

МРНТИ 29.19.16

<https://doi.org/10.26577/10.26577/RCPH.2021.v77.i2.07>**Е.С. Коршиков*** , **Г.Б. Сапаргалиева** Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
e-mail: e.s.korshikov@physics.kz

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕКОНДЕНСАТОВ CCl_4 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРИОМАТРИЧНОЙ ИЗОЛЯЦИИ.

Инфракрасная спектроскопия молекулярных соединений представляет собой актуальную методику для изучения низкотемпературных объектов в Солнечной системе и за ее пределами. В научной исследовательской среде представлено целое направление исследований низкотемпературных, аморфных и кристаллических состояний фаз, идентифицированных в планетарно научных работах. Существует полезный симбиоз между результатами данных, полученных в ходе анализа космических аппаратов и модельных экспериментальных установках в земных условиях их выполнения. В данной работе представлены результаты исследования оптических свойств и методики криоматричной изоляции криоконденсатов CCl_4 . В качестве матричного газа использовались азот N_2 и аргон Ar (чистотой 99,99%), представляя собой оптически прозрачный в ИК диапазоне исследований матричный газ. Диапазон оптических исследований – $400\text{--}4200\text{ см}^{-1}$, температурный интервал существования криоконденсатов – $T = 16\text{--}120\text{ К}$. Изучены оптические характеристики реконденсатов CCl_4 в процессе сублимации матричного газа при термоциклировании образцов реконденсатов с поверхности конденсации. Экспериментально обнаружено и подтверждено для криоконденсатов CCl_4 существование стабильного структурного состояния в интервале низких температур. Данный факт может использоваться в методике для изучения стабилизации молекулярных соединений при соконденсации на охлажденные поверхности в высоком вакууме. В качестве криоматрицы в интервале температур $T = 16\text{--}80\text{ К}$ можно использовать CCl_4 .

Ключевые слова: криоконденсат, ИК-спектр, реконденсат, подложка, аргон.

E.S. Korshikov*, G.B. Sapargaliev

Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

*e-mail: e.s.korshikov@physics.kz

Research of optical properties of recondensats CCl_4 received method of cryomatrix isolation

Infrared spectroscopy of molecular compounds represents the most relevant method for studying low-temperature objects in the solar system and beyond. The whole research area represents the study of low-temperature, amorphous and crystalline states of phases, identified in planetary scientific work. There is a useful symbiosis between the results obtained in the course of the analysis of spacecraft and model experimental installations in their terrestrial conditions. This work presents the results of the study of optical properties and methods of cryomatrix isolation of CCl_4 . Argon Ar and nitrogen N_2 (pure 99.99%) was used as the matrix gas, representing its optically transparent in the IR range of matrix gas studies. Range of optical studies $400\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$, temperature range of cryocondensates $T = 16\text{--}120\text{ K}$. The optical characteristics of CCl_4 condensates have been studied in the process of sublimation of matrix gas during thermocycling of condensate samples with condensation surface. Experimentally discovered and confirmed for cryocondensates CCl_4 the existence of a stable structural state in the low temperature range. This fact can be used in the method of studying the stabilization of molecular compounds during condensation on cooled surfaces in high vacuum. As a cryomatrix in the temperature range $T = 16\text{--}80\text{ K}$ can use CCl_4 .

Key words: Cryocondensate, IR-spectrum, recondensate, substrate, argon.

Е.С. Коршиков*, Г.Б. Сапаргалиева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

*e-mail: e.s.korshikov@physics.kz

Криоматрицаны оқшаулау арқылы алынған CCl_4 реконденсаттарының оптикалық қасиеттерін зерттеу

Молекулалық қосылыстардың инфрақызыл спектроскопиясы Күн жүйесіндегі және одан тыс жерлерде төмен температуралы нысандарды зерттеудің өзекті әдісі болып табылады. Төмен температуралы, аморфты және кристалды фазалық күйлерді зерттеудің бүкіл бағыттары көптеген ғылыми еңбектерде ұсынылған. Ғарыш аппараттарын талдау барысында алынған нәтижелер мен оларды іске асырудың жердегі жағдайларда дайындалған модельдік қондырғы түрлері арасында пайдалы симбиоз бар екені белгілі. Бұл жұмыста CCl_4 криоконденсаттарының оптикалық қасиеттері мен криоконденсатты оқшаулау әдісінің зерттеу нәтижелері келтірілген. Матрицалық газ ретінде азот N_2 пен аргон Ar (тазалығы 99,99%) пайдаланылды. Инфрақызыл зерттеу диапазонында олар оптикалық мөлдір матрицалық газ болып табылады. Оптикалық зерттеу диапазоны 400–4200 cm^{-1} , криоконденсаттардың өмір сүру қабілетінің температуралық аралығы $T = 16\text{--}120$ К. Конденсация бетінен реконденсаттар үлгілерін термоциклдеу кезінде матрицалық газды сублимациялау процесіндегі CCl_4 реконденсаттарының оптикалық сипаттамалары зерттелді. CCl_4 криоконденсаттары үшін төмен температура диапазонында тұрақты құрылымдық күйдің болуы эксперименталды түрде анықталды және расталды. Бұл фактіні жоғары вакуумдағы салқындатылған беттерге соконденсациялау кезінде молекулалық қосылыстардың тұрақтануын зерттеуге арналған әдістемелерде қолдануға болады. $T = 16\text{--}80$ К температура аралығында криоматрица ретінде CCl_4 қолдануға болады.

Түйін сөздер: криоконденсат, ИҚ-спектр, реконденсат, төсемше, аргон.

Введение

Современные исследования, направленные на идентификацию молекул и многоатомных ионов в планетных и межзвездных средах в основном полагаются на лабораторные результаты химических и физических свойств, в особенности на спектроскопические данные [1]. Актуальной задачей является установление закономерностей образования и существования структурных трансформаций в криоконденсатах широкого спектра соединений [2-4]. Таким образом существует глобальный симбиоз между теоретическими исследованиями и экспериментальными работами с хорошо контролируемыми условиями их проведения.

В этом смысле метод криоматричной изоляции при совместной конденсации образцов демонстрирует уникальную возможность получения различного рода состояний структур образцов широкого спектра веществ, путем газофазной конденсации на криогенных поверхностях. При этом основные параметры криоосаждения, такие как температура подложки, давление газовой фазы и ее концентрация могут быть измерены и поддерживаемы с необходимо высокой точностью [5].

Обширные исследования ведутся в крупных мировых центрах в рамках общей программы определения веществ и анализе свойств при об-

разовании криоконденсатов на объектах открытого космоса [6-9].

Множество экспериментальных задач и технических условий, которые можно решить с использованием метода криоматричной изоляции, в которые входит установление связи между структурой конденсируемых молекул и условиями их криоосаждения с одной стороны, и свойствами образующихся при низких температурах пленок, таких как степень стабильности, с другой стороны. В частности, речь может идти о проверке роли молекулярного строения и скорости осаждения исследуемых веществ в процессе образования неупорядоченных состояний и последующих термостимулированных трансформаций в образцах [10].

ИК-спектрометрические исследования, в свою очередь, могут предоставить информацию об индивидуальных колебаниях молекулы тетрахлорметана и их реакциях на термостимулированные превращения в исследуемых образцах.

Исследования процессов криоконденсации и свойств тонких пленок вакуумных конденсатов подтвердили факт о том, что метод физического сухого вакуумного осаждения является эффективным способом получения стеклообразных аморфных состояний простейших газов. Это является причиной интенсивного использования этого метода в последние несколько лет для из-

учения широкого спектра стеклообразующих веществ [11-15].

Подводя итог вышеизложенному, нами были проведены ИК-спектрометрические исследования процессов образования и структурных трансформаций в криовакуумных конденсатах криоматрично изолированного CCl_4 в аргоне. Основным фактором для проведения таких исследований состоит еще и в том, что ИК-спектрометрические исследования могут дать информацию об отдельных колебаниях молекулы тетрахлорометана, их реакции на термостимулированные превращения в исследуемых образцах.

Экспериментальная установка и методика проведения экспериментов

В данной работе предлагаются результаты ИК-спектрометрических исследований тонких пленок криовакуумных конденсатов CCl_4 , образованных на металлической подложке в интервале температур от 16 до 100 К и давлений газовой фазы $P=10^{-5}$ Тор. Как известно [15], молекула тетрахлорометана является сферически симметричной молекулой, у которой, (по аналогии с водородом в молекуле метана) молекулы хлора располагаются по углам равностороннего тетраэдра, а углерод расположен в центре этого тетраэдра. В соответствии с тетраэдрической моделью в инфракрасной части спектра проявляются в основном две сильные полосы поглощения – на частоте 305 см^{-1} и дублет в окрестностях частоты $\nu_3 = 775 \text{ см}^{-1}$ с максимумами поглощения на частотах 768 см^{-1} и 797 см^{-1} . Расщепление полосы связано с резонансом Ферми. Полоса на частоте 305 см^{-1} находится вне рабочего диапазона спектрометра ИКС-29, таким образом, в данной работе мы анализируем положение и амплитуду поглощения указанного дублета.

Экспериментальная установка и методика проведения измерений была нами ранее подробно описана [16], так что ограничимся краткой информацией об основных параметрах установки и особенностях работы с тетрахлорометана. Цилиндрическая вакуумная камера диаметром и высотой 450 мм изготовлена из нержавеющей стали. Ее откачка осуществляется турбомолекулярным насосом Turbo-V-301 до предельного вакуума 10^{-8} Тор. Давление в камере измеряется преобразователем FRG-700 с контроллером AGC-100. В центре камеры расположена подложка (медь, покрытая слоем серебра), закрепленная на верхнем фланце криогенной системы

Гиффорда-МакМагона. Предельная температура охлаждения криостата $T=12 \text{ К}$. Измерение температуры осуществляется платиновым терморезистором с помощью термоконтроллера M335/20с. Регистрация спектров поглощения проводилась с помощью ИК-спектрометра ИКС-29 в интервале частот $400-4200 \text{ см}^{-1}$. Измерения скорости конденсации и коэффициента преломления пленки осуществлялось с помощью двухлучевого лазерного интерферометра. Длина волны лазеров составляла 420 нм. Чистота тетрахлорометана составляла 99,2%. Непосредственно перед измерениями проводилась дегазация, сосуд с CCl_4 откачивался до давления 0,1 Тор.

Таким образом, порядок проведения экспериментов был следующим. Камера откачивалась до давления 10^{-8} Тор, после чего подложка охлаждалась до температуры $T=16 \text{ К}$. Далее с помощью нагревателя, соединенного с системой пробоподготовки газов N_2 , Ar и CCl_4 , осуществлялся напуск смеси газа в камеру до достижения рабочего давления криоконденсации ($10^{-4}-10^{-6}$ Тор). С помощью лазерных интерферометров регистрировались интерферограммы роста для двух различных углов падения. На основании этих данных по аналогии с [17,18] рассчитывались коэффициенты преломления, скорость конденсации и толщина пленки. Далее напуск газа прекращался и при фиксированной толщине пленки и температуре подложки измерялся спектр поглощения пленки криоконденсатов, после чего спектрометр устанавливался на выбранной частоте наблюдения и измерялся сигнал спектрометра на данной частоте в ходе изменения температуры образца.

Результаты и обсуждение

Таким образом в результате исследований оптических свойств криоконденсатов CCl_4 была также отработана методика криоматричной изоляции. В качестве матричного газа использовались два инертных газа, азот и аргон. В системе пробоподготовки газов экспериментальной установки напускались по очереди CCl_4 и один из инертных газов в концентрации 50/50 %.

Далее так называемая смесь напускалась в вакуумную камеру до давления конденсации над подложкой порядка $P=10^{-5}$ Торр. Толщины пленок криоконденсатов смеси составляли $d=2,5$ мкм. Измерения ИК спектроскопии проводились при температурах от $T=16\text{К}$ и вплоть до температуры сублимации образцов. Тем самым получены спектры при $T=16\text{К}$ и после отжига пленки $T=94\text{К}$. На рисунке 1 представлены характерные

кривые полос поглощения смеси CCl_4 и аргона при данных температурах.

Как видно из представленных данных на рисунке 1 в процессе отогрева пленки криоконден-

сатов существует изменение полос поглощения в интервале характеристических колебаний молекул CCl_4 . Более наглядное изменение полосы на частоте 804 см^{-1} показаны на рисунке 2.

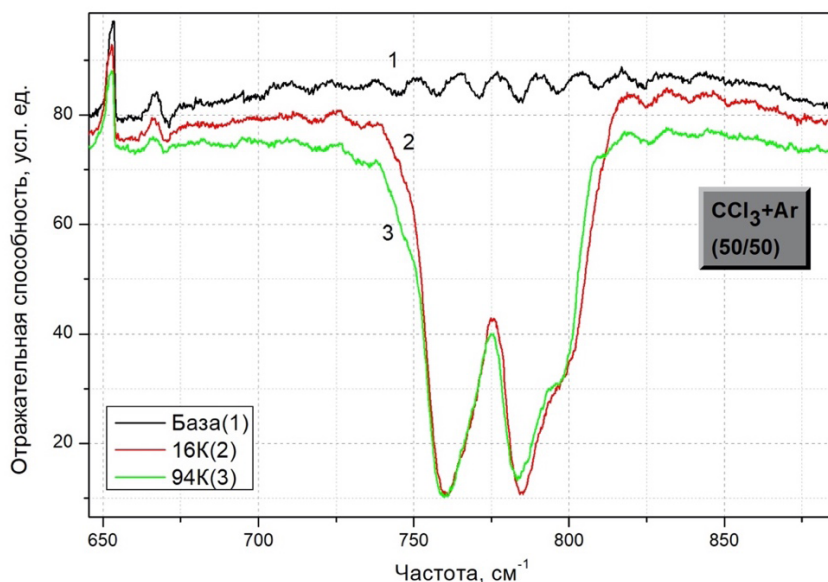


Рисунок 1 – ИК спектры CCl_4 в смеси с матричным газом Аргон

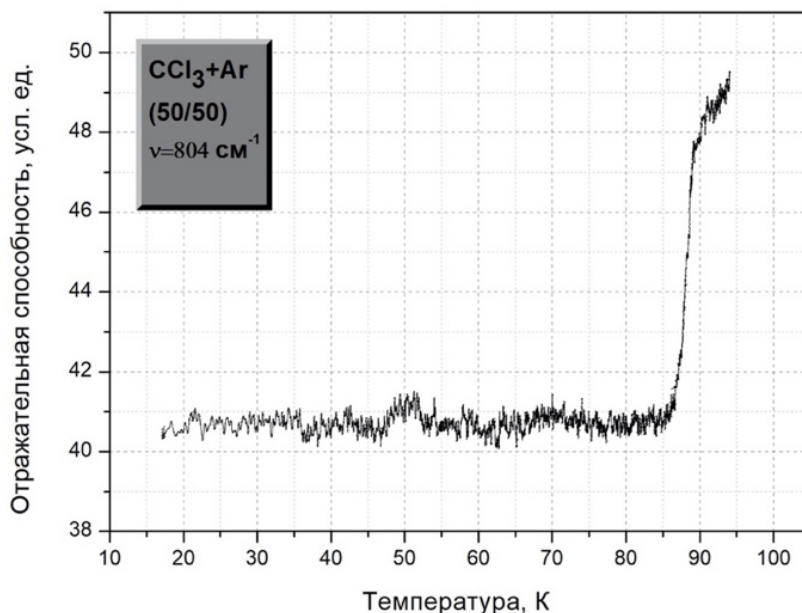


Рисунок 2 – Отогрев пленки криоконденсатов CCl_4 +Ar на частоте 804 см^{-1}

Из представленных данных хорошо видно изменение амплитуды характеристической частоты в процессе термовариаций. Как уже сообщалось ранее в работе при температуре по-

рядка $T=85\text{K}$ происходит структурный переход в пленке образца криоконденсата. На рисунке 3 представлен полный цикл термограмм отогрева пленки криоконденсатов с характеристическими

значениями давлений в процессе отогрева. Как видно из рисунка 3 в полученном наборе данных можно выделить два этапа: по показаниям давлений в диапазоне температур происходит выход остаточного аргона из смеси пленки. В интервале температур 85-90 К из пленки криоконденсата выходит оставшийся аргон в процессе структурных перестроений молекул CCl_4 . Данный факт объясняется на довольно большом процентном соотношении концентрации смеси

образцов, тем самым получается, что сам CCl_4 долгое время служит в качестве матрицы для молекул аргона. Отогрев пленки выше 100 К сопровождается изменением полосы поглощения на частоте 804 см^{-1} вплоть до температуры сублимации всего образца $T=130\text{ К}$.

На рисунке 4 представлены результаты ИК спектрометрических исследований матричной смеси газов CCl_4 и азот N_2 в процентном соотношении 50/50 %.

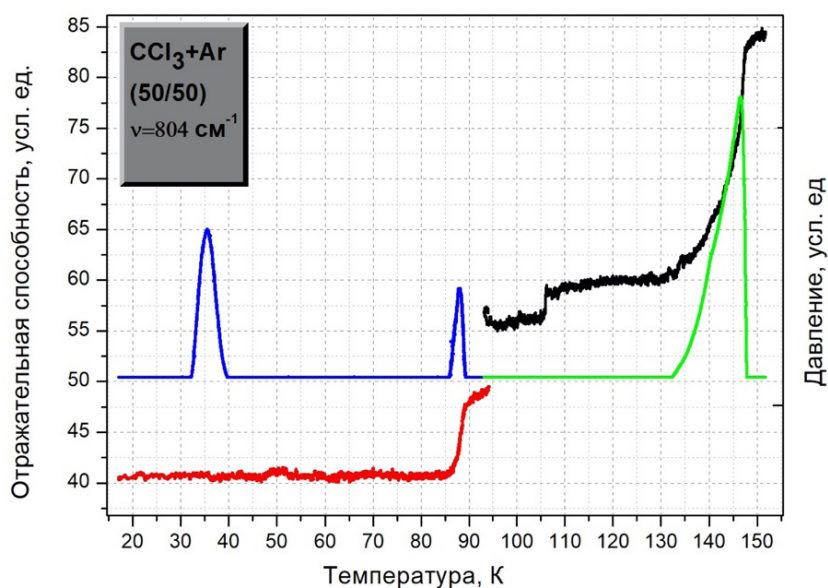


Рисунок 3 – Отогрев пленки $\text{CCl}_4 + \text{Ar}$ на частоте 804 см^{-1} с приведёнными значениями для давления в вакуумной камере

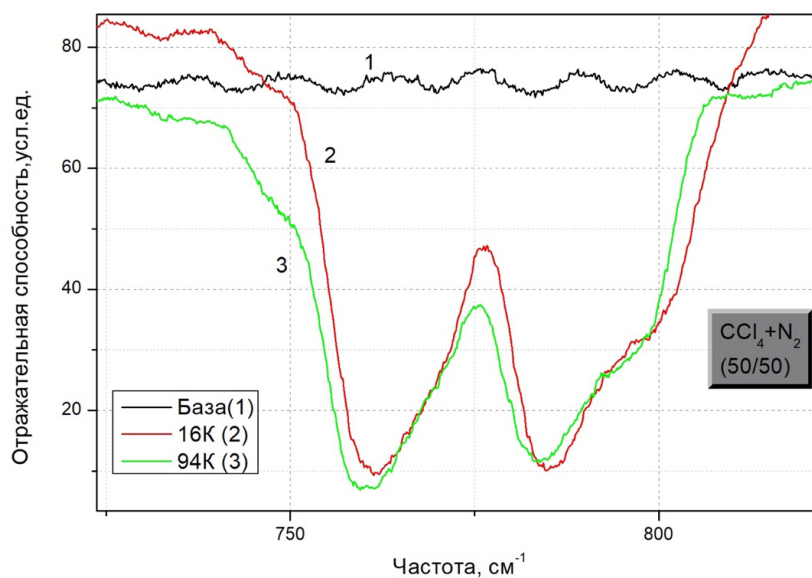


Рисунок 4 – ИК спектры CCl_4 в смеси с матричным газом азот

ИК спектроскопические данные показывают изменение полосы поглощения при термовариац- ций образца.

На рисунке 5 представлен полный цикл термограмм отогрева пленки криоконденсатов с ха- рактеристическими значениями давлений в про- цессе отогрева.

Как видно из рисунка в полученного наборе данных можно выделить два этапа: по показани- ям давлений в диапазоне температур проис- ходит выход остаточного азота из смеси пленки.

В интервале температур 78-80 К из пленки кри- оконденсата выходит оставшийся аргон в про- цессе структурных перестроений молекул CCl_4 . Данный факт объясняется на довольно большом процентном соотношении концентрации смеси образцов, тем самым получается, что сам CCl_4 долгое время служит в качестве матрицы для молекул азота. Отогрев пленки выше 100 К со- провождается изменением полосы поглощения на частоте 804см^{-1} вплоть до температуры субли- мации всего образца $T=130\text{К}$.

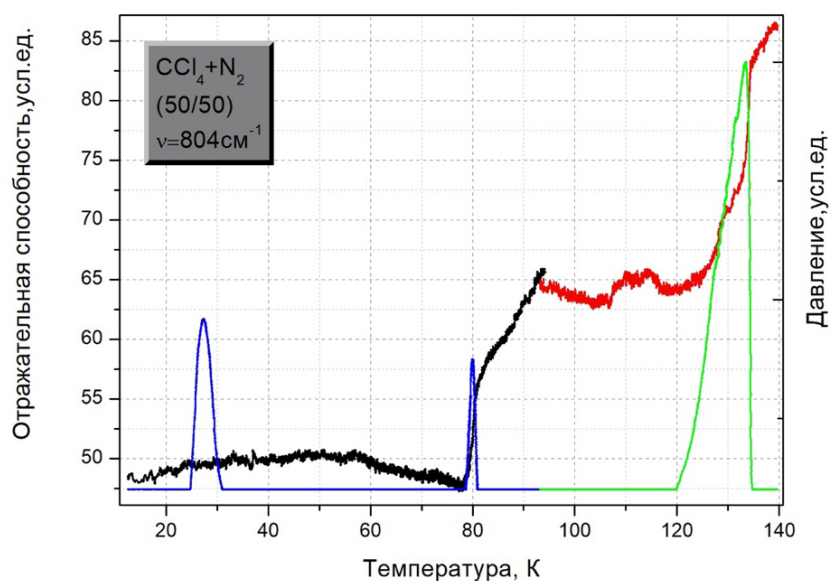


Рисунок 5 – Отогрев пленки CCl_4+N_2 на частоте 804 см^{-1} с приведёнными значениями для давления в вакуумной камере

Заключение

Получены экспериментальные результаты отражательных характеристик тонких пленок криоконденсатов CCl_4 в матрице азота и матрице аргона в интервале температур $T=16-120\text{К}$. Исследованы термостимулированные превращения на частоте наблюдения 804 см^{-1} . Из полученных данных следует, что криоконденсаты CCl_4 в данном интервале температур способны к крио- захвату молекул других газов, тем самым делается вывод о возможности применения первого в качестве самого элемента матрицы при иссле-

довании образования и формирования молеку- лярных соединений при низких температурах и высоком вакууме.

Благодарности

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан. Грант № AP08052736 – «Исследование влияния криоконденсацион- ного излучения на оптические характеристики рабочих поверхностей криогенного оборудо- вания».

Литература

- 1 Zimmerman R., Pimentel G. The infrared spectrum of ice; temperature dependence of the hydrogen bond potential function // *Advances in molecular spectroscopy*. – New York.: Bentwood, 1962. – Vol. 2. – P. 726 – 737.
- 2 Grant E.H., Buchanan T.J., Cook H.F. Deflections of plates on elastic foundation // *J. Chem. Phys.* – 1957. – Vol. 26, № 6. – P. 156 – 175.
- 3 Bjerrum N. Structure and properties of ice // *Science*. – 1952. – Vol. 115, № 2989. – P. 385 – 390.
- 4 Bertie J.E., Whalley E. Infrared spectra of ices II, III and V in the range 4000 – 350 cm^{-1} // *J. Chem. Phys.* – 1964. – Vol. 40, № 8. – P. 163 – 165.
- 5 Sivakumar T.C., Rice S.A., Sceats M.G. Raman spectroscopic studies of the OH stretching region of low density amorphous solid water and of polycrystalline ice Ih // *J. Chem. Phys.* – 1978. – Vol. 69, № 8. – P. 346 – 347.
- 6 Vedder W., Hornig D.F. Interaction potential of ice crystals // *Adv. Spectrosc.* – 1961. – Vol. 2. – P. 189 – 197.
- 7 Pimentel G.C., McClellan A.L. The hydrogen bond. – San Francisco.: Freeman, 1960. – P. 169 – 187
- 8 Bader R.F.W. IR – spectra and interaction potential of ice // *Can. J. Chem.* – 1964. – Vol. 42. – P. 122 – 135.
- 9 Bertie J.E., Whalley E. Infrared Spectra of Ices Ih and Ic in the Range 4000 to 350 cm^{-1} // *J. Chem. Phys.* – 1964. – Vol. 40, № 6. – P. 137 – 145.
- 10 Drobyshev A., Aldiyarov A., Abdykalykov K., Panchenko G. Change of IR – spectrum and enthalpy of H – bond in thin films of water cryocondensates // *LTP*. – 2003. – Vol. 29, № 8. – P. 669 – 673.
- 11 Дробышев А., Алдияров А., Катпаева К., Коршиков Е., Курносос В., Шинбаева А. О стабильности нанокластеров воды и тяжелой воды в криоматрице азота // *Физика низких температур*. – 2014. – Вып. 40(11). – С. 1281–1289.
- 12 Дробышев А., Алдияров А., Катпаева К., Коршиков Е., Курносос В., Соколов Д. О стабильности нанокластеров этанола в криоматрице азота // *Low Temperature Physics*. – Вып.: 39. – С.961. – 2013.
- 13 Коршиков Е., Дробышев А., Стржемечный Ю. Процессы и явления, сопровождающих взаимодействие газов с поверхностями криогенно-вакуумного оборудования // *Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби Элеми»*. – Алматы, 2017. – С.187.
- 14 Коршиков Е., Дробышев А., Алдияров А., Соколов Д. Исследование отражательных характеристик криоконденсатов закиси азота и этанола // *Вестник КазНУ. Серия физическая*. – 2017. – №2(61). – С. 72 – 77.
- 15 Drobyshev A., Aldiyarov A. and et al. Molecular dynamics simulation of thermodynamic and transport properties of H-bonded low-temperature substances // *Low. Temp. Phys.* -2015. – Vol. 41(6). – P. 552.
- 16 Glenn S. Orton, Optical Constants of Liquid and Solid Methane // *Applied Optics*. – 1994. – P. 12.
- 17 Brunetto R., Caniglia G., Baratta G. A., and Palumbo M. E. Integrated near-infrared band strengths of solid CH₄ and its mixtures with N₂ // *Astrophysical Journal*. – 2008. – Vol. 20. – P. 686.
- 18 Drobyshev A., Abdykalykov K., Aldiyarov A., Kurnosov V., Tokmoldin N. IR spectra of water polyaggregates in a nitrogen cryomatrix // *Low Temperature Physics*. – 2007. – Vol. 33. – P. 699.

References

- 1 R. Zimmerman, G. Pimentel, *Advances in molecular spectroscopy*, 2, 726 – 737 (1962).
- 2 E.H. Grant, T.J. Buchanan, and H.F. Cook, *J. Chem. Physics*, 26 (6), 156-175 (1957).
- 3 N. Bjerrum, *Science*, 115 (2989), 385-390 (1959).
- 4 J.E. Bertie and E. Wally, *J. Chem. Physics*, 40 (8), 163-165 (1964).
- 5 T.S. Sivakumar, S.A. Rice, M.G. Skeets, *J. Chem. Fiz.*, 69 (8), 346 – 347 (1978).
- 6 U. Vedder, D.F. Hornig, *Adv. Spectrosc.*, 2, 189 – 197 (1961).
- 7 G.C. Pimentel, A.L. McClellan, *The Hydrogen bond*, (San Francisco, Freeman, 1960), pp. 169-187.
- 8 R.F.V. Bader, *Can. J. Chem.*, 42, 122-135 (1964).
- 9 J.E. Bertie, E. Wally, *J. Chem. Physics*, 40 (6), 137-145 (1964).
- 10 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, K. Abdykalykov, G. Panchenko, *LTP*, 29 (8), 669-673 (2003).
- 11 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, K. Katpaeva, E. Korshikov, V. Kurnosov, A. Shinbayeva, *Low Temperature Physics*, 40(11), 1281-1289 (2014).
- 12 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, K. Katpaeva, E. Korshikov, V. Kurnosov, D. Sokolov, *Low Temperature Physics*, 39, 961 (2013).
- 13 E. Korshikov, A. Drobyshev, Yu. Strzhemechny, Processes and phenomena accompanying the interaction of gases with the surfaces of cryogenic-vacuum equipment, *International Conference of students and Young Scientists “Farabi Alemi”*, Almaty, 2017, 187 (2017). (in Russ).
- 14 E. Korshikov, A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Sokolov, *Recent Contributions to Physics*, 2 (61), 72-77 (2017). (in Russ).
- 15 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, et al., *Low. Temp. Phys.*, 41 (6), 552 (2015).
- 16 S. Orton Glenn, *Applied Optics*, 12 (1994).
- 17 R. Brunetto, G. Canilla, G.A. Baratta, M.E. Palumbo, *Astrophysical Journal*, 20, 686 (2008).
- 18 A. Drobyshev, K. Abdykalykov, A. Aldiyarov, V. Kurnosov, N. Tokmoldin, *Physics of Low Temperatures*, 33, 699 (2007).