

Коршиков Е., Дробышев А.,
Алдияров А., Курносов В.,
Стржемечный Ю., Наумов А.,
Кимбалл Дж., Доан Х.

**Энергетические спектры
криоконденсационного
излучения закиси азота
и этанола**

Korshikov Ye., Drobyshev A.,
Aldiyarov A., Kurnosov V.,
Strzhemchny Yu., Naumov A.,
Kimball J., Doan H.

**Spectra energy in
cryocondensate emission
nitrogen oxide and ethanol**

Коршиков Е., Дробышев А.,
Алдияров А., Курносов В.,
Стржемечный Ю., Наумов А.,
Кимбалл Дж., Доан Х.

**Азот тотығы және этанолдың
криоконденсациялық
сәулеленулерінің
энергетикалық спектрлері**

Вданной работе представлены экспериментальные результаты, полученные в продолжении исследования явления криоконденсационного излучения. На базе Техасского христианского университета проведены и получены энергетические характеристики криоконденсационного излучения возникающего при конденсации закиси азота и этанола. Основные параметры проведения измерений были следующими: температура конденсации $T = 10$ К при начальном вакууме в камере $P = 10^{-6}$ Torr. В качестве исследуемых веществ нами использовались закись азота (чистота 99,99%) и этанол (чистота 99,99%).

Ключевые слова: Вакуум, закись азота, этанол, криоконденсационное излучение, криоконденсат, Кельвин, подложка.

This paper presents the experimental results obtained in the continuation of the study phenomenon cryocondensate emission. Based on the Texas Christian University held and received power characteristics cryocondensate emission arising during the condensation of nitrous oxide and ethanol. Main measurement parameters are as follows: condensation temperature $T = 10$ K at an initial vacuum chamber $P = 10^{-6}$ Torr. As test substances, we used nitrous oxide (purity: 99.99%) and ethanol (purity: 99.99%).

Key words: Vacuum, nitrous oxide, ethanol, cryocondensate emission, cryocondensate, Kelvin, substrate.

Бұл жұмыста криоконденсациялық сәулелену құбылысын әрі қарай зерттеулерде алынған тәжірибелік нәтижелер келтірілген. Азот тотығы және этанолды конденсациялау барысында пайда болатын криоконденсациялық сәулеленулердің энергетикалық сипаттамалары Техас христиандық университетінде зерттеліп алынды. Өлшеу барысындағы негізгі параметрлер келесі түрде болды: конденсация температурасы 10 К, камерадағы бастапқы қысым $P = 10^{-6}$ Torr болды. Зерттелетін заттар ретінде азот тотығы (тазалығы 99,99%) және этанол (тазалығы 99,99%) пайдаланылды.

Түйін сөздер: Вакуум, азот тотығы, этанол, криоконденсациялық сәулелену, криоконденсат, Кельвин, төсеніш.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ КРИОКОН- ДЕНСАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЗАКИСИ АЗОТА И ЭТАНОЛА

Введение

Криокристаллы во многом своем разнообразии представляют собой универсальные модельные объекты для проведения современных исследований. Несмотря на то что история получения низких температур имеет этап протяженностью более века, современные исследования находят новые и в основе своей уникальные, до сих пор не изученные до конца особенности.

Исследования процессов взаимодействия газов с твердыми поверхностями при низких температурах обнаружили, что классический фазовый переход первого рода газ-твердое тело зачастую сопровождается явлениями, не имеющими прямого отношения к процессу криоосаждения, но непосредственно связанными с его осуществлением. Одним из первых сообщений о необычном сопровождении процессов криоконденсации ряда газов, сообщил К. Kutzner еще в 1972 году [1]. Было обнаружено и исследовано явление спонтанной поляризации ряда дипольных молекул (CO , NO , N_2O , SO_2 , NH_3 и H_2O), возникающее при криоосаждении на медной подложке при температуре ниже 100 К и давлении газовой фазы менее 10^{-4} Торр. Удивительно, что эти исследования не были продолжены, и только в 2009 году была опубликована статья [2], которую можно считать новым стартом в изучении процессов спонтанного дипольного упорядочения молекул в растущих пленках криоконденсатов, в частности, закиси азота. Дальнейшие исследования группы D. Field [3-6] привели по сути к открытию нового класса веществ-спонтэлектриков.

Еще одним важным для рассматриваемой проблемы направлением исследований последних лет явилось теоретическое и экспериментальное доказательство наличия изоморфных состояний молекулы N_2O [7-9]. Эти формы молекулы закиси азота обладают различными характеристиками валентных связей, электронной конфигурацией внешних оболочек и, как следствие, различными по величине дипольными моментами. Этот факт является не только следствием взаимодействия молекулы закиси азота с поверхностью [7, 8], но и носит более общий характер [9, 10]. Проведенные в [10] расчеты показали, что кроме основного линейного N-N-O состояния молекулы

существуют также еще два локальных энергетических минимума – относительно стабильный циклический изомер с энергией относительно основного состояния 2,81 eV, и неустойчивый линейный N-O-N изомер с энергией 4,80 eV.

Также в ходе изучения влияния тонких пленок криовакуумных конденсатов газов на оптические свойства охлаждаемых поверхностей был обнаружен интересный эффект [11]. Выяснилось, что конденсация закиси азота при температурах ниже 120 К сопровождается излучением света в видимом диапазоне спектра. Было определено, что наблюдаемое излучение представляет собой отдельные вспышки света длительностью порядка 10^{-5} секунды [12-13]. Именно этот факт стал причиной того, что на тот период удалось провести только качественные измерения энергетического спектра излучения [14]. Появившиеся в последние годы новые экспериментальные и информационные возможности позволили приступить к изучению этого явления на более высоком уровне.

Эксперимент и методика измерений

Экспериментальные исследования проводились на базе Техасского Христианского Университета факультета физики и астрономии. Методика проведения экспериментов описывалась

ранее [14]. По аналогии проводимых измерений была собрана экспериментальная установка для исследования спектральных характеристик криоконденсационного излучения. На рисунке 1 показана схема основных узлов экспериментальной установки.

На схеме экспериментальной установке показана высоковакуумная камера рабочее давление в которой $P=10^{-6}$ Торр достигалось путем непрерывной откачки диффузионным насосом поддерживаемой с помощью роторного механического насоса. Давление в вакуумной камере, также, как в системе подготовки и натекания измерялись с помощью KJLC 615 контроллера с диапазоном измерения 10^1-10^{-3} Торр и ионизационно ламповым контроллером MKS Type 290 с диапазоном измерения $10^{-4}-10^{-9}$ Торр.

Подложка закреплена на второй ступени криостата, работающего на замкнутом цикле гелия (He) системы Advanced research system, Inc. Температура подложки контролировалась кремниевым диодным датчиком с температурным контроллером. Система управления температуры (331 Temperature controller) позволяет проводить измерения в диапазоне $T=10-300$ К и поддерживать постоянное значение в пределах 0,5 К. Материал подложки медь, покрытая тонкой золотой пленкой.

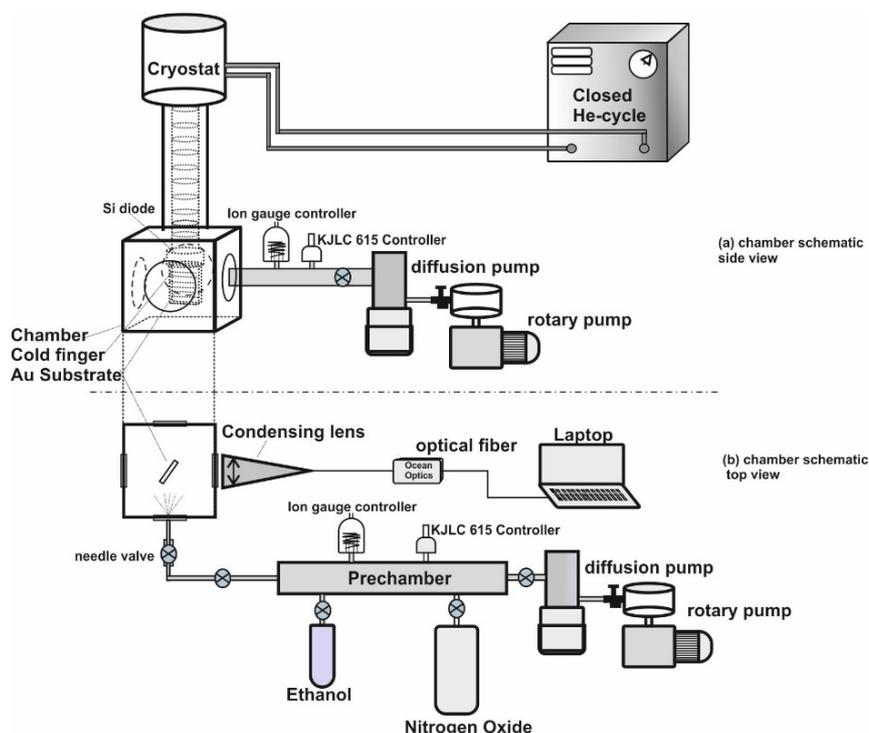


Рисунок 1 – Схема основных узлов экспериментальной установки

По достижению заданной температуры на подложке, вакуумная камера переключается от откачивающих насосов и в систему с помощью игольчатого натекавателя напускается исследуемый газ. Возникающее в процессе конденсации излучение с помощью собирающей линзы фокусируется на вход оптоволоконна и направляется в монохроматор OceanOpticsUSB 4000, совмещенный с компьютером. Учитывая, что время единичной вспышки составляет величину менее 10^{-5} секунды, процесс формирования базы данных излучения происходил в накопительном режиме работы монохроматора. Характерное время экспозиции равнялось 60 секунд. Давление конденсации как закиси азота, так и этанола, составляло $P=10^{-2}$ Торр.

Экспериментальные результаты

Ранее [14] нами были проведены исследования динамических характеристик криоизлучения закиси азота и этанола, однако используемая в то время аппаратура не позволяла провести детальные исследования вспышек. На рисунке 2 представлены результаты измерения

спектра криоконденсационного излучения закиси азота в режиме накопления данных в течение 60 секунд. Начальная температура поверхности конденсации составляла $T=10$ К, давление газа $P=10^{-2}$ Торр. При анализе данных учтем тот экспериментальный факт, что дискретность каналов накопления монохроматора OceanOpticsUSB 4000 составляет 4,05 нм. Таким образом наличие полезных сигналов в диапазоне длин волн $\pm 4,05$ нм можно с достаточной уверенностью воспринимать как сплошной спектр криоконденсационного излучения.

Как видно из рисунка 2, имеется несколько энергетических диапазонов, в которых интенсивность излучения имеет экстремальные значения. В первую очередь выделяются три узких пика с максимумами на 516,8 нм, 805 нм и 866 нм. Кроме того, можно выделить широкую полосу со слабой амплитудой в интервале от 350 до 450 нанометров. Далее можно отметить серию широких полос с небольшой амплитудой с максимумами приблизительно на 562 нм, 690 нм и 726 нм. На границе ИК-диапазона расположен незначительный пик с максимумом при 1023 нм.

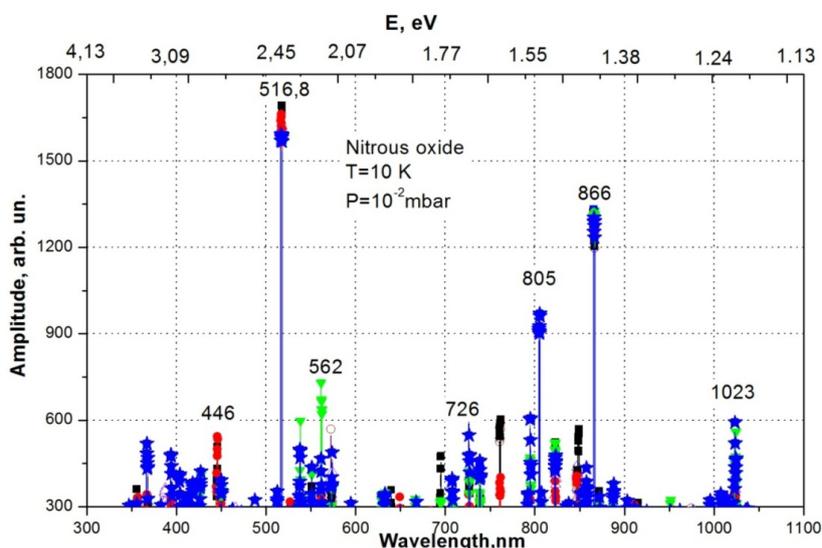


Рисунок 2 – Спектр криоизлучения закиси азота, полученный в режиме накопления. Температура и давление конденсации равны соответственно $T=10$ К и $P=10^{-2}$ Торр, время экспозиции равно 60 секундам

На рисунке 3 приведен спектр криоконденсационного излучения этанола. Отмечаются пять резких и узких пиков с максимумами излучения на 387, 392, 822, 995 и 1019 нанометров. При этом нужно отметить, что два пика на

387и 392 нанометров являются точно отдельными, близлежащими пиками. Кроме того, имеется несколько пиков со значительно меньшими амплитудами с максимумами на 451, 573, 690, 900 и 921 нанометров.

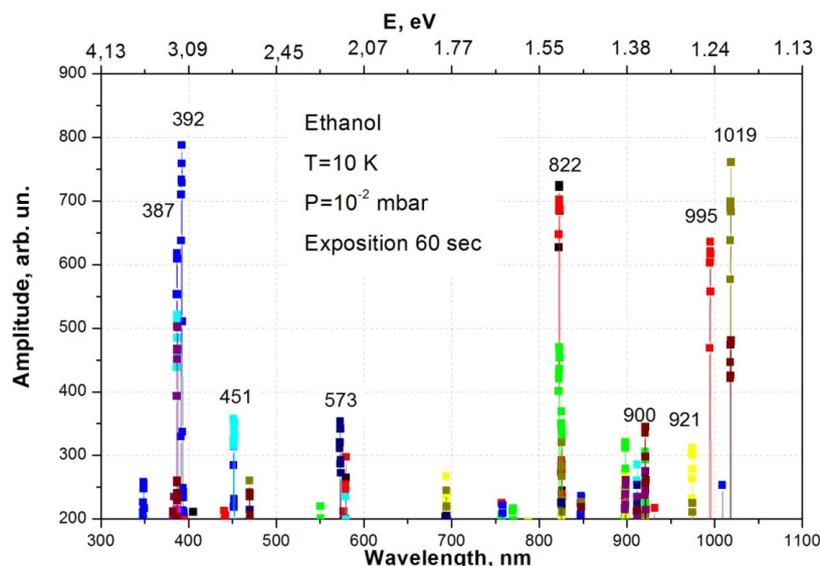


Рисунок 3 – Спектр криоизлучения этанола, полученный в режиме накопления

Обсуждение и выводы

Интерпретация предлагаемых к обсуждению в данной статье результатов подразумевает существование конструктивной идеи относительно механизма криоконденсационного излучения, приемлемого для объяснения этого явления для совокупности криоизлучающих веществ, так как в настоящий момент у авторов не вызывает сомнений тот факт, что не только закись азота и этанол генерируют электромагнитное излучение в процессе криоконденсации при низких температурах.

Одна из рассматриваемых моделей имеет в своей основе результаты квантово-химических расчетов геометрии и энергии на поверхности потенциальной энергии основного электронного состояния молекулы закиси азота [9, 10]. Согласно этим расчетам молекула закиси азота может иметь три изомерных состояния – линейная несимметричная молекула N-N-O с глобальным минимумом энергии; циклический изомер с локальным минимумом с энергией 2,81 эВ относительно глобального минимума; линейная симметричная молекула N-O-N с энергией состояния 4,80 эВ относительно глобального минимума и 1,99 эВ относительно циклического изомера. Ранее [14] эти результаты использовались нами для объяснения криоизлучения закиси азота с предположением о том, что существующие в газовой фазе циклические изомеры молекул при конденсации переходят в основное состояние с выделением избыточной энергии в виде излучения света.

Также интересной представляется возможная модель излучения, учитывающая процесс спонтанной поляризации-деполяризации дипольных молекул, наблюдаемый в ходе конденсации на холодной подложке [1-6]. Как было обнаружено в этих работах, процесс конденсации ряда газов, включая закись азота, сопровождается образованием и возрастанием по мере роста пленки электрического потенциала между подложкой и поверхностью раздела твердая фаза-газ. Можно предположить, что в пределах некоей ограниченной области возможен самооглащенный или термостимулированный переход от поляризованного к разупорядоченному состоянию, как это описано в [1]. Такой процесс, на наш взгляд, также может явиться энергетическим источником криоконденсационного излучения.

Таким образом, в рамках данной статьи мы рассматриваем две модели криоизлучения. Первая модель связана с существованием у закиси азота трех изомерных состояний [9, 10] и возможностью излучательной трансформации между ними. Ясно, что данная модель применима только для закиси азота. Сравнивая данные для N_2O , приведенные на рисунке 4 с данными [9, 10] можно предположить, что максимум излучения на длине волны 516,8 нм (2,5 эВ) близок энергии 2,81 эВ, соответствующей переходу циклического изомера в основное состояние молекулы закиси азота.

С другой стороны, модель, несущая в себе идею «поляризация-деполяризация», мо-

жет быть применима как для этанола, так и для закиси азота. Относительная схожесть энергетических спектров, приведенных на рисунках 4 и 5, также может быть подтверждением сходства механизмов излучения, наблюдаемого при криокоденсации этих газов. Тот факт, что

наблюдаемые максимумы энергий излучения распределены в широком диапазоне спектра, может быть объяснен различием размеров излучающих кристаллитов, в которых происходят процессы поляризации-деполяризации дипольных молекул.

Литература

- 1 Kutzner K. Spontaneous polarization of condensing carbon monoxide and other gases with an electrical dipole moment // *Thin Solid Films*. – 1972. – Vol. 14. – P. 49-61.
- 2 Balog R., Cicman P., Jones N.C., Field D. Spontaneous Dipole Alignment in Films of N₂O // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 102. – P. 073003.
- 3 Field D., Plekan O., Cassidy A. et al. Spontaneous electric fields in solid films: spontelectrics // *Intern. Rev. Phys. Chem.* – 2013. – Vol. 32. – P. 345-392.
- 4 Cassidy A., Plekan O., Balog R. et al. Spontaneous electric fields in films of CF₃Cl, CF₂Cl₂ and CFCI₃ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – P. 108-113.
- 5 Cassidy A., Plekan O., Balog R. et al. Electric Field Structures in Thin Films: Formation and Properties // *J. Phys. Chem. A*. – 2014. – Vol. 118(33). – P. 6615-6621.
- 6 Cassidy A., Plekan O., Dunger J. et al. Investigations into the nature of spontelectrics: nitrous oxide diluted in xenon // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16(43). – P. 23843-23853.
- 7 Ceballos G., Wende H., Baberschke K., Arvanitis D. Molecular geometry modifications upon adsorption for N₂O: N and O K-edge NEXAFS // *Surface Science*. – 2001. – Vol. 482-485. – P. 15-20.
- 8 Franke K.J., Fernandez-Torrente I., Pascual J.I., Lorente N. Adsorption of N₂O on Cu(100): a combined scanning tunneling microscopy and density functional theory study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 10. – P. 1640-1647.
- 9 Trogler W.C. Physical properties and mechanisms of formation of nitrous oxide // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 187. – P. 303-327.
- 10 Wang F., Harcourt R. D. Electronic Structure Study of the N₂O Isomers Using Post-Hartree-Fock and Density Functional Theory Calculations // *J. Phys. Chem.* – 2000. – Vol. 104. – P. 1304-1310.
- 11 Garypogly D., Drobyshev A. On some characteristic features of nitrogen monoxide cryocondensation // *Fiz. Nizk. Temp.* – 1990. – Vol. 16. – P. 936-938.
- 12 Drobyshev A.S., Samyshkin E.A. A setup for studying radiation emitted during gas deposition on a cold substrate // *Instrum. Exp. Techn.* – 1997. – Vol. 40. – P. 135-137.
- 13 Drobyshev A., Aldiyarov A. et al. Structural-phase transitions in solid nitrous oxide // *Low. Temp. Phys.* – 2012. – Vol. 38. – P. 1058.
- 14 Drobyshev A., Aldiyarov A., Korshikov E., Strzhemechny Yu. Dynamic characteristics of light emission accompanying cryocondensation of nitrous oxide and ethanol // *Low. Temp. Phys.* – 2015. – Vol. 41. – P. 547.

References

- 1 K. Kutzner, *Thin Solid Films*, 14, 49 (1972).
- 2 R. Balog, P. Cicman, N. C. Jones, D. Field, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 073003 (2009).
- 3 D. Field, O. Plekan, A. Cassidy et al, *Intern. Rev. Phys. Chem.*, 32, 345 (2013).
- 4 A. Cassidy, O. Plekan, R. Balog et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 108 (2013).
- 5 A. Cassidy, O. Plekan, R. Balog et al, *J. Phys. Chem. A*, 118(33), 6615 (2014).
- 6 A. Cassidy, O. Plekan, J. Dunger et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(43), 23843 (2014).
- 7 G. Ceballos, H. Wende, K. Baberschke, D. Arvanitis, *Surface Science*, 482-485, 15 (2001).
- 8 K.J. Franke, I. Fernandez-Torrente, J.I. Pascual, N. Lorente, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1640 (2008).
- 9 W.C. Trogler, *Coord. Chem. Rev.*, 187, 303 (1999)
- 10 F. Wang, R. D. Harcourt, *J. Phys. Chem.*, 104, 1304 (2000).
- 11 D. Garypogly, A. Drobyshev, *Fiz. Nizk. Temp.*, 16, 936 (1990).
- 12 A.S. Drobyshev, E.A. Samyshkin, *Instrum. Exp. Techn.*, 40, 135 (1997).
- 13 A. Drobyshev, A. Aldiyarov et al, *Low. Temp. Phys.*, 38, 1058 (2012).
- 14 A. Drobyshev, A. Aldiyarov, E. Korshikov, Yu. Strzhemechny, *Low. Temp. Phys.*, 41, 547 (2015).