

**Шинбаева А.К. \*, Алдияров А.У., Дробышев А.С., Нурмуқан А.Е.**

НИИ экспериментальной и теоретической физики,  
Казахский национальный университет имени аль-Фараби,  
Казахстан, г. Алматы, \*e-mail: shinbayeva\_a@hotmail.com

### **ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКЛОПЕРЕХОДА ФРЕОНА CF<sub>3</sub>-CFH<sub>2</sub>**

Проведены ИК-спектрометрические исследования структурно-фазовых превращений в криоконденсированных пленках Фреона 134а. Исследования проведены в интервале температур 16-100 К. Обнаружено, что криопленки фреона 134а, образованные при T = 16К, при нагреве в интервале температур от 70 до 90 К испытывают многократные структурные трансформации различной природы. Делается вывод, что при температуре T<sub>g</sub> = 72 К имеет место переход стеклообразного состояния в сверхпереохлажденную жидкость (G-SCL). При температуре около T = 78 К начинается кристаллизация SCL в состояние ориентационно разупорядоченного пластического кристалла. При температуре T<sub>trans</sub> = 80 К осуществляется второй квази-стеклопереход из состояния ориентационного стекла в пластический кристалл с упорядоченной вращательной подсистемой. В интервале температур 83-85 К реализуется фазовый переход пластический кристалл- моноклинный кристалл.

**Ключевые слова:** фреон, стеклопереход, ИК-спектр.

Shinbayeva A.K. \*, Aldiyarov A.U., Drobyshev A.S., Nurmukan A.E.

Institute of Experimental and Theoretical Physics,  
Al-Farabi Kazakh National University,  
Kazakhstan, Almaty, \*e-mail:shinbayeva\_a@hotmail.com

### **IR spectrometric studies of glass transition of freon CF<sub>3</sub>-CFH<sub>2</sub>**

IR spectroscopic studies of structural-phase transformations in cryocondensed Freon films 134a were carried out. The investigations were carried out in the temperature range 16-100 K. Was discovered, that freon cryofilms 134a, formed at T = 16K, under heating in the temperature range from 70 to 90 K undergo multiple structural transformations of various nature. It is concluded that at a temperature of T<sub>g</sub> = 72 K, a transition of the glassy state to a supercooled liquid (G-SCL) takes place. At a temperature near T = 78 K, crystallization of SCL into the state of an orientationally disordered plastic crystal begins. At a temperature T<sub>trans</sub> = 80 K, a second quasi-glass transition occurs from the state of the orientation glass to a plastic crystal with an ordered rotational subsystem. In the temperature range 83-85 K, a plastic crystal-monoclinic crystal phase transition is realized.

**Key words:** freon, glass transition, IR spectra.

Шынбаева А.К., \* Алдияров Ә.У., Дробышев А.С., Нұрмұқан Ә.Е.

Эксперименттік және теориялық физика ҒЗИ,  
әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,  
Қазақстан, Алматы қ., \*e-mail:shinbayeva\_a@hotmail.com

### **CF<sub>3</sub>-CFH<sub>2</sub> фреонның шыныауысуын ИҚ-спектретрлік зерттеулер**

134а фреонның криоконденсирленген үлдірлеріндегі құрылымдық-фазалық түрленулерді ИҚ-спектретрлік зерттеулері жүргізілді. Зерттеулер 16-100 К температура аралығында орындалды. T = 16К температура кезінде түзілген 134а фреон криоүлдірлері 70 пен 90 К дейінгі

аралықта қыздырған кезде әр түрлі табиғаттағы көптеген құрылымдық түрленуге ұшырайтындығы анықталды.  $T_g = 72$  К температура кезінде шыны тәрізді күйдің асқын суытылған сұйықтық күйіне (G-SCL) өтетіндігі туралы қорытынды жасалынады. Шамамен  $T = 78$  К температура кезінде SCL бағдарлық реттелмеген пластикалық кристалл күйіне кристалдануы басталады.  $T_{trans} = 80$  К температурада бағдарланған шыны күйінен айналмалы қосалқы жүйесі реттелген пластикалық күйге екінші квази-шыныауысу жүзеге асырылады. 83–85 К температура аралығында пластикалық кристалл–монклинді кристалл фазалық ауысу жүреді.

**Түйін сөздер:** фреон, шыныауысу, ИК-спектр.

## Введение

Метод криовакуумной конденсации образцов при низких и сверхнизких температурах является одним из эффективных путей получения криоконденсатов в различных контролируемых структурно-фазовых состояниях. Так, метод физической газофазной конденсации (physical vapor deposition, PVD [1]) широко используется для исследования свойств материи при низких и сверхнизких температурах, таких как плотность [2], поляризуемость [3, 4], оптические характеристики [5, 6], а также при решении широкого круга задач астрофизических и астрохимических исследований [7–9]. Важным является также и то, что образованные пленки криовакуумных конденсатов ряда веществ обладают рядом уникальных свойств, получение которых невозможно путем замораживания из жидкой фазы, даже если скорость замораживания будет достаточно высокой. В частности, речь идет о стеклообразующих материалах, ряд свойств которых кардинально зависит от температуры криодепозиции, а точнее, от степени ее удаленности от температуры стеклоперехода  $T_g$ .

Особое внимание в последние 5–10 лет привлекает поведение тонких пленок криоконденсатов простейших органических молекул, таких как метан [10], этанол [11], Фреоны различного состава [12] и другие. Понимая важное практическое и экологическое значение изучения свойств такого рода веществ, вместе с тем в данной статье хотелось бы акцентировать свое внимание на фундаментальных вопросах образования криопленок и формирования их свойств. В частности, речь идет о причинах, следствием которых является образование стеклоподобных состояний криодепозитов органических молекул с различной степенью стабильности. При этом те из стеклоподобных веществ, релаксационные процессы в которых протекают в соответствии с законом Аррениуса, относятся к «строгим» стеклообразующим («strong» glass formers), в то время как те, чьи времена релаксации значительно превышают «стандартные» значения,

соответствующие закону Аррениуса, относят к «хрупким» («fragile» glass formers). В этом случае времена релаксации описываются известным уравнением Фогеля–Фулхера–Таммана.

Физико-химические параметры, которые в основном определяют свойства криовакуумных конденсатов, можно условно разделить на внешние и внутренние условия криоосаждения. К внешним относятся температура криоосаждения и скорость перемещения границы раздела газ-твердое тело, т.е. давление газовой фазы. Понятно, что температура подложки определяет степень подвижности молекул и ограничивает время для поиска минимальной энергетической позиции на поверхности образца [13]. При этом давление определяет время, по истечении которого молекулы, находящиеся на поверхности в адсорбционном слое, будут поглощены фронтом растущего монолитного образца [14] в своем текущем состоянии. Однако, при этом надо иметь в виду, что слишком большие пересыщения по давлению могут привести к разогреву собственно поверхности конденсации вследствие выделения теплоты конденсации и конечного значения теплопроводности слоя.

Что касается молекулярно-кинетических причин, способствующих образованию стабильных стекол, то в первую очередь нужно отметить внутримолекулярные степени свободы органических молекул, наличие которых увеличивает активационный барьер для перехода в более устойчивое низкоэнергетическое состояние в процессе криоосаждения. Кроме того, в соответствии с моделью S.L.L.M. Рамоса [15] важным обстоятельством, влияющим на образование стабильных органических стекол, является анизотропная молекулярная структура гласформеров. Т.е., наличие у молекулы дополнительных особенностей, например таких, как дипольный момент, также увеличит энергию активации и сместит температуру стеклоперехода в диапазон более высоких температур.

Указанные выше обстоятельства явились толчком для проведения нами комплексных исследований процессов термостимулированных

превращений в органических стеклообразующих средах при низких температурах. В качестве исследуемых веществ выбраны Фреоны 134 и 134а, отличающиеся структурой молекул [16, 17]. И если Фреон 134 ( $\text{CHF}_2\text{-CHF}_2$ ) представляет собой симметричный вариант молекулы, то его изомер Фреон 134а ( $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$ ) демонстрирует анизотропную молекулярную структуру. На данном этапе объектом наших исследований является Фреон 134а, а предлагаемые в статье данные демонстрируют результаты ИК-спектрометрических исследований криовакуумных конденсатов  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$ .

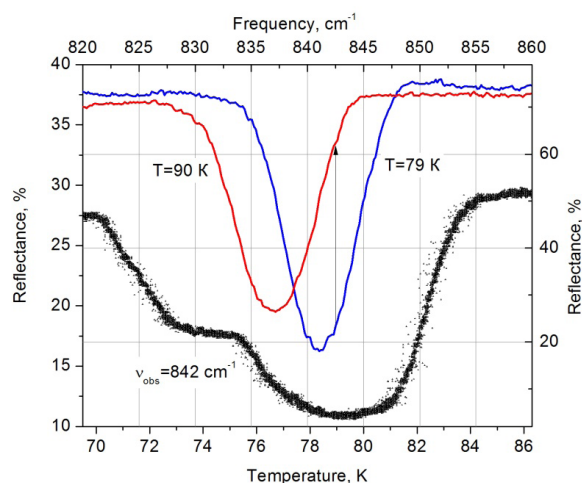
### Эксперимент и результаты

Предлагаемые в этой статье результаты являются продолжением наших ИК-спектрометрических исследований Фреона  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$  [18], в которых проводилось сравнение ИК-спектров  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$  в газовой фазе и в конденсированном состоянии при низких температурах, а также изучено влияние изменения температуры подложки на колебательные спектры тонкопленочных криоконденсированных образцов. На основании полученных ИК-спектрометрических данных в [18] делается предположение 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. Наиболее интенсивные трансформации колебательных спектров, связанные со структурными превращениями, наблюдаются в интервале температур 70-85 К. Более того, ряд дополнительных экспериментальных факторов позволил сделать предположение, что именно в этом диапазоне температур находится значение температуры стекловых переходов. В частности, одним из таких факторов является термодесорбционный эффект, при этом известно, что такого рода явление всегда сопровождало процесс перехода из стеклообразного состояния в состояние сверхпереохлажденной жидкости различных криоконденсатов, в частности воды и этанола [19, 20].

Возникает вопрос – в какой степени различные типы колебаний молекулы реагируют на структурные превращения в конденсированных пленках фреона 134а, и как эта информация может быть использована для определения параметров этих переходов. В этой связи нами проведены более детальные исследования колебательных спектров фреона 134а в окрестностях характеристических частот колебаний молеку-

лы, результаты которых приведены в данной статье. Объектами исследований являются тонкие пленки криовакуумных конденсатов фреона, 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 около  $d=2,5$  мкм. Одновременно измерялся коэффициент преломления конденсирующихся образцов. Колебательные спектры измерялись ИК-спектрометром ИКС 20 в интервале  $400\text{-}4200$   $\text{cm}^{-1}$ . Для непрерывного контроля положения полосы поглощения фиксировалось значение частоты наблюдения спектрометра на полуширине полосы поглощения и снималась соответствующая термограмма. Это дает текущую информацию об изменении положения полос поглощения колебательного спектра фреона 134а при термовариациях исследуемого образца. Детально экспериментальная установка и методика измерения описаны нами в более ранних публикациях [19, 20].

Ниже на рисунках 1-3 приведены термограммы изменения положения полос поглощения, а также конечные положения полос поглощения при достижении указанных температур отогрева.



**Рисунок 1** – Термограмма (нижняя кривая) на частоте наблюдения  $\nu_{\text{obs}}=842$   $\text{cm}^{-1}$  и соответствующее изменение положения полосы поглощения моды  $\nu_7$  молекулы фреона 134а при нагреве образца от 79 до 90 К.

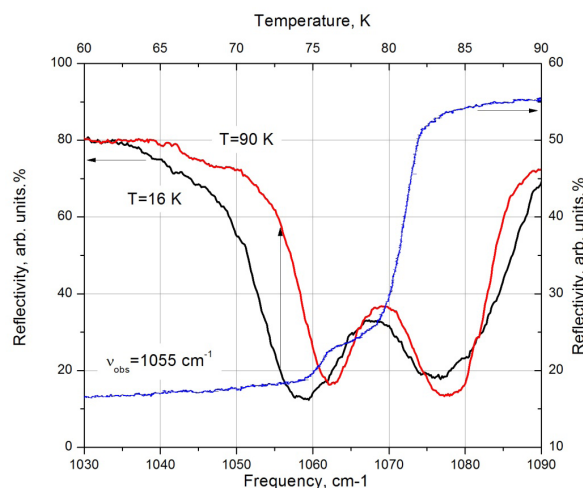
Так, на рисунке 1 приведены данные для колебательной моды  $\nu_7$  молекулы фреона 134а. Образец осаждался при температуре конденсации  $T=16$  К и далее отогревался до  $T=90$  К. На рисун-

ке показаны термограмма отогрева (нижняя кривая) на частоте наблюдения  $\nu_{\text{obs}}=842 \text{ см}^{-1}$ , а также полосы поглощения при температуре  $T=79 \text{ К}$  и  $T=90 \text{ К}$ . Стрелкой указано скачкообразное увеличение сигнала спектрометра, обусловленное «красным» смещением полосы поглощения при отогреве пленки от  $79 \text{ К}$  до  $90 \text{ К}$ . Приведенные полосы поглощения отражают именно последний этап трансформации, соответствующий, как мы предполагаем [18] (в соответствии с данными [21]), переходу из состояния пластического кристалла в состояние моноклинной кристаллической структуры. Анализируя при этом поведение термограммы во всем указанном интервале температур, можно утверждать, что образец претерпевает резкие превращения в интервале  $70\text{-}73 \text{ К}$ , которые соответствуют «синему» смещению полосы моды  $\nu_7$ . Далее имеется узкий температурный диапазон ( $73\text{-}75 \text{ К}$ ), в котором возможно существование некой метастабильной фазы твердого CF<sub>3</sub>-CFH<sub>2</sub>. Далее в интервале  $76\text{-}78 \text{ К}$  вновь наблюдаем резкое падение сигнала, что означает дальнейшее «синее» смещение полосы. Отсутствие изменений в диапазоне температур  $78\text{-}80 \text{ К}$  может указывать на существование в этом диапазоне квазистойчивой структурной модификации (пластический кристалл), который далее трансформируется в устойчивую фазу CF<sub>3</sub>-CFH<sub>2</sub>-моноклинный кристалл.

Аналогичные данные для моды  $\nu_6$  представлены на рисунке 2. Кривая, отмеченная как  $\nu_{\text{obs}}=1055 \text{ см}^{-1}$ , представляет собой термограмму на соответствующей частоте наблюдения, которая охватывает интервал изменения температуры от  $60$  до  $90 \text{ К}$ . Стрелкой отмечено общее изменение сигнала при изменении температуры от  $16$  до  $90 \text{ К}$ . Из анализа термограммы видно, что в интервале  $60\text{-}73 \text{ К}$  имеет место монотонное смещение полосы поглощения  $\nu_6$  в «синюю» область спектра с одновременным ее сужением. В интервале  $73\text{-}76 \text{ К}$  скорость смещения полосы увеличивается, далее при температурах от  $76$  до  $79 \text{ К}$  скорость изменения положения полосы вновь уменьшается, и при  $T=79 \text{ К}$  наблюдается резкое увеличение сигнала спектрометра, что соответствует, как мы уже указывали, переходу в моноклинную модификацию фреона 134а.

Можно отметить, что приведенные на рисунке 2 данные об особенностях поведения термограммы и соответствующим изменениям положения полосы  $\nu_6$  хорошо коррелируют с приведенными на рисунке 1 результатами. Это касается интервалов температур  $73\text{-}76 \text{ К}$ ,  $76\text{-}79 \text{ К}$  и, в особенности, температуры  $T=79\text{-}80 \text{ К}$  начала

скачкообразного перехода в моноклинную модификацию. Частичное несовпадение значений температур объясняется тем, что сравниваются различные типы колебаний молекулы CF<sub>3</sub>-CFH<sub>2</sub>, требующие различные энергии для активации соответствующих трансформаций.



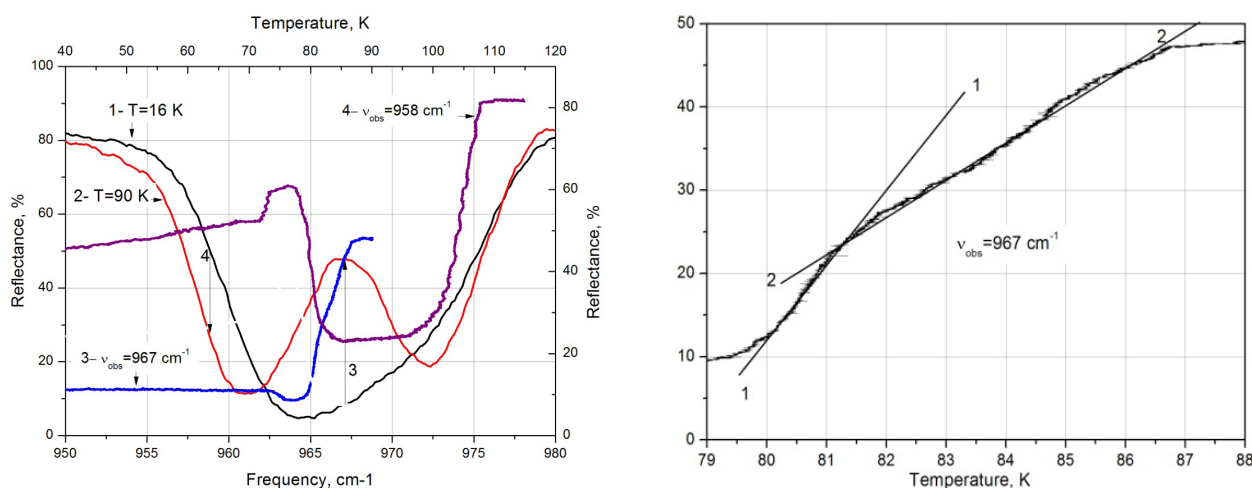
**Рисунок 2** – Термограмма на частоте наблюдения  $\nu_{\text{obs}}=1055 \text{ см}^{-1}$  и соответствующее изменение положения полосы поглощения моды  $\nu_6$  молекулы фреона 134а при нагреве образца от  $60$  до  $90 \text{ К}$ .

На рисунках 1 и 2 представлены полосы поглощения, относящиеся к группе A'-симметрии, для которой характерно изменение дипольного момента, параллельного плоскости симметрии [22]. В то же время на рисунке 3 приведены результаты, полученные для полосы поглощения моды  $\nu_{15}$ , тип колебаний которых относится к группе симметрии A'', для которой характерно перпендикулярное направление изменения вектора дипольного момента относительно плоскости симметрии. Можно предположить, что именно это обстоятельство является причиной сложного поведения данного типа колебаний в процессе термостимулирования. Ранее нами было обнаружено [18], что в результате нагрева образца полоса  $\nu_{15}$  не только меняет свое положение, но и претерпевает расщепление на две составляющие. Эти процессы наглядно демонстрируются рисунком 3.

На рисунке 3 кривые 1 и 2 представляют полосы поглощения моды  $\nu_{15}$  при температуре конденсации  $T=16 \text{ К}$  (1) и после нагрева до  $T=90 \text{ К}$  (2), кривые 3 и 4 являются термограммами на частотах наблюдения соответственно  $\nu_{\text{obs}}=967 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{obs}}=958 \text{ см}^{-1}$ . При этом термограмма 3 кон-

тролирует начало процесса расщепления полосы, а термограмма 4 «отвечает» за контроль положения этой полосы поглощения. Сопоставляя данные положения полосы  $\nu_{15}$  и термограмм 3 и 4 можно прийти к следующим заключениям. Повышение температуры пленки от  $T=16$  К до  $T=70$  К сопровождается постепенным смещением полосы  $\nu_{15}$  в диапазон более высоких частот («синее» смещение). При температуре в окрестностях  $T=71$  К это смещение приобретает резкий характер, о чем свидетельствует скачок вверх термограммы 4 и незначительное падение значений термограммы 3. дальнейшее повышение температуры от 73 до 77 К характеризуется относительно стабильным состоянием пленки. Начиная с  $T=78$  К наблюдается резкое смещение

полосы поглощения в «красную» область спектра (падение значений термограммы 4, стрелка 4 вниз) с одновременным началом расщепления полосы  $\nu_{15}$  (увеличение сигнала термограммы 3, стрелка 3 вверх). При температуре в окрестностях  $T=83$  К состояние пленки стабилизируется (горизонтальный участок термограммы 4), в то время как расщепление полосы продолжается вплоть до  $T=87$  К (горизонтальный участок термограммы 3). Представляется интересным также отметить, что термограмма 3 в процессе роста претерпевает излом при  $T=81$  К (вставка), что можно интерпретировать как изменение (замедление) динамики процесса расщепления полосы  $\nu_{15}$ . При температуре около 100 К образец начинает испаряться.



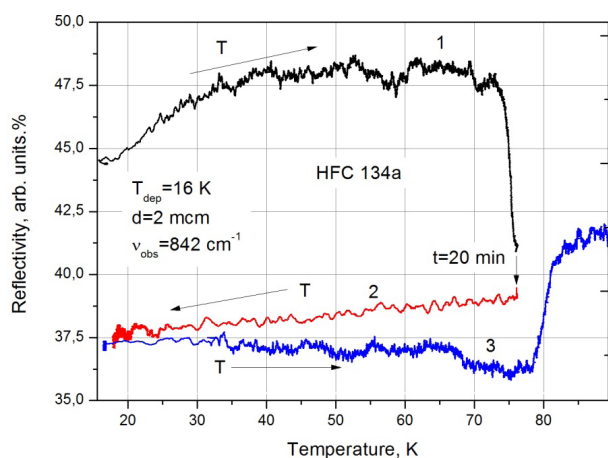
**Рисунок 3** – Термостимулированное изменение положения и характера поглощения моды  $\nu_{15}$  и термограммы на частотах наблюдения  $\nu_{\text{obs}}=967$   $\text{cm}^{-1}$  и  $\nu_{\text{obs}}=958$   $\text{cm}^{-1}$  при нагреве образца от 40 до 90 К.

Правая вставка – увеличенный фрагмент термограммы 3, демонстрирующий изменение скорости расщепления полосы поглощения  $\nu_{15}$ .

Указанное различие в поведении термограмм 3 и 4 рисунка 3 может свидетельствовать о том, что в интервале температур 78-85 К осуществляются изотермические релаксационные процессы, один из которых приводит к смещению положения полосы  $\nu_{15}$ , а другой к ее расщеплению. На наличие таких процессов указывают данные, приведенные на рисунке 4, процедура получения которых заключается в следующем. Образец конденсировался при  $T=16$  К и далее отогревался до  $T=76$  К (термограмма 1), т.е. до температуры существования, как мы предполагаем, пластического кристалла (рисунок 1). Далее значение температуры устанавливалось равным  $T=76$  К, и

при этой температуре образец выдерживался в течение 20 минут. Как видно (стрелка, отмеченная как  $t=20$  min), за это время сигнал уменьшился, что свидетельствует о изотермических релаксациях в образце. Возникает вопрос – если мы в указанном состоянии имеем только пластический кристалл (PC), то, по аналогии с этанолом [23] и на основании общих представлений [24], в результате охлаждения можно перевести образец в состояние с вымороженной вращательной подсистемой- ориентационного стекла (OG). При этом переход из PC в OG и обратно должен быть обратимым. Как видно из рисунка 4, охлаждение от  $T=76$  К до  $T=16$  К (термограмма 2) приводит,

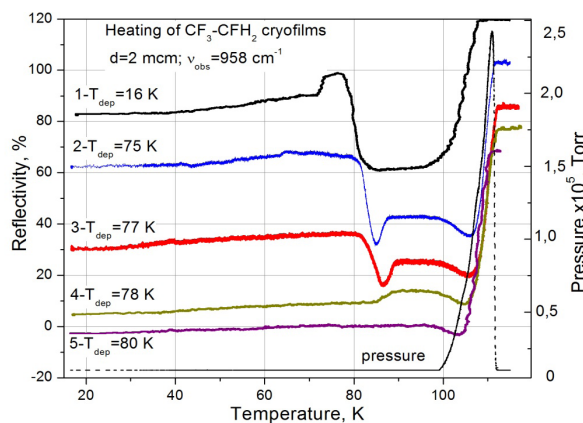
как видно из рисунка 1, к незначительному «синему» смещению полосы  $\nu_7$ . Повторный нагрев (термограмма 3) отличается от термограммы 2 и, кроме того, демонстрирует остаточные релаксационные явления при температурах выше  $T=70$  К. На основании сказанного можно предположить, что образец в конечном состоянии термограммы 1 и начальном состоянии термограммы 2 представляет собой смесь, содержащую, как мы предполагаем, жидкую сверхпереохлажденную фазу и пластический кристалл



**Рисунок 4** – Термограммы изменения положения полосы поглощения  $\nu_7$  в ходе термоциклирования

Что касается значения температуры стеклоперехода  $T_g$ , то в 18 мы предположили, что ее величина находится в окрестностях  $T=71-72$  К. Основным доводом для этого явился 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 134a, которые реализуются в процессе ее нагрева. Эти данные приведены на рисунке 5. Представлены пять различных термограмм отогрева образцов, осажденных при температурах криоосаждения

16 К, 75 К, 77 К, 78 К и 80 К. Нижняя кривая демонстрирует скачок давления в камере, соответствующий началу испарения образцов.

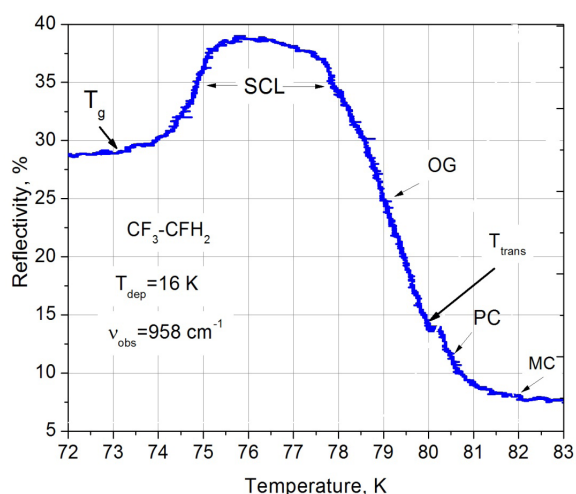


**Рисунок 5** – Термограммы отогрева криофильмов фреона 132a, образованных при различных температурах

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 [21]. В свою очередь термограмма 1 ( $T_{dep}=16$  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. Интересно отметить, что при температуре в окрестности  $T=75$  К меняется характер изменения термограммы (рисунок 6). 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 приво-

дит к переходу из состояния ОГ в РС. Как видно из рисунка 6, этот переход завершается в окрестностях температуры  $T=79-80$  К, и далее образец переходит в состояние моноклинного кристалла. Поведение термограммы 4 отражает тот факт, что при  $T=78$  К пленка фреона 134а конденсировалась непосредственно в пластическую фазу, переходя при дальнейшем нагреве в моноклинный кристалл.

Рисунок 6 представляет собой увеличенный фрагмент термограммы 1 рисунка 5. Он наглядно демонстрирует нашу интерпретацию особенностей поведения криовакуумных конденсатов  $CF_3-CFH_2$ .



**Рисунок 6** – Увеличенный фрагмент термограммы 1 рисунка 5.  $T_g$  – 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.

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 кристалла 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 5 и 6, находятся в хорошем согласии информацией, представленной на правой вставке рисунка 3, а именно, значение темпера-

туры  $T=80$  К излома термограммы расщепления полосы  $\nu_{15}$  согласуется с температурой  $T_{trans}$  (рисунок 6), также примерно равной 80 К.

## Выводы

Данные по ИК-спектрам криофильмов вообще, и Фреона 134а в частности, не могут служить основанием для категорических выводов относительно структуры и структурно-фазовых превращений в исследуемых объектах. Тем не менее, основываясь на полученных результатах, собственном опыте изучения такого рода систем, а также сопоставляя наши данные с результатами структурных исследований криоконденсатов, мы можем сделать ряд предположений, обозначающих примерные параметры и возможную природу трансформаций в криовакуумных конденсатах  $CF_3-CFH_2$ .

1) Очевидным является факт, что криопленки фреона 134а, образованные при  $T=16$ К, в интервале температур от 70 до 90 К испытывают многократные структурные трансформации различной природы. При температуре в окрестностях 72 К имеет место классический переход стеклообразное состояние- сверхпереохлажденная жидкость (G-SCL). Мы считаем, что значение температуры этого стеклоперехода примерно равно  $T_g=72$  К. Интервал температур от 75 до 78 К является ареалом квазиустойчивого существования SCL. При температуре около  $T=78$  К начинается кристаллизация SCL в состояние ориентационно разупорядоченного пластического кристалла-ориентационное стекло OG. При температуре  $T_{trans}=80$  К осуществляется второй квази-стеклопереход из состояния ориентационного стекла OG пластический кристалл с упорядоченной вращательной подсистемой PC. В интервале температур 83-85 К реализуется фазовый переход пластический кристалл- моноклинный кристалл.

2. Из исследований Brunelli и FitchI [21] следует, что при кристаллизации фреона 134а из жидкой фазы вещество в процессе охлаждения проходит стадии жидкость-пластический ориентационно разупорядоченный кристалл ( $T=156$  К); пластический ориентационно разупорядоченный кристалл-пластический кристалл (120 К); пластический кристалл -моноклинный кристалл ( $T=108$  К). Именно в такой последовательности нам представляются превращения в криоконденсированном фреоне 134а, с той разницей, что они реализуются не при понижении температуры, как в [21], а при повышении тем-

пературы! Конечным состоянием в обоих случаях является моноклинный кристалл. Т.е. одно и то же состояние может быть достигнуто совер-

шенно разными путями! Или эти состояния не являются эквивалентными, как в случае с Water «А» и Water «В» [25].

### Литература

- 1 Kearns K.L., S.F. Swallen, Ediger M.D., Wu T. and Yu L. Influence of substrate temperature on the stability of glasses prepared by vapor deposition // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 127. – P. 154702.
- 2 Satorre M.A., Domingo M., Millan C., Luna R., Vilaplana R. and Santonja C. Density of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> ices at different temperatures of deposition // *Planetary and Space Science.* – 2008. – Vol. 56. – P. 1748-1752.
- 3 Perry A., Gerakines and Reggie L. Hudson Infrared Spectra and Optical Constants of Elusive Amorphous Methane // *Astrophysical Journal Letters.* – 2015. – Vol. 805. – P. 20.
- 4 Aldiyarov A., Drobyshev A., Sokolov D. and Shinbayeva A. IR Studies of the Spin–Nuclear Conversion in the Vicinity of  $\alpha$  -  $\beta$  - Transition in Cryodeposited Methane Films // *JLTP.* – 2017. – Vol. 187. – P. 742-748.
- 5 Hudson R.L., Loeffler M.J. and Gerakines P.A. Infrared spectra and band strengths of amorphous and crystalline N<sub>2</sub>O // *J. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 146. 024304.
- 6 Jeremy J. Harrison Infrared absorption cross sections for 1,1,1,2-tetrafluoroethane // *J. of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer.* – 2015. – Vol. 151. – P. 210-216.
- 7 Hama T. and Watanabe N. Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 113. – P. 8783-8789.
- 8 Mulas G., Baratta G.A., Palumbo M.E. and Strazzulla G. Profile of CH<sub>4</sub> IR bands in ice mixtures // *Astron. Astrophys.* – 1998. – Vol. 333. – P. 1025-1033.
- 9 Bohn R.B., Sandford S.A., Allamandola L.J. and Cruikshank D.P. Infrared spectroscopy of Triton and Pluto ice analogs: the case for saturated hydrocarbons // *Icarus.* – 1994. – Vol. 111. – P. 151.
- 10 Grundy W.M., Schmitt B. and Quirico E. The Temperature-Dependent Spectrum of Methane Ice I between 0.7 and 5  $\mu$ m and Opportunities for Near-Infrared Remote Thermometry // *Icarus.* – 2002. – Vol. 155. – P. 486-496.
- 11 Aldiyarov, A., Aryutkina, M., Drobyshev, A. and atal. IR spectroscopy of ethanol in nitrogen cryomatrices with different concentration ratios // *Low. Temp. Phys.* – 2011. – Vol. 37. – P. 524.
- 12 Chua Y.Z., Tylinski M., Tatsumi S., Ediger M.D. and Schick C. Glass transition and stable glass formation of tetrachloromethane // *J. Phys. Chem.* – 2016. – Vol. 144. – P. 244503.
- 13 Zhang W., Brian C.W., and Yu L. Fast Surface Diffusion of Amorphous o-Terphenyl and Its Competition with Viscous Flow in Surface Evolution // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. – Vol. 119. – P. 5071-5078.
- 14 Swallen S.F., Kearns K.L., Mapes M.K., Kim Y.S., McMahon R.J., Ediger M.D., Wu T., Yu L., and Satija S. Organic glasses with exceptional thermodynamic and kinetic stability // *Science.* – 2007. – Vol. 315. – P. 353-3.
- 15 Ramos S.L.L.M., Chigira A.K., and Oguni M. 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. – P. 4076-4083.
- 16 Lopata A. D. and Durig J.R. 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. – P. 61.
- 17 Xu L., Andrews A., Cavanagh R., Fraser G., Irikura K., Lovas F., Grabow J., Stahl W. and M. Crawford Smalley Rotational and Vibrational Spectroscopy and Ideal Gas Heat Capacity of HFC 134a (CF<sub>3</sub>CFH<sub>2</sub>) // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – Vol. 101. – P. 2288-2297.
- 18 Drobyshev A., Aldiyarov A., Nurmukan A., Sokolov D. and Shinbayeva A. ИК-исследования термостимулированных структурно-фазовых трансформаций в криовакуумных конденсатах фреона 134а // *ФНТ.* – 2018. – Vol. 43 (в печати)
- 19 Aldiyarov A., Aryutkina M. and Drobyshev A. IR spectroscopy of ethanol in nitrogen cryomatrices with different concentration ratios // *Low Temp. Phys.* – 2011. – Vol. 37. – P. 524.
- 20 Drobyshev A., Abdykalykov K. and Aldiyarov A. IR spectra of water polyaggregates in a nitrogen cryomatrix // *Low Temp. Phys.* – 2007. – Vol. 33. – P. 699.
- 21 Brunelli M. and Fitch A.N. Crystal structures of hydrofluorocarbons from powder X-ray diffraction data: HFC-134a and HFC-152a // *Z. Kristallogr.* – 2002. – Vol. 217. – P. 395-400.
- 22 Xu L., Andrews A., Cavanagh R., Fraser G., Irikura K., Lovas F., Grabow J., Stahl W. and Crawford M., Smalley Rotational and Vibrational Spectroscopy and Ideal Gas Heat Capacity of HFC 134a (CF<sub>3</sub>CFH<sub>2</sub>) // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – Vol. 101. – P. 2288-2297.
- 23 Aldiyarov A., Aryutkina M., Drobyshev A., Kaikanov M., and Kurnosov V. Investigation of dynamic glass transitions and structural transformations in cryovacuum condensates of ethanol // *Low Temp. Phys.* – 2009. – Vol. 35. – P. 251.
- 24 Ediger M.D., Angell C.A. and Nagel S.R. Supercooled Liquids and Glasses // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – P. 13200-13212.
- 25 Petrenko V. and Whitworth R. *Physics of Ice.* – Oxford Univ. Press Inc., NY, 1999.



## References

- 1 K.L. Kearns, S.F. Swallen, M.D. Ediger, T.Wu and L. Yu, *J. Chem. Phys.* 127(15), 154702 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2789438>
- 2 M.A. Satorre, M. Domingo, C. Millan, R. Luna, R. Vilaplana and C. Santonja, *Planet. Space Sci.* 56, 1748-1752, (2008) <https://doi.org/10.1016/j.pss.2008.07.015>
- 3 Perry Gerakines and L. Reggie Hudson, *Astrophysical Journal Letters*, 805, 2, L20, (2015) DOI: 0.1088/2041-8205/805/2/L20
- 4 Aldiyarov, A. Drobyshev, D. Sokolov and A. Shinbayeva, *JLTP* 187, 742 (2017)
- 5 R.L. Hudson, M.J. Loeffler and P.A. Gerakines, *J. Chem. Phys.* 146, 024304 (2017) <https://doi.org/10.1063/1.4973548>
- 6 J.J. Harrison, *J. of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 151, 210-216 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.09.023>
- 7 T. Hama and N. Watanabe, *Chem. Rev.* 113, 8783 (2013)
- 8 G. Mulas, G.A. Baratta, M.E. Palumbo and G. Strazzulla, *Astron. Astrophys.* 333, 1025-1033 (1998)
- 9 Bohn R.B., Sandford S.A., Allamandola L.J. and Cruikshank D.P., *Icarus* 111, 151 (1994)
- 10 W. M. Grundy, B. Schmitt and E. Quirico, *Icarus* 155, 486-496 (2002). <https://doi.org/10.1006/icar.2001.6726>
- 11 Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev, and at al, *Low. Temp. Phys.* 37, 524 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3622633>
- 12 Y.Z. Chua, M. Tyllinski, S. Tatsumi, M.D. Ediger and C. Schick, *J. Phys. Chem.* 144, 244503 (2016) <https://doi.org/10.1063/1.4954665>
- 13 W. Zhang, C.W. Brian, and L. Yu, *J. Phys. Chem. B* 119(15), 5071-5078 (2015). DOI: 10.1021/jp5127464
- 14 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, *Science* 315(5810), 353 (2007). DOI: 10.1126/science.1135795
- 15 S.L.L. M. Ramos, A.K. Chigira, and M. Oguni, *J. Phys. Chem. B* 119(10), 4076-4083 (2015). DOI: 10.1021/jp5109174
- 16 A.D. Lopata and Durig, *J.R.J. Raman Spectrosc.* 6, 61 (1977) № <https://doi.org/10.1002/jrs.1250060203>
- 17 L. Xu, A. Andrews, R. Cavanagh, G. Fraser, K. Irikura, F. Lovas, J. Grabow, W. Stahl and M. Crawford Smalley. *J. Phys. Chem. A* 101, 2288-2297 (1997). DOI: 10.1021/jp9640383
- 18 Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov and A. Shinbayeva, *ФНТ* 43 (5), (2018). (in press). (in Russ)
- 19 Aldiyarov, M. Aryutkina and A. Drobyshev, *Low Temp. Phys.* 37 (6), 524 (2011) <https://doi.org/10.1063/1.3622633>
- 20 Drobyshev, K. Abdykalykov and A. Aldiyarov, *Low Temp. Phys.* 33 (8), 699 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2746844>
- 21 M. Brunelli and A. N. FitchI, *Z. Kristallogr.* 217, 395 (2002). <https://doi.org/10.1524/zkri.217.7.395.23638>
- 22 L. Xu, A. Andrews, R. Cavanagh, G. Fraser, K. Irikura, F. Lovas, J. Grabow, W. Stahl and M. Crawford, Smalley, *J. Phys. Chem. A* 101, 2288-2297 (1997). DOI: 10.1021/jp9640383
- 23 Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev, M. Kaikanov, and V. Kurnosov, *Low Temp. Phys.* 35 (4), 251 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3114588>
- 24 M.D. Ediger, C.A. Angell and Sidney R. Nagel, *J. Phys. Chem.* 100, 13200-13212 (1996). DOI: 10.1021/jp953538d
- 25 V. Petrenko and R. Whitworth, *Physics of Ice*, (Oxford Univ. Press Inc., NY, 1999). DOI:10.1093/acprof:oso/9780198518945.001.0001