

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-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД РЕГИСТРАЦИИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ КРИОВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ

Описан метод регистрации структурно-фазовых превращений в криовакуумных конденсатах газов. Метод основан на ИК-спектрометрических измерениях в сочетании с получением термограмм на фиксированной частоте наблюдения. Образец конденсируется при заданной температуре. Далее, на основании ранее полученных дискретных по температуре спектральных измерений определяется значение частоты, наиболее чувствительной к изменениям характера и положения полосы поглощения. После этого значение спектрометра устанавливается на одной из частот наблюдения и начинается непрерывный нагрев образца вплоть до его испарения с одновременным измерением сигнала спектрометра. На основании полученных термограмм определяются температурные интервалы, в которых осуществляются трансформации спектров поглощения. Используя данные прямых структурных измерений других авторов делаются выводы относительно термостимулированных структурных превращений в исследуемом образце.

Ключевые слова: Криовакуумные конденсаты, ИК-спектры, методика.

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 method for recording structural-phase transformations in thin films of cryovacuum condensates

A method for recording structural-phase transformations in cryovacuum gas condensates is described. The method is based on IR spectrometric measurements in combination with obtaining thermograms at a fixed observation frequency. The sample condenses at a fixed temperature. Further, on the basis of previously obtained temperature-discrete spectral measurements, the value of the frequency most sensitive to changes in the nature and position of the absorption band is determined. After that, the value of the spectrometer is set at one of the observation frequencies and a continuous heating of the sample begins until its evaporation with simultaneous measurement of the spectrometer signal. Based on the obtained thermograms, the temperature intervals in which the absorption spectra are transformed are determined. Using the data of direct structural measurements of other authors, conclusions are drawn regarding thermostimulated structural transformations in the sample under study.

Key words: Cryovacuum condensates, IR spectra, Methods.

Шинбаева 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**Криовакуумдық конденсаттардың жұқа үлдірлерінің
құрылымды-фазалық түрленулерді тіркеудің ИҚ-спектрометриялық әдістемесі**

Криовакуумды газ конденсаттарындағы құрылымды-фазалық түрленулерді тіркеу әдісі сипатталған. Әдіс бекітілген бақылау жиілігінде термограммаларды алумен ИҚ-спектрометрлік өлшеулерге негізделген. Үлгі берілген температурада конденсирленеді. Ары қарай бұрын алынған үздікті температура бойынша спектрлік өлшеулер негізінде жұту жолағының сипаты мен орнының өзгерістеріне сезімталдығы ең жоғары жиілік мәні анықталады. Осыдан кейін спектрометр мәні бақылау жиіліктерінің біріне орнатылады және спектрометр сигналы өлшеніп, үлгі буланғанға дейін оны үздіксіз қыздыру басталады. Алынған термограммалар негізінде жұтылу спектрлерінің түрленуі жүзеге асырылатын температуралық аралықтар анықталады. Басқа авторлардың тікелей құрылымдық өлшеулерінің мәліметтерін пайдалана отырып, зерттелінетін үлгідегі термоинталандырылған құрылымдық түрленулерге қатысты тұжырымдар жасалынады.

Түйін сөздер: Криовакуумдық конденсаттар, ИҚ спектрлері, әдістеме.

Введение

Криовакуумные конденсаты газов, в особенности склонные к образованию стеклообразных состояний с их последующими трансформациями [1-5], 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 [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.

ИК-спектрометрический метод анализа криоконденсатов на фиксированной частоте наблюдения

Одним из «деликатных» методов анализа криоконденсированных состояний газов зарекомендовал себя метод ИК-спектроскопии, основанный на анализе термостимулированных изменений колебательных спектров тонких пленок

в диапазонах частот характеристических колебаний молекул. Характерным примером таких изменений могут служить данные, приведенные на рисунке 1, которые соответствуют следующим условиям эксперимента. Образец фреона 134а конденсировался из газовой фазы на охлажденной подложке при температуре $T=16$ К и давлении газовой фазы $P=10^{-5}$ Тор. Толщина пленки составляла $d=2,5$ мкм.

На рисунке представлены три спектра поглощения в интервале частот $950-980$ см^{-1} . Полоса поглощения 1 измерена 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).

Очевидно, что наблюдаемые трансформации связаны с термостимулированными структурными превращениями в образце. В этом случае важно знание точных значений температур, при которых эти трансформации осуществляются. Для этого мы предлагаем разработанный нами метод, суть которого заключается в следующих этапах.

Образец конденсируется при заданной температуре. В нашем случае $T=16$ К. Далее, на основании ранее полученных дискретных по температуре спектральных измерений (рисунок 1)

определяется значение частоты, наиболее чувствительной к изменениям характера и положения полосы поглощения. В частности, для данной статьи были выбраны значения частот $\nu=958 \text{ см}^{-1}$ и $\nu=965 \text{ см}^{-1}$, чувствительные к процессу смещения и расщепления спектральной линии соответственно. После этого значение спектрометра устанавливается на одной из частот наблюдения и начинается непрерывный нагрев образца вплоть до его испарения с одновременным измерением сигнала спектрометра. Полученные термограммы для указанных частот приведены на рисунке 2.

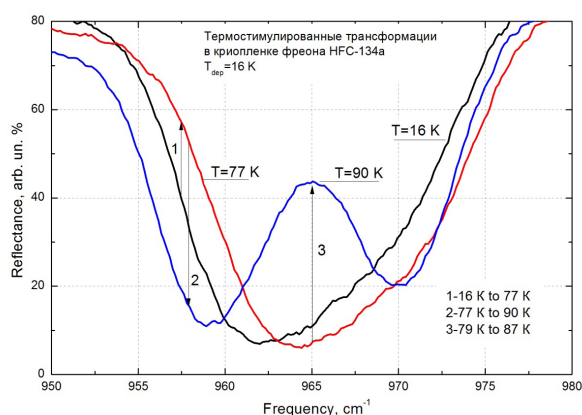


Рисунок 1 – Термостимулированные трансформации колебательных спектров тонкой пленки криоконденсата фреона 134а

Как видно из термограммы 1 (верхняя кривая), полученной на частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}}=958 \text{ см}^{-1}$, при $T=74 \text{ К}$ наблюдается увеличение сигнала спектрометра, что соответствует началу «синего» смещения полосы поглощения (рисунок 1, стрелка 1 вверх). Далее в интервале температур 75-78 К положение полосы не меняется (рисунок 2), что может свидетельствовать о существовании в этом диапазоне температур устойчивого состояния криоконденсата фреона 134а.

При температуре в окрестностях $T=78 \text{ К}$ наблюдается плавное уменьшение сигнала спектрометра, происходящее вплоть до $T=81 \text{ К}$. Это соответствует резкому «красному» смещению полосы поглощения, что отмечается на рисунке 1 стрелкой 2 вниз. Кроме того, как видно из рисунка 1, 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 $\nu_{\text{obs}}=965 \text{ см}^{-1}$ (кри-

вая 2 рисунка 2). Исходя из этих данных можно сделать следующие выводы. Начиная с температуры $T=74 \text{ К}$ 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.

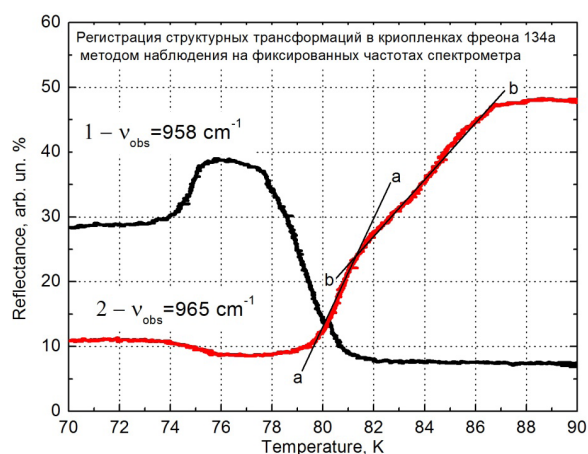


Рисунок 2 – Термограммы отогрева образца криопленки фреона 134а на указанных частотах наблюдения

Далее, начиная с температуры около $T=79 \text{ К}$ регистрируется резкое увеличение сигнала, что соответствует началу расщепления полосы поглощения (рисунок 1, стрелка 3 вверх). Этот процесс продолжается до температуры около $T=87 \text{ К}$, 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 $T=81 \text{ К}$ (сравни линейные аппроксимации а-а и б-б на рисунке 2). Это также может быть проявлением структурного перехода в образце.

Результаты и их интерпретация

Таким образом, в результате достаточно быстрых и не дорогих исследований можно сделать общие выводы относительно имеющих 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 3 представляет собой увеличенный фрагмент термограммы 1 рисунка 2. Он наглядно демонстрирует нашу интерпретацию особенностей поведения криовакуумных конденсатов $\text{CF}_3\text{-CFH}_2$. В частности, что касается приведенных на рисунках 1 и 2 данных, то их можно с учетом приведенных в [10] интерпретировать следующим образом. Термограмма 1 рисунка 2 ($T_{\text{dep}}=16\text{ K}$) 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.

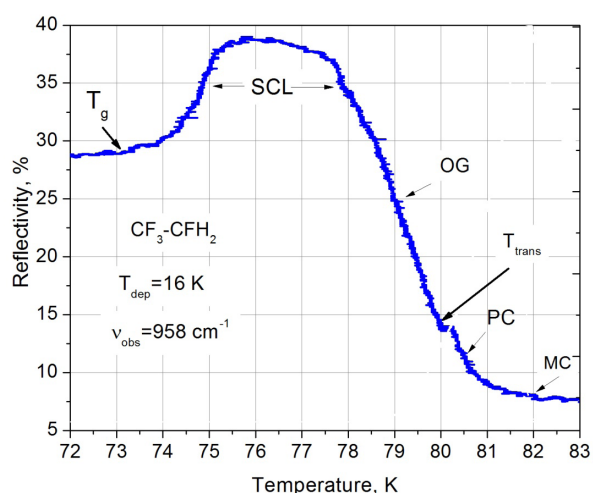


Рисунок 3 – Увеличенный фрагмент термограммы 1 рисунка 2. T_g – значение температуры перехода из состояния стекла (G) в состояние SCL. SCL – температурный интервал квазижидкой фазы и переход в ориентационное стекло OG. T_{trans} температура перехода из состояния OG в состояние пластического кристалла PC. MC – завершение перехода из состояния PC в MC

Интересно отметить, что при температуре в окрестности $T=75\text{ K}$ меняется характер изменения термограммы (подробно на рисунке 3). 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 можно объяснить следующим образом. При температурах конденсации в интервале $75\text{-}77\text{ K}$ 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 3, этот переход завершается в окрестностях температуры $T=79\text{-}80\text{ K}$, и далее образец переходит в состояние моноклинного кристалла. Поведение термограммы отражает тот факт, что при $T=78\text{ K}$ пленка фреона 134a конденсировалась непосредственно в пластическую фазу, переходя при дальнейшем нагреве в моноклинный кристалл.

Значком T_g на рисунке 3 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 рисунке 1, находятся в хорошем согласии информацией, представленной на рисунке 3, а именно, значение температуры $T=80\text{ K}$ излома термограммы расщепления полосы ν_{15} согласуется с температурой T_{trans} (рисунок 3), также примерно равной 80 K .

Выводы

Таким образом, на основании проведенного анализа состояния образца твердого фреона с использованием предлагаемого метода можно сделать следующие предварительные выводы.

При температуре конденсации $T=16\text{ K}$ образуется аморфное состояние фреона 134a. На это указывает практически гауссовский характер формы полос поглощения основных мод колебаний молекулы. Повышение температуры приблизительно до $50\text{-}60\text{ K}$ приводит к постепенным трансформациям спектров, что, как мы полагаем, связано с последовательными термостимулированными превращениями одного аморфного состояния в другое, аналогичное поведению аморфных состояний воды [11-15]. В результате формируется аморфное состояние, схожее образующемуся в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы (GS-glass state).

Интервал температур от 70 до 90 K характеризуется рядом превращений, что отражается

в положении полос поглощения. Так, при $T=70$ К имеет место резкое уменьшение сигнала интерферометра, 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 стеклопереходов в воде и этаноле [16-18], а также учитывая данные [10], мы делаем следующие предположения относительно температуры стеклоперехода и характера последующих

за ним превращений. Температура стеклоперехода в тонких пленках криовакуумных конденсатов фреона 134а равна $T_g=70$ К. Основанием для такого заключения является согласованное для характерных типов колебаний молекулы изменение положения полос поглощения, стартующее при температуре $T=70$ К. 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 [19-22]. В последние годы также активизировались исследования тонких пленок криовакуумных конденсатов органических молекул в астрофизических интересах [23-25].

Литература

- 1 Pablo G. Debenedetti and Frank H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition // *Nature* – 2001. – Vol.410. – P.259.
- 2 Ediger M.D., Angell C.A. and Sidney R. Nagel. Supercooled Liquids and Glasses//*J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol.100. – P.13200-13212.
- 3 Chua Y.Z., Tyllinski M., Tatsumi S., Ediger M.D., and Schick C. Glass transition and stable glass formation of tetrachloromethane//*J. Chem. Phys.* – 2016. – Vol.144. – P.244503.
- 4 Pablo G. Debenedetti. Supercooled and glassy water // *J. Phys. Condens. Matter* – 2003. – Vol.15. – P.1669.
- 5 Johari G.P. Phase transition and entropy of amorphous ices//*J. Chem. Phys.* – 1995. – Vol.102. – P.6224.
- 6 Haida O., Suga H., and Seki S. Calorimetric study of the glassy state XII. Plural glass-transition phenomena of ethanol//*J. Chem. Thermo-dynamics* – 1977. – Vol.9. – P.133.
- 7 Ramos M.A., I.M. Shmyt'ko, E.A. Arnautova, R.J. Jimernez-Rioboro, V. Rodriguez-Mora, S. Vieira and M.J. Capitarn. On the phase diagram of polymorphic ethanol: Thermodynamic and structural studies//*J. of Non-Crys. Solids* – 2006. – Vol.352. – P.4769.
- 8 Francis W. Starr, Marie-Claire Bellissent-Funel and H. Eugene Stanley. Structure of supercooled and glassy water under pressure // *Phys. Rev.* – 1999. – Vol.E60. – P.1084.
- 9 Stevenson K.P., Greg A. Kimmel, Z. Dohnalek, R. Scott Smith and Bruce D. Kay. Controlling the Morphology of Amorphous Solid Water//*Science* – 1999. – Vol.283. – P.1505.
- 10 Brunelli M, and Fitch AN., Crystal structures of hydrofluorocarbons from diffraction data: HFC-134a and HFC-152a // *Zeitschrift fur kristallographie* – 2002. – Vol.217 (7-8). – P.395.
- 11 Jenniskens P., Banham S.F., Blake D.F. and McCoustra M.R.S. Liquid water in the domain of cubic crystalline ice Ic // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol.107. – P.1232.
- 12 Robin J. Speedy, Pablo G. Debenedetti, R. Scott Smith, C. Huang, and Bruce D. Kay. The evaporation rate, free energy, and entropy of amorphous water at 150 K // *J. Chem. Phys.* – 1996. – Vol.105 (1). – P.240.
- 13 Hornekær L., Baurichter A., Petrunin V.V., Luntz A.C., Bruce D. Kay and Al-Halabib A. Influence of surface morphology on D2 desorption kinetics from amorphous solid water//*J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol.122. – P.124701.
- 14 Smith R. Scott, Dohnalek Z., Kimmel Greg A., Stevenson K.P. and Bruce D. Kay. The self-diffusivity of amorphous solid water near 150 K // *Chemical Physics* – 2000. – Vol.258. – P.291.
- 15 Jenniskens P. and Blake D.F. Crystallization of amorphous water ice in the solar system // *The Astrophysical Journal* – 1996. – Vol.473 – P.1104.
- 16 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.
- 17 Drobyshev A., Abdykalykov K., and Aldiyarov A. IR spectra of water polyaggregates in a nitrogen cryomatrix // *Low Temp. Phys.* – 2007. – Vol.33 (8). – P.699.
- 18 Drobyshev A., Aldiyarov A., Korshikov E., Kursov V., and Sokolov D. On the problem of the existence of a supercooled liquid phase of cryovacuum ethanol condensates // *Phys. Sol. Stat* – 2012. – 54 (7). – P.1475-1479.
- 19 Bermejo F.J., Bustinduy I., González M.A., Chong S.H., Cabrillo C., and Cox S.F.J. Critical dynamics near the glass transition as explored with muon spin relaxation // *Phys. Rev.* – 2004. – Vol.B 70. – P.214202.

- 20 Cabrillo C.F., Bermejo J., Bustinduy I., González M.A., Chong S.H., and Cox S.F.J. Partial ordering of supercooled liquid ethanol into a rotator-phase crystal as an entropy-driven transition // *Phys. Rev.* – 2001. – Vol.B 64. – P.252-255.
- 21 Efimov V., Izotov A., Mezhev-Deglin L., Nesvizhevskii V., Rybchenko O., and Zimin A. Structural and phase transitions in nanocluster ethanol samples at low temperatures//*Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur* – 2015. – Vol.41. – P.603.
- 22 Krivchikov A.I., Yushchenko A.N., Manzhelii V.G., and Korolyuk O.A., Bermejo F.J., Fernández-Perea R., Cabrillo C., González M.A. Scattering of acoustic phonons in disordered matter: A quantitative evaluation of the effects of positional versus orientational disorder // *Phys. Rev.* – 2006. – Vol.B 74. – P.060201.
- 23 Chua Y.Z., Tylinski M., Tatsumi S., Ediger M.D., and Schick C. Glass transition and stable glass formation of tetrachloromethane // *J. of Chem. Phys.* – 2016. – Vol.144. – P.244503.
- 24 Chapados C. Infrared Spectra and Structures of Solid CH₄ and CD₄ in Phases I and II//*Can. Jour. of Chem.* – 2011. – P.3521.
- 25 Satorre M.A., Domingo M., Millan C., Luna R., Vilaplana R., and Santonja C. Density of CH₄, N₂ and CO₂ ices at different temperatures of deposition//*Planetary and Space Science* – 2008. – Vol.56. – P.1748.

References

- 1 G. Pablo Debenedetti and Frank H. Nature 410 , 259 (2001)
- 2 M.D. Ediger, C.A. Angell and Sidney R. Nagel. *J. Phys. Chem.* 100, 13200 (1996). DOI: 10.1021/jp953538d
- 3 Y.Z. Chua, M. Tylinski, S. Tatsumi, M. D. Ediger, and C. Schick, *J. Chem. Phys.* 144, 244503 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4954665>
- 4 G. Pablo Debenedetti. *J. Phys. Condens. Matter* 15, R1669 (2003)
- 5 G.P. Johari. *J. Chem. Phys.* 102, 6224 (1995)
- 6 O. Haida, H. Suga, and S. Seki, *J. Chem. Thermodynamics* 9, 1133 (1977)
- 7 M.A. Ramos, I.M. Shmyt'ko, E.A. Arnautova, R.J. Jimenez-Rioboro, V. Rodriguez-Mora, S. Vieira and M.J. Capitarn. *J. of Non-Crys. Solids* 352, 4769 (2006)
- 8 W. Francis Starr, Marie-Claire Bellissent-Funel and H. Eugene Stanley. *Pys. Rev. E* 60, 1084 (1999)
- 9 K.P. Stevenson, Greg A. Kimmel, Z. Dohnalek, R. Scott Smith and Bruce D. Kay. *Science* 283, 1505 (1999)
- 10 M. Brunelli, and A.N.Fitch, *Zeitschrift fur kristallographie* 217(7-8), 395(2002). <https://doi.org/10.1524/zkri.217.7.395.23638>
- 11 P. Jenniskens, S. F. Banham, D. F. Blake and M. R. S. McCoustra, *J. Chem. Phys.* 107, 1232 (1997). <https://doi.org/10.1063/1.474468>
- 12 Robin J. Speedy, Pablo G. Debenedetti, R. Scott Smith, C. Huang, and Bruce D. Kay. *J. Chem. Phys.* 105 (1), 240 (1996)
- 13 L. Hornekær, A. Baurichter, V. V. Petrunin, A. C. Luntz, Bruce D. Kay and A. Al-Halabib. *J. Chem. Phys.* 122, 124701 (2005)
- 14 R. Scott Smith, Z. Dohnalek, Greg A. Kimmel, K.P. Stevenson and Bruce D. Kay . *The Chemical Physics* 258, 291 (2000)
- 15 P. Jenniskens and D. F. Blake. *The Astrophysical Journal*, 473, 1104 (1996)
- 16 Aldiyarov, M. Aryutkina, and A. Drobyshev, *Low Temp. Phys.* 37 (6), 524 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3622633>
- 17 Drobyshev, K. Abdykalykov, and A. Aldiyarov, *Low Temp. Phys.* 33 (8), 699 (2007). DOI: 10.1021/jp9640383
- 18 Drobyshev, A. Aldiyarov, E. Korshikov, V. Kurnosov, and D. Sokolov, *Phys. Sol. Stat* 54 (7), 1475-1479 (2012)
- 19 F.J. Bermejo, I. Bustinduy, M.A. González, S.H. Chong, C. Cabrillo, and S.F.J. Cox, *Phys. Rev. B* 70, 214202 (2004)
- 20 Cabrillo F., J. Bermejo, I. Bustinduy, M. A. González, S. H. Chong, and S. F. J. Cox. *Phys. Rev. B* 64, 064206 (2001)
- 21 V. Efimov, A. Izotov, L. Mezhev-Deglin, V. Nesvizhevskii, O. Rybchenko, and A. Zimin. *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur* 41, 603 (2015)
- 22 I. Krivchikov, A. N. Yushchenko, V. G. Manzhelii, and O. A. Korolyuk F. J. Bermejo, R. Fernández-Perea, C. Cabrillo, M.A. González. *Phys. Rev. B* 74, 060201 (2006)
- 23 Y.Z. Chua, M. Tylinski, S. Tatsumi, M.D. Ediger, and C. Schick. *J. of Chem. Phys.* 144, 244503 (2016)
- 24 Chapados, *Can. Jour. of Chem.* 3521 (2011)
- 25 M.A. Satorre, M. Domingo, C. Millan, R. Luna, R. Vilaplana, and C. Santonja, *Planetary and Space Science* 56, 1748 (2008)