сек ($\alpha = 2,2$) | |

Таким образом, погрешность определения скорости конденсации составила $\pm 4,4\%$, или $\pm 0,11 \times 10^{-9}$ м/сек. Заметим, что при использовании формулы (А.3) погрешность определения скорости конденсации составила $\pm 1,6\%$, или $\pm 0,04 \times 10^{-9}$ м/сек, что находится в удовлетворительном согласии со значением, полученным статистически.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Градуировка шкалы волновых чисел ИК – спектрометра

Градуировка шкалы волновых чисел спектрометра ИКС – 29 проведена при комнатной температуре $T=293$ К. Прибор выводился на рабочий режим в течение 30 мин. После этого были записаны спектры поглощения образца полистирола толщиной 0,03 мм, длина волны или волновые числа полос поглощения известны. Затем были определены положения максимумов полос поглощения относительно деления на шкале волновых чисел. Полученные данные сравнивались с записями спектров, произведенными на предприятии – изготовителе (приложение к паспорту).

Погрешность спектрофотометра по шкале волновых чисел и среднее квадратическое отклонение ряда указаны в таблице

Таблица В1 – Погрешность спектрофотометра

| Волновое число, см^{-1} | Погрешность по шкале волновых чисел см^{-1} | Сходимость измерений(ср. кв. откл.) |
|-------------------------------------|--|---|
| 3027,1 | $\pm 2,2$ | 0,8 |
| 1801,6 | $\pm 2,0$ | 0,8 |
| 1601,4 | $\pm 1,9$ | 0,7 |
| 1028,0 | $\pm 1,7$ | 0,6 |
| 906,7 | $\pm 1,6$ | 0,5 |
| 541,8 | $\pm 1,5$ | 0,5 |

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Погрешность измерения температуры

Измерение температуры поверхности криоосаждения осуществлялось двумя основными типами преобразователей – платиновым термометром сопротивления и полупроводниковыми датчиками температуры.

Погрешность термопреобразователей, по статистическим оценкам, соответствовала погрешности в свидетельстве о метрологической аттестации средств измерений. Предел допустимой погрешности составлял 1% от измеряемой температуры. В качестве примера, результаты аттестации и статистическая оценка для полупроводникового датчика представлены в таблице В1

Таблица Г1 – Погрешность полупроводникового датчика температуры

| Температура образцового средства измерения, К | Температура аттестуемого средства измерения, К | Погрешность определения метрологической характеристики, К | Температура статистического измерения, К ($T_{\text{кип. N}_2}$), ($T_{\text{суб. CO}_2}$) | Статистическая погрешность |
|---|--|---|---|----------------------------|
| 4,233 | 4,239 | $\pm 0,06$ | — | — |
| 77,41 | 77,48 | $\pm 0,7$ | 76,5 | $\pm 0,7$ |
| 195,04 | 194,5 | $\pm 1,5$ | 193,5 | $\pm 1,5$ |
| 271,33 | 272,0 | $\pm 3,7$ | — | — |