

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЕ И ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ И ПОЛИАМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КРИОВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТАХ ЭТАНОЛА

А.У. Алдияров

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

Проведено одновременно термодесорбционное и ИК-спектрометрическое исследование термостимулированных превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов этанола. Образцы толщиной 0.75 мкм в режиме «background condensation» осаждались из газовой фазы в интервале давлений 10⁻⁵-10⁻⁶ Торр на медную посеребренную зеркальную подложку диаметром 40 мм. Минимальная температура конденсации составляла T=16К. В ходе отогрева (V_{ann}≈0.02 К/s) одновременно регистрировался сигнал ИК-спектрометра на частоте 3015 см⁻¹ и показания вакуумметра при постоянной скорости откачки.

Проведенные исследования выявили аномальный характер поведения образцов при температурах, предшествующих сублимации. Это заключается в скачкообразном поведении кривой отогрева, что сопровождается экстремумом в величине давления в камере. На наш взгляд, эти экспериментальные данные подтверждают точку зрения о том, что многокомпонентная система, состоящая из аморфных и кристаллических компонент, при фиксированной температуре должна иметь различные значения равновесных давлений газовой фазы, соответствующие парциальным энергиям активации сублимации. Полученные результаты находятся в отличном согласии с данными P. Jenniskens с сотрудниками [1-3].

1 ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние исследований полиаморфных и полиморфных криовакуумных конденсатов льдов этанола представляет собой огромный массив экспериментальных и расчетно-теоретических данных, зачастую находящихся в определенном противоречии друг с другом. Во всяком случае, общепризнанных точек соприкосновения в этом массиве данных много меньше, чем контрапунктов [1-5]. Общим является очевидное признание того факта, что свойства образующихся льдов жестко зависят от условий их образования и существования, таких как температура подложки и ее морфология, скорость конденсации и отогрева образцов, состояние газовой фазы – направленная конденсация или рост из пространственно однородной газовой фазы, толщина пленки [6-8].

Фундаментальный вопрос, положительный или отрицательный ответ на который является принципиальным, состоит в следующем. Низкотемпературная форма криовакуумных конденсатов этанола (ASE) в ходе постепенного отогрева переходит в состояние структурного стекла (SG), а затем в сверхпереохлажденную жидкость SCL. Является ли (SCL) самостоятельным конденсированным состоянием этанола, или оно представляет собой конечное звено в непрерывной последовательности состояний: (ASE) - (SG) - (SCL) [9-11]. Так или иначе, ответ на этот вопрос должны дать исследования по структуре аморфных форм этанола и их трансформаций.

2 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Приведенные выше положения являются очевидно не замкнутыми, но и изложенное предоставляет достаточно серьезное основание для продолжения детальных экспериментальных исследований процессов термостимулированных трансформаций в криовакуумных конденсатах этанола. Суть проведенных нами исследований

заключается в следующем. На металлическом зеркале (медная посеребренная подложка), расположенном на верхнем фланце микрокриогенной системы, осаждается тонкая пленка криоконденсата этанола. Температура конденсации варьируется от $T=12$ К и выше. Давление конденсации устанавливается натекателем и может составлять величину от 10^{-6} до 10^{-4} Торр. Таким образом, реализуется схема с пространственно однородным угловым распределением падающих на подложку молекул воды (background condensation). Толщина пленки, ее коэффициент преломления и скорость конденсации измерялись с помощью двухлучевого лазерного интерферометра. Толщина пленки составляла от 0.5 мкм до 10 мкм, что позволяло проводить измерения при более высоких температурах. После проведения измерений при температуре криоосаждения (в нашем случае измерялись ИК-спектры отражения) начинался постепенный нагрев подложки с одновременным измерением выбранных параметров.

Традиционная схема эксперимента: конденсация- анализ- отогрев-анализ, должна учитывать следующие возможности.

1. Непрерывное измерение выбранного параметра, по крайней мере, двумя независимыми методами. Это даст возможность точного определения температурных интервалов существования и трансформаций полиаморфных и полиморфных состояний льда.
2. Методическое разделение параллельно протекающих процессов в образцах, таких как экзотермическая кристаллизация и эндотермический «стеклопереход». Так, использование дифференциального сканирующего калориметра [15-17] дает богатейшую информацию, однако исследования с его помощью в интервале температур стеклоперехода T_g сопряжено с необходимостью вмешательства в естественные термостимулированные процессы трансформаций в ASE. Это вмешательство заключается в предварительном отогреве исследуемого образца, что не является вполне корректным, т.к. нивелирует особенности, приобретенные пленками в процессе криоосаждения, и которые могут доминировать в ходе релаксационных процессов в исследуемых криовакуумных конденсатах [1, 2].
3. Возможность проведения измерений одним методом в широком интервале температур, от конденсации до сублимации.

3 МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

С учетом поставленной задачи и требований к методам измерений в процессе роста и отогрева пленки измерялись следующие величины.

1. Измерение скорости роста, толщины и коэффициента преломления криодепозитов с помощью двухлучевого лазерного интерферометра.
2. Изменение сигнала ИК-спектрометра на фиксированной частоте наблюдения. Частота наблюдения в наших экспериментах составляла 3015 см^{-1} – низкочастотный край полосы поглощения связи О-Н. Проведенные нами ранее [22-24] многочисленные исследования показали, что именно эта область спектра (наряду с либрационными колебаниями) особенно чувствительна к изменениям полиморфных и полиаморфных состояний пленки.
3. Измерение термодесорбционного изменения давления в вакуумной камере в процессе отогрева. В наших измерениях мы не использовали масс-спектрометр, справедливо полагая, что основной компонентой, сорбированной на поверхности пор ASE, будет азот. Кроме того, ставилось целью использование этого метода для

определения температурных границ существования модификаций льда этанола. В связи с этим нами измерялось интегральное давление в вакуумной камере и его изменение, связанное с десорбцией молекул азота в ходе полиаморфных и полиморфных превращений.

4. Измерение отражательной способности подложки с пленкой криоконденсата этанола на частоте He-Ne лазера (638 нм). Этот метод использовался для анализа изменения морфологии поверхности пленки в ходе отогрева, а также контроля над возможной паразитной конденсацией (или переконденсацией) этанола в ходе отогрева.

5. Измерение ИК-спектров отражения при фиксированных температурах подложки с образцом. Эти измерения проводились периодически с целью установления взаимосвязи между изменением сигнала интерферометра на частоте 3015 см^{-1} и характером изменения ИК-спектра.

Одновременное использование ИК-спектрометрического и термо-десорбционного методов позволяет более надежно интерпретировать полученные результаты. Кроме того, такой подход дает возможность выявлять особенности кривой отогрева, которые ранее можно было отнести к погрешности измерений.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ

И так, перейдем к непосредственному анализу данных, приведенных на рисунках. Мы сравниваем результаты измерения изменений сигнала ИК-спектрометра на частоте 2886 см^{-1} и показаний вакуумметра с данными структурных измерений. Целью проведенных исследований являлось непрерывное в ходе отогрева пленки ASE измерение выбранных параметров, изменение которых коррелирует с полиаморфными и полиморфными превращениями в образце. Широко известна взаимосвязь между видом и положением пика поглощения O-H-связи и степенью водородосвязанности молекул этанола, которая определяется структурным состоянием льда. ИК-спектрометрия является одним из наиболее широко используемых инструментов для анализа процессов, происходящих в различных физических системах. В данной работе, как и во многих предшествующих наших исследованиях, этот метод был дополнен измерениями при фиксированной частоте ИК-спектрометра. Сочетание этих методов дает представление об изменениях характера и положения полосы валентных колебаний и непрерывную картину этих изменений.

На рисунке 1 приведены экспериментальные данные по зависимости давления в камере (нормировано по начальному давлению $P=10^{-7}$ Торр) от температуры подложки. Для сравнения на рисунке приведены результаты термодесорбции подложки, свободной от криоконденсата.

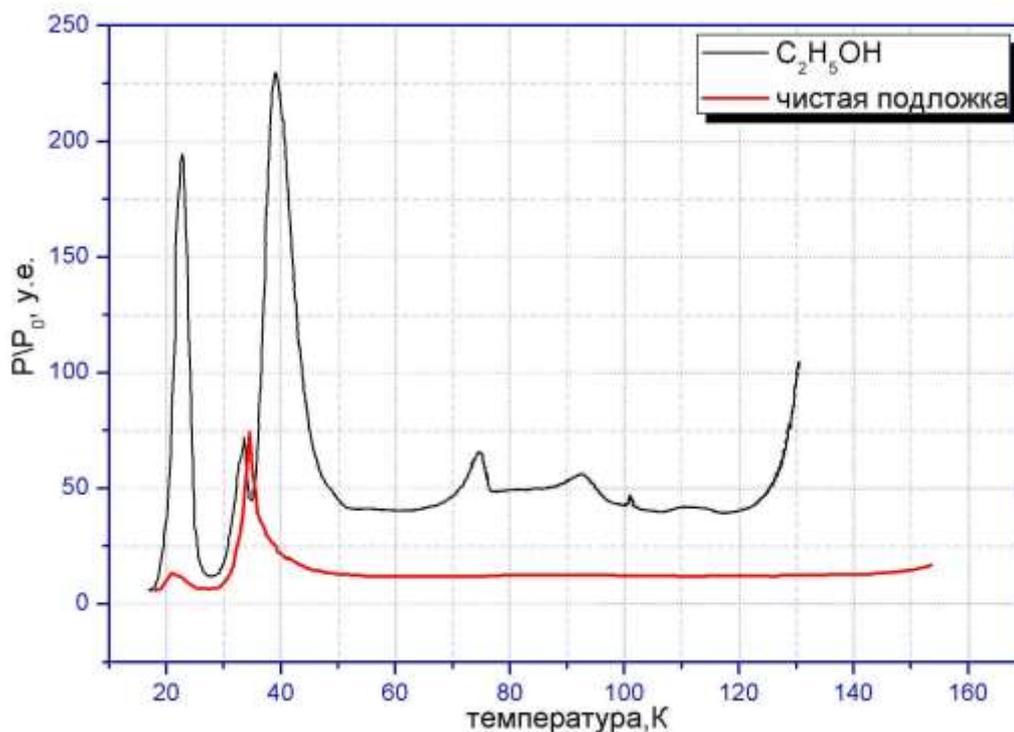


Рисунок 1- Темо десорбционная кривая образца ASE толщиной $d=0,75$ мкм, образованная в интервале от 16 до 140 К, охлажденного до $T=16$ К и отогретого со скоростью $V_{\text{анн.}} \approx 0.03$ К/с.

Интервал 16 К до 80 К, характеризуется наличием четырех ярко выраженных десорбционных максимумов и одного слабого увеличения давления. Первые два максимума при $T=24$ К и $T=34$ К соответствуют десорбции поверхностных поли – и монослоев азота. Как уже отмечалось, эти пики имеют место всегда, включая опыты с чистой подложкой. Третий резкий пик с максимумом при $T=39$ К соответствует процессу десорбции азота через возникающие поры в результате перехода от высокоплотного аморфного состояния к низкоплотному. При этом процесс десорбции достигает максимума в самом начале этого перехода, что говорит о существенно неустойчивом равновесии между молекулами азота и hda-матрицей при этих температурах.

В диапазоне температур 60-80 К рассматриваемая кривая имеет небольшой максимум, который мог бы быть воспринят как погрешность измерений, если бы не его регулярное проявление. Видимо, в ASE при этих температурах происходят некие изменения, которые, вместе с тем, не влияют, сколь ни будь серьезно, на степень пористости. При этом нам известно, что ИК-измерения при фиксированной частоте обнаруживают при этих температурах характерные и значительные изменения.

Ярко выраженный максимум в области температур $T \approx 140$ К очевидно связан как уже было сказано выше со структурным переходом между α и β модификациями моноклинного кристалла.

На рисунке 2. представлены данные полученные в ходе отогрева пленки твердого этанола, сконденсированного при 16К.

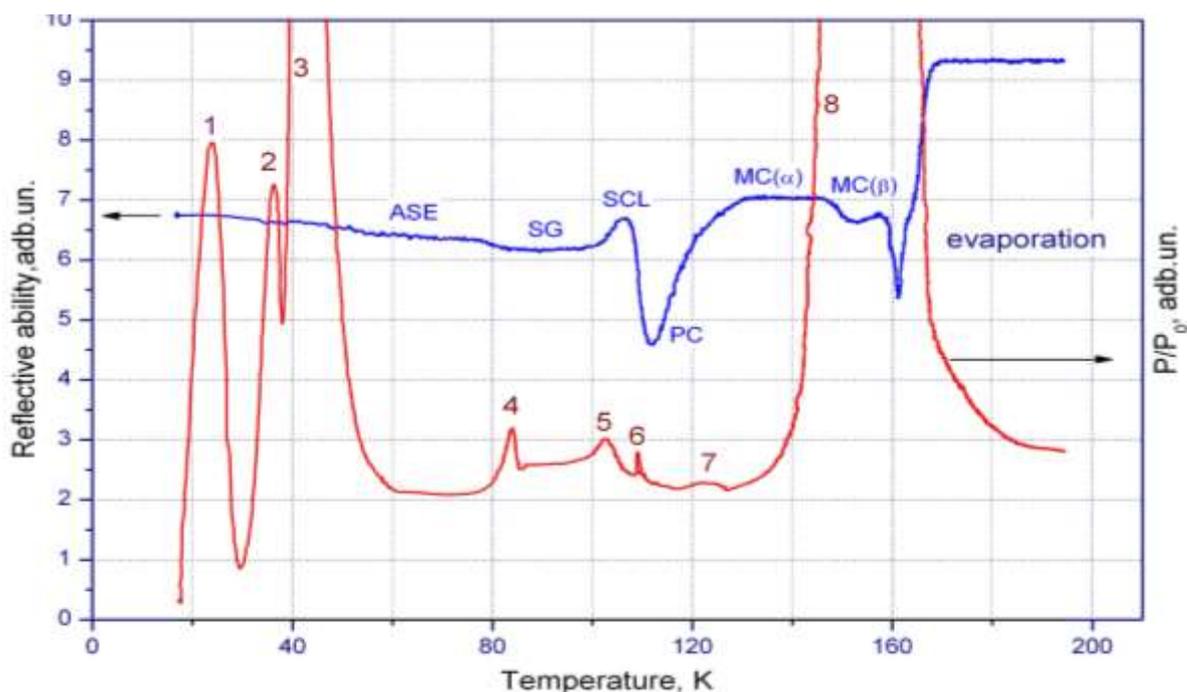


Рисунок 2 - Отогрев пленки твердого этанола толщиной $d=0,75$ мкм, образованной при температуре конденсации $T=16$ К. Левая шкала, в нижней части – кривая термодесорбции. Правая шкала, в верхней части – вариации сигнала ИК-спектрометра на фиксированной частоте 3105 см $^{-1}$.

Прежде необходимо прояснить ситуацию с десорбционными кривыми, в частности, с происхождением первых двух низкотемпературных пиков. Проведенные нами специальные исследования (рис. 1-2) показали, что они существуют вне зависимости от того, имеется ли на подложке пленка твердого этанола, или подложка чистая. Мы склонны согласиться с мнением, изложенным в [21], что эти два пика отражают процесс десорбции азота с поверхности криостата и, частично, с поверхности льда. Первый пик ($T_{max} \approx 23$ К) соответствует десорбции полислоев азота, а второй ($T_{max} \approx 33$ К) связан с десорбцией монослоя азота. Достаточно резкое разделение этих пиков говорит о детерминированности энергий активации десорбции монослоя и полислоев азота.

Третий десорбционный пик с максимумом при температуре $T_{max} \approx 39$ К есть результат освобождения образца от азота. Мы считаем, что этот процесс нельзя в полной мере характеризовать как десорбцию (хотя в дальнейшем мы будем этим термином пользоваться). Скорее всего, молекулы азота были захвачены слоями твердого этанола в процессе роста пленки. Т.е., в нашем случае молекулы азота остаточных газов иммобилизованы в криоматрице этанола. Причем, данная система является существенно метастабильной, т.к. максимум десорбции соответствует самому началу низкотемпературных превращений в ASE.

Большой пик в районе 137 К соответствует, по всей видимости структурному переходу между α и β модификациями моноклинного кристалла. Причина этого пика возможно кроется в том что, при столь близких температурах к сублимации, при переходе часть молекул в результате флуктуаций приобретают энергию достаточную для перехода в свободное состояние. Причем возможность такого процесса во время структурного перехода оказывается гораздо выше, чем при простом существовании одной фазы.

ВЫВОДЫ

Проведенные нами одновременные ИК-спектрометрические и термодесорбционные измерения термостимулированных процессов в ASW, а также их сравнение с данными P. Jenniskens & all. Позволяют сделать следующие заключения.

1. Интервал температур от 16 К до 77 К является областью существования аморфного твердого этанола ASE. В абсолютном большинстве проведенных нами экспериментов наблюдаются особенности характерные для этого состояния аморфного вещества в ИК-спектрах и кривых отогрева. Переход аморфного твердого этанола (ASE) в структурное стекло или просто стекло (SG) по всей видимости идет во всем интервале температур и завершается в интервале температур от 77 до 83 К. Этот процесс является динамическим и характеризуется свойственным ему временем релаксации. В ходе же отогрева пленки, термостимуляция представляет из себя как бы соединение двух процессов, это термостимуляция перехода, т.е. сообщения системе все большей энергии, и релаксационный процесс перехода вне зависимости от поступающей энергии. Пик же приходящийся на 25К, из анализа термодесорбционных кривых, которые позволяют предположить, наличие структур разной плотности упаковки, как это наблюдается у воды. Следует отметить, что этот пик появляется не во всех экспериментах, что опять же характерно для структур, упомянутых нами.

2. Подтверждены данные других исследователей относительно температурных границ существования различных фаз твердого этанола.

Литература

1. P. Jenniskens, D. Blake, Science, v. **265**, 5, 753 (1994).
2. P. Jenniskens, D. Blake, The Astrophysical Journal, v. **473**, 1104 (1996).
3. P. Jenniskens, S.F. Banham, D.F. Blake, M.R.S. McCoustra, J. Chem. Phys. **107** (4), 1232 (1997).
4. V.F. Petrenko and R.W. Whitworth, Physics of Ice (Oxford University Press, New York, 1999).
5. P.J. Debenedetti, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 1669 (2003).
6. E.F. Burton and W.F. Oliver, Nature (London) **135**, 505 (1935).
7. Rice S.A., Sceats A.G. J. Chem. Phys. **69**, 3468 (1978).
8. A.H. Narten, C.G. Venkatesh, S.A. Rice, J. Chem. Phys., **64**, 1106 (1976).
9. Ph. Parent, C. Laffon, C. Mangeney, F. Bournel, M. Tronc, J. Chem. Phys., **117**, 10842 (2002).
10. C.A. Angell, Science, **267**, 3, 1924 (1995).
11. P.J. Debenedetti, Nature, **392**, 127 (1998).
12. G.P. Johari, A. Hallbrucker, E. Mayer, Science, 273, 90 (1996)
13. B. Guillot, Y. Gussani. J., Chem. Phys. **120**, 4366 (2004).
14. C. A. Tulk, C. J. Benmore, J. Urquidi, D. D. Klug, J. Neufeind, B. Tomberli, P. A. Egelstaff, Science, **297**, 1320 (2002).
15. A. Hallbrucker, E. Mayer, G.P. Johari, J. Phys. Chem., **93**, 4986 (1989).
16. C. A. Tulk, D. D. Klug, R. Brandenhorst, P. Sharp, J.A. Ripmeester, J. Chem. Phys., 109, 8478 (1998).
17. A. Hallbrucker, E. Mayer, G.P. Johari, Phylos. Mag. B 60, 179 (1989).
18. C.A. Angell, Science, v. **267**, 3, 1924 (1995).
19. Y.Yue and C. Angell, Nature, **427**, 717, (2004).
20. G.P. Johari, J. Chem. Phys. **119**, 2935 (2003).
21. N. J. Sack, R. A. Baragiola, Phys. Rev. B, 48, 9973 (1993).

22. Drobyshv A.S., Prokhodtseva T.A., J. of Low Temp. Phys., **119**, 431, (2000).
23. A.S.Drobyshv, N.V.Atapina, D.N.Garipoglyi, S. L.Maksimov and E.A.Samyshkin, Low Temp. Phys. **19** (5), 404 (1993).
24. A.S.Drobyshv, D.N.Garipoglyi, S. L.Maksimov and E.A.Samyshkin, Low Temp. Phys. **20** (6), 475 (1994).
25. N.J. Sack, R.A. Baragiola, Phys. Rev. B, Condensed Matter, 48, 9973 (1993).
26. A. Kouchi, J. Cryst. Growth, 99, 1220 (1990).
27. G.A. Kimmel, K.P.Stevenson, Z. Dohnalek, R.S. Smith, B.D. Kay, J. Chem. Phys. **114**, 5295 (2001).
28. Drobyshv A., Aldijarov A., Zhumagaliuly D., Kurnosov V, Tokmoldin N. Thermostimulated transitions in cryodeposited water ices, Low Temp. Phys (to by publ.)
29. G.A. Kimmel, Z. Dohnalek, K.P.Stevenson, R.S. Smith, B.D. Kay, J. Chem. Phys. **114**, 5284 (2001).
30. R.S. Smith, B.D. Kay, Nature, **398**, 788 (1999).
31. R.J. Speedy, P.J. Debenedetti, R.S. Smith, C.Huang and B.D. Kay, Chem. Phys., **105**, 240 (1996).