

ИК исследования термостимулированных структурно-фазовых трансформаций в криовакуумных конденсатах фреона 134а

А. Дробышев, А. Алдияров, А. Нурмуқан, Д. Соколов, А. Шинбаева

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби
НИИ экспериментальной и теоретической физики, г. Алматы, Казахстан
пр. аль-Фараби, 71, г. Алматы, Казахстан
E-mail: Andrei.drobyshev@kaznu.kz*

Статья поступила в редакцию 19 февраля 2018 г., опубликована онлайн 27 июня 2018 г.

Метод криовакуумной конденсации тонких пленок газов с образованием, в том числе стеклообразных состояний, предоставляет широкие возможности для точного контроля и поддержания условий образования исследуемых образцов. Это позволяет исследователям ставить и решать вопрос о взаимосвязи между условиями образования и структурой молекул и степенью кинетической стабильности криоконденсатов, в том числе органических стекол. Объектами исследований были тонкие пленки криовакуумных конденсатов фреона 134а, конденсированные на охлажденной металлической подложке из газа в интервале температур осаждения 16–100 К и давлений газовой фазы 10^{-4} – 10^{-6} Торр. Приведено сравнение колебательных спектров фреона 134а в газовой фазе и в криоконденсированном состоянии. Представлены результаты ИК спектрометрических исследований криовакуумных конденсатов фреона 134а толщиной 2,5 мкм в диапазоне частот 400–4200 см^{-1} . На основании полученных спектров и данных по их термостимулированным трансформациям сделано предположение о том, что в интервале температур 16–60 К криоконденсаты фреона 134а находятся в аморфном состоянии с различной степенью аморфизации. При температуре стеклования 70 К осуществляется переход из аморфного стеклообразного состояния в состояние сверхпереохлажденной жидкой фазы с последующей кристаллизацией ее в состояние пластического кристалла. В диапазоне температур 78–80 К начинается переход пластического кристалла в кристаллическое состояние с моноклинной решеткой.

Метод криовакуумної конденсації тонких плівок газів з утворенням, у тому числі склоподібних станів, надає широкі можливості для точного контролю та підтримки умов утворення зразків, які досліджено. Це дозволяє ставити та вирішувати питання про взаємозв'язок між умовами утворення та структурою молекул і ступенем кінетичної стабільності криоконденсатів, у тому числі органічних стекол. Об'єктами досліджень служили тонкі плівки криовакуумних конденсатів фреону 134а, які було конденсовано на охолоджену металеву підкладку з газу в інтервалі температур осадження 16–100 К та тисків газової фази 10^{-4} – 10^{-6} Торр. Проведено порівняння коливальних спектрів фреону 134а у газовій фазі та у криоконденсованому стані. Представлено результати ІК спектрометричних досліджень криовакуумних конденсатів фреону 134а товщиною 2,5 мкм в діапазоні частот 400–4200 см^{-1} . На підставі отриманих спектрів та даних щодо їх термостимульованих трансформацій припускається, що в інтервалі температур 16–60 К криоконденсати фреону 134а знаходяться в аморфному стані з різним ступенем аморфізації. При температурі склування 70 К здійснюється перехід з аморфного склоподібного стану до стану надохолодженої рідкої фази з подальшою кристалізацією її в стан пластичного кристала. У діапазоні температур 78–80 К починається перехід пластичного кристала в кристалічний стан з моноклінною ґраткою.

PACS: 61.50.–f Структура объемных кристаллов;
78.30.–j Инфракрасные и рамановские спектры;
68.35.Rh Фазовые переходы и кристаллические явления.

Ключевые слова: фреон, кристаллизация, структурные переходы, криовакуумные конденсаты, стеклование.

1. Введение

Необходимость обеспечения экологической безопасности современных производств требует поиска новых технологий и рабочих веществ, наносящих минимальный ущерб окружающей среде. Примером этого может служить использование в качестве хладагента фреона 134 или его изомера 134а, заменяющего собой экологически проблемный хлорофторокарбон CF_2Cl_2 . Хладагент фреон 134а во все большей мере используется в бытовых и промышленных кондиционерах, а также в аэрокосмической отрасли. Это обстоятельство требует более детальной информации о его фундаментальных химических и физических характеристиках — термодинамических свойствах, оптических спектрах поглощения и т.д., которые могут непосредственно использоваться при решении широкого круга прикладных задач. И если указанные свойства фреона 134а в газовой фазе достаточно подробно изучены [1–3], то его свойства в конденсированном состоянии при низких температурах, в том числе его колебательные спектры, требуют более детального исследования. Это связано прежде всего с тем, что такого рода информация имеет не только практический интерес, но и обладает существенной фундаментальной составляющей. В частности, учитывая тот факт, что фреон в процессе криоосаждения может образовывать стеклообразные состояния, значительный интерес представляет получение данных о параметрах структурно-фазовых превращений в тонких пленках фреона при низких температурах, процессов его стеклования, аморфизации и кристаллизации. Особенный интерес исследованию твердого фреона 134 придает существование его молекулы в двух изоморфных состояниях [4,5] с различными параметрами симметрии: $\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2\text{H}$ (фреон 134 — симметричная молекула) и CF_3-CFH_2 (фреон 134а — молекула с нарушенной симметрией). Это позволяет изучить влияние особенностей строения молекул на свойства криопленок, в том числе на степень кинетической стабильности образующихся при низких температурах органических стекол.

2. Эксперимент и результаты

Объектом исследований является фреон 134а производства фирмы ClimaLife. Чистота газа составляла 99,94% при максимальном содержании паров воды не более 50 ppm. В работе обсуждаются результаты ИК спектрометрических исследований тонких пленок криовакуумных конденсатов фреона 134а, конденсированных на охлажденном металлическом зеркале в интервале температур осаждения от 16 до 100 К и давлений газовой фазы 10^{-4} – 10^{-6} Торр. Толщина пленок измерялась двухлучевым лазерным интерферометром и составляла величину $d = 2,5$ мкм. Одновременно измеряли коэффициент преломления конденсирующихся образцов. Колебательные спектры измерялись ИК спектро-

метром ИКС 29 в интервале 400 – 4200 см^{-1} . Детально экспериментальная установка и методика измерения описаны нами в более ранних публикациях [6,7].

Сравнительный анализ ИК спектров фреона 134а в газовой и твердой фазе

Для сравнительного анализа спектров поглощения в газовом и конденсированном состоянии были проведены измерения колебательных спектров газообразного фреона 134а при давлении газа в камере 1 Торр при длине газового слоя 1,2 м. Эта толщина примерно соответствовала эффективному взаимодействию излучения глобара ИК спектрометра с конденсированным образцом толщиной 2,5 мкм. Результаты этих измерений приведены на рис. 1 и 2, кривая 1 — газовая фаза, 2 — конденсированный образец. Кривая 2 на рис. 1(а) представляет собой спектр поглощения тонкой пленки криоконденсата фреона, осажденной при температуре $T = 16$ К и давлении газовой фазы $P = 10^{-5}$ Торр. В спектре поглощения фреона 134а присутствуют все основные полосы, соответствующие фундаментальным колебаниям молекулы [4,5].

На рис. 1(а) представлены спектры поглощения газообразного фреона и криоосажденной пленки в диа-

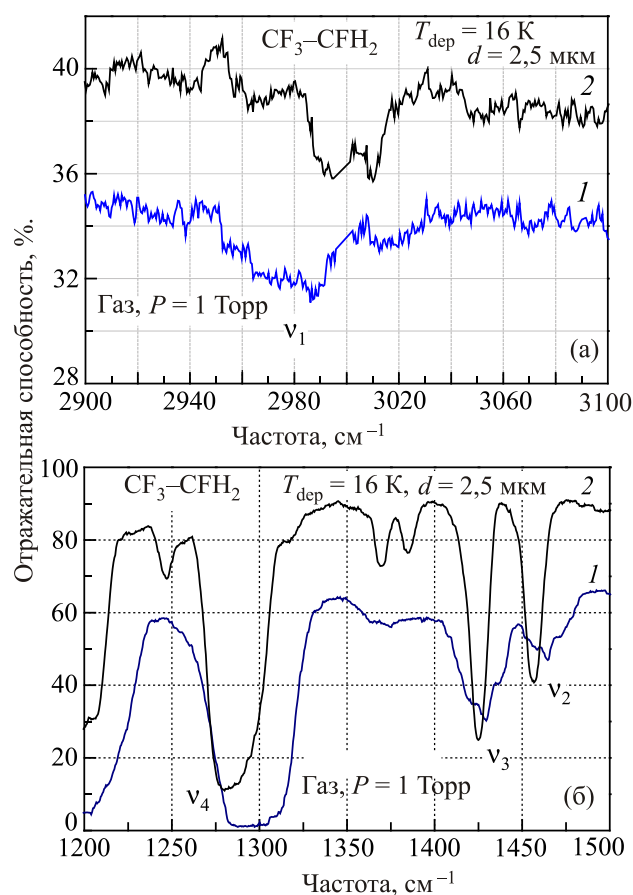


Рис. 1. Колебательные спектры фреона 134а в газовой фазе (1) и в конденсированном состоянии (2).

пазоне частот, соответствующем валентным колебаниям С–Н связи молекулы с максимумом поглощения на частоте $\nu_1 = 2996 \text{ см}^{-1}$. Можно отметить, что максимумы поглощения для газовой и конденсированной фаз практически совпадают в пределах погрешности измерений. Отличие в спектрах выражается в незначительном сужении полос поглощения для конденсированного состояния фреона по сравнению с газовой фазой. В целом, можно сказать, что при данных условиях конденсации валентные колебания С–Н связи слабо реагируют на переход из газовой в твердую фазу. Этого нельзя сказать относительно других мод колебаний молекулы. На рис. 1(б) приведены спектры отражения в интервале частот колебаний мод ν_2 , ν_3 и ν_4 . Как видно, спектры для газовой и твердой фазы существенно отличаются как по форме и параметрам полос поглощения, так и по расположению друг относительно друга. Пики поглощения криоконденсатов фреона становятся существенно более узкими и более выраженными. Их амплитуды значительно превышают амплитуды поглощения соответствующих колебаний в газовой фазе. Кроме того, в спектре конденсированной пленки фреона появляются дополнительные пики, отсутствующие в газовой фазе (1374 , 1364 и 1247 см^{-1}). Общим для всех рассматриваемых пиков поглощения также является их «красное» смещение относительно спектра газовой фазы

Существенные отличия спектров поглощения фреона 134а в газовой и конденсированной фазах наблюдаются в диапазоне частот $400\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Особенно отчетливо это видно для полосы поглощения моды колебаний ν_6 (рис. 2(а)), для которой наблюдается не только значительное «красное» смещение в конденсированном состоянии (более чем на 50 см^{-1}), но и расщепление полосы на две составляющие с частотами минимумов на 1074 см^{-1} и 1059 см^{-1} . Существенные изменения наблюдаются и для моды ν_{15} , относящейся к A'' -группе симметрии [5], для которой также наблюдается «красное» смещение на 9 см^{-1} и резкое сужение полосы поглощения. Для колебаний ν_7 , ν_8 и ν_9 (рис. 2(б)) наиболее ярким проявлением изменения фазового состояния фреона является резкое уменьшение ширины полос поглощения с одновременным увеличением амплитуд поглощения рассматриваемых колебательных мод. При этом также наблюдается незначительное «красное» смещение минимумов поглощения.

Термостимулированные превращения в криопленках фреона 134а

Данный раздел посвящен анализу экспериментальных данных, демонстрирующих термостимулированные превращения в криопленках фреона 134а. Порядок проведения экспериментов был следующим. На первом этапе образец конденсировался при температуре подложки $T = 16 \text{ К}$ и давлении газовой фазы $P = 10^{-5}$ Торр.

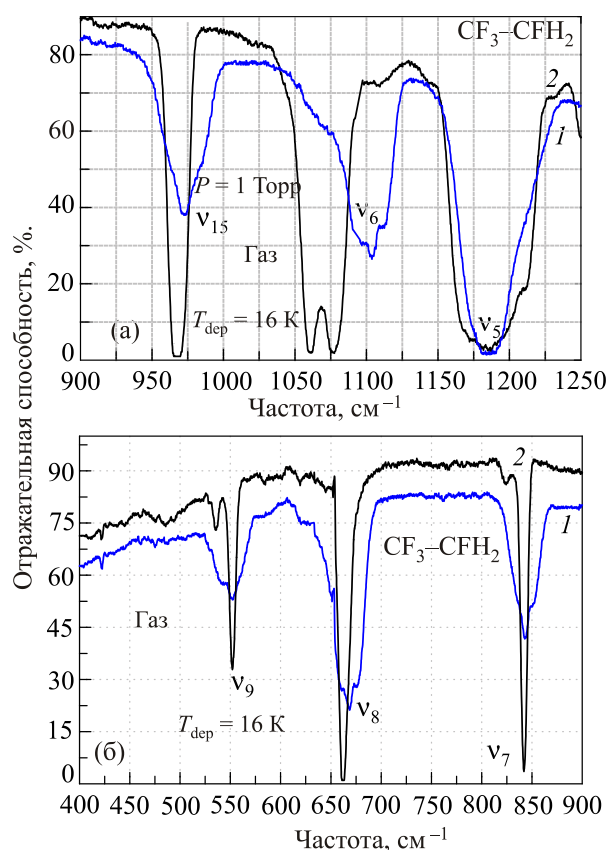


Рис. 2. Спектры поглощения газообразного фреона 134а (1) и криоосажденной пленки толщиной 2,5 мкм (2).

Как и в предыдущем разделе, толщина образца составляла $d = 2,5 \text{ мкм}$. Далее измеряли спектр поглощения пленки при $T = 16 \text{ К}$, после чего образец нагревали до температуры, при которой можно было предположить, что в криопленке произошли структурные превращения. Для фреона 134а эта температура составляла приблизительно $T = 80 \text{ К}$. Затем измеряли спектр поглощения при $T = 80 \text{ К}$, и этот спектр сравнивали с результатами измерений при $T = 16 \text{ К}$. На основании сравнения этих спектров находили значение частоты наблюдения, на которой сигнал ИК спектрометра может меняться максимальным образом. На втором этапе измерений образец вновь конденсировался при $T = 16 \text{ К}$, ИК спектрометр устанавливали на частоте наблюдения и осуществляли нагрев с одновременным и непрерывным измерением температуры и сигнала ИК спектрометра. Предполагалось, что при наличии термостимулированных превращений в образце будут меняться параметры выбранной полосы поглощения — ее ширина и положение максимума поглощения, что найдет свое отражение в изменении сигнала спектрометра на частоте наблюдения. Полученная таким образом температурная зависимость сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения будет являться следствием термостимулированных структурных изменений в полученном образце. Ранее такой подход продемонстрировал свою высокую эффективность при пер-

вичном анализе наличия структурно-фазовых превращений в исследуемых образцах [6–8]. Результаты таких измерений на частоте наблюдения $\nu = 842 \text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 3.

Из приведенной на рис. 3 зависимости можно сделать общий вывод о наличии в рассмотренном диапазоне температур различных структурных состояний образца и о возможных превращениях между этими состояниями, а также выделить следующие температурные интервалы, которым соответствуют характерные изменения зависимости.

Интервал 16–60 К. Для этого интервала температур характерно увеличение сигнала ИК спектрометра на выбранной частоте наблюдения, что может явиться следствием изменения ширины полосы поглощения или ее положения. Для более полной информации об изменении спектральных характеристик в этом интервале температур нами были проведены измерения спектров поглощения в окрестностях основных частот колебаний молекул фреона 134а и их мод. Эти данные приведены на рис. 4 и 5. На рис. 4 представлены полосы поглощения, относящиеся к группе A' -симметрии, для которой характерно изменение дипольного момента, параллельного относительно плоскости симметрии [5]. На каждом из рисунков приведены два спектра: спектр, полученный сразу после криоконденсации при $T_{\text{dep}} = 16 \text{ К}$, и спектр после отогрева от $T = 16 \text{ К}$ до $T_{\text{heat}} = 50 \text{ К}$.

Как видно на рис. 4(а), повышение температуры от $T = 16 \text{ К}$ до $T = 50 \text{ К}$ приводит к незначительному уширению и смещению в длинноволновую область спектра («красное» смещение) спектральной полосы поглощения колебания ν_9 . При этом коротковолновая часть спектра не меняет своего положения. Аналогичное поведение демонстрирует полоса поглощения колебания ν_8 (рис. 4(б)). В то же время для ν_7 -колебаний (рис. 4(в))

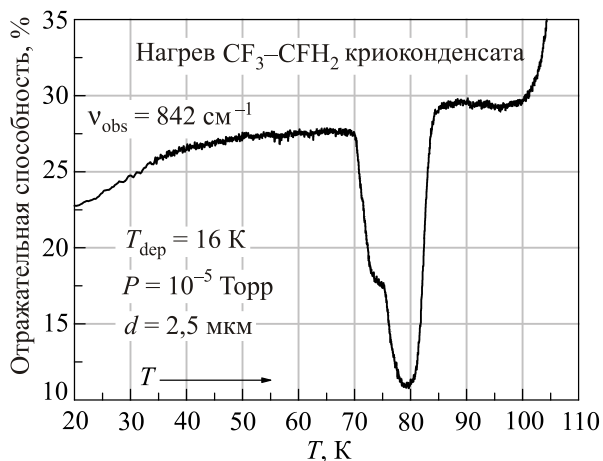


Рис. 3. Изменение сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}} = 842 \text{ см}^{-1}$ в процессе отогрева криоконденсата фреона 134а от $T = 16 \text{ К}$ до температуры сублимации $T = 110 \text{ К}$. Скорость нагрева $V_{\text{heat}} = 0,05 \text{ К/с}$.

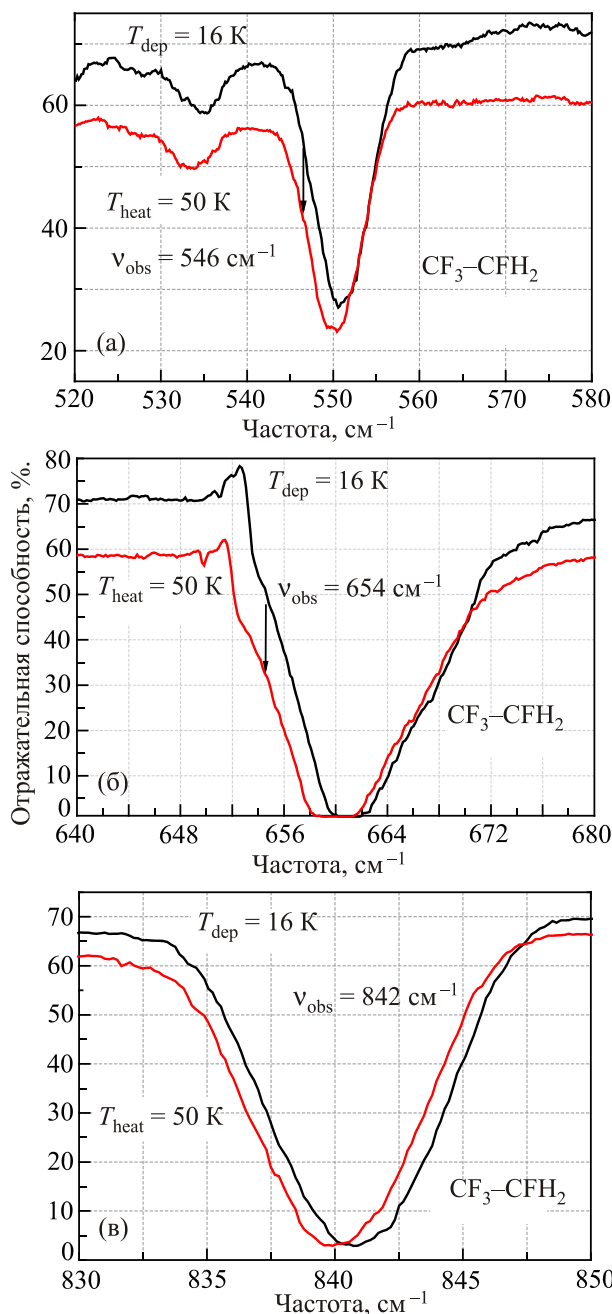


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Изменения спектров поглощения колебаний ν_9 (а), ν_8 (б) и ν_7 (в) в ходе нагрева криопленки фреона 134а от 16 К до 50 К.

наблюдается общее «красное» смещение полосы поглощения при сохранении ее ширины. Стрелкой указано изменение сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения, которое демонстрируется на рис. 3.

На рис. 5 приведены спектры поглощения в окрестностях частот колебаний ν_6 , ν_5 и ν_4 . Видно, что для рассмотренных типов колебаний нагрев образца от 16 до 50 К практически не влияет на спектры поглощения. На рис. 4 и 5 не приведены данные для интервала частот 940–990 см^{-1} , соответствующего колебаниям ν_{15} молекулы $\text{CF}_3\text{-CFH}_2$. В отличие от представленных на

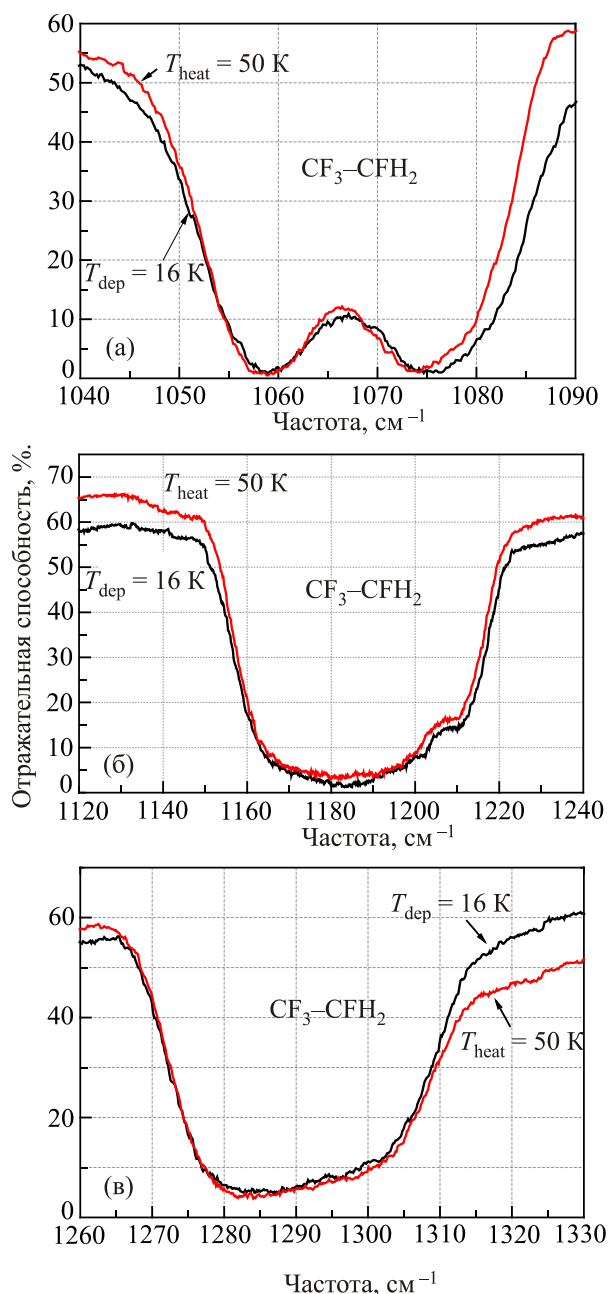


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Изменение спектров поглощения в окрестностях частот колебаний ν_6 (а), ν_5 (б) и ν_4 (в) в ходе нагрева криопленки фреона 134а от 16 К до 50 К.

рисунках, этот тип колебания относится к группе симметрии A'' , для которой характерно перпендикулярное направление изменения вектора дипольного момента относительно плоскости симметрии. Ниже отдельно будет проведен детальный анализ наблюдаемых спектральных особенностей в окрестностях данных частот.

Интервал 70–90 К. Как следует из данных, приведенных на рис. 3, наиболее существенные и резкие изменения в состоянии образца криоконденсата фреона 134а происходят в интервале температур от 70 до 90 К. На рис. 6 и 7 приведены колебательные спектры в окрестностях частот указанных мод колебаний молекулы

фреона 134а. Данные сравниваются со спектрами, полученными при температуре конденсации $T = 16 \text{ K}$. Так, на рис. 6 представлены спектры поглощения криоконденсата фреона 134а для колебаний ν_9 (а), ν_8 (б) и ν_7 (в).

Как видно, для моды ν_9 изменение температуры практически не влияет на положение и амплитуду полосы поглощения. Иначе обстоит дело с колебаниями ν_8 (рис. 6(б)) и ν_7 (рис. 6(в)). Видно, что повышение температуры в интервале 70–90 К первоначально приводит к «синему» смещению полос поглощения (пунктирная

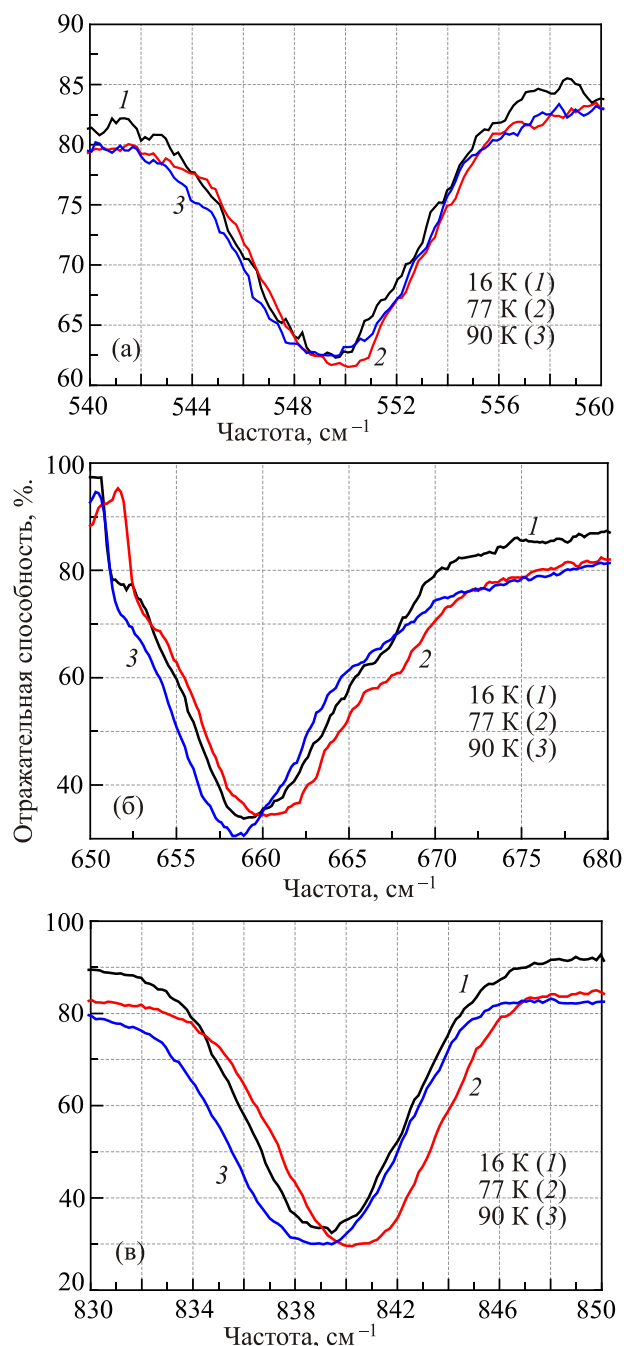


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Колебательные спектры криоконденсатов фреона 134а в окрестностях частот колебаний ν_9 (а), ν_8 (б) и ν_7 (в) при нагреве от $T = 16 \text{ K}$ до $T = 77$ и 90 K .

кривая 77 К). Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому «красному» смещению (спектр, отмеченный 90 К).

Аналогичные данные для полос поглощения колебаний ν_6 (а), ν_5 (б) и ν_4 (в) в ходе последовательного нагрева криоконденсата фреона от $T = 16$ К до $T = 77$ К и $T = 90$ К приведены на рис. 7. Как видно, для колебания ν_6 (а) наблюдается существенное влияние температуры на положение полос поглощения. Повышение температуры сначала приводит к смещению полосы поглощения в коротковолновый диапазон с последующим «красным» смещением в ходе дальнейшего повышения температу-

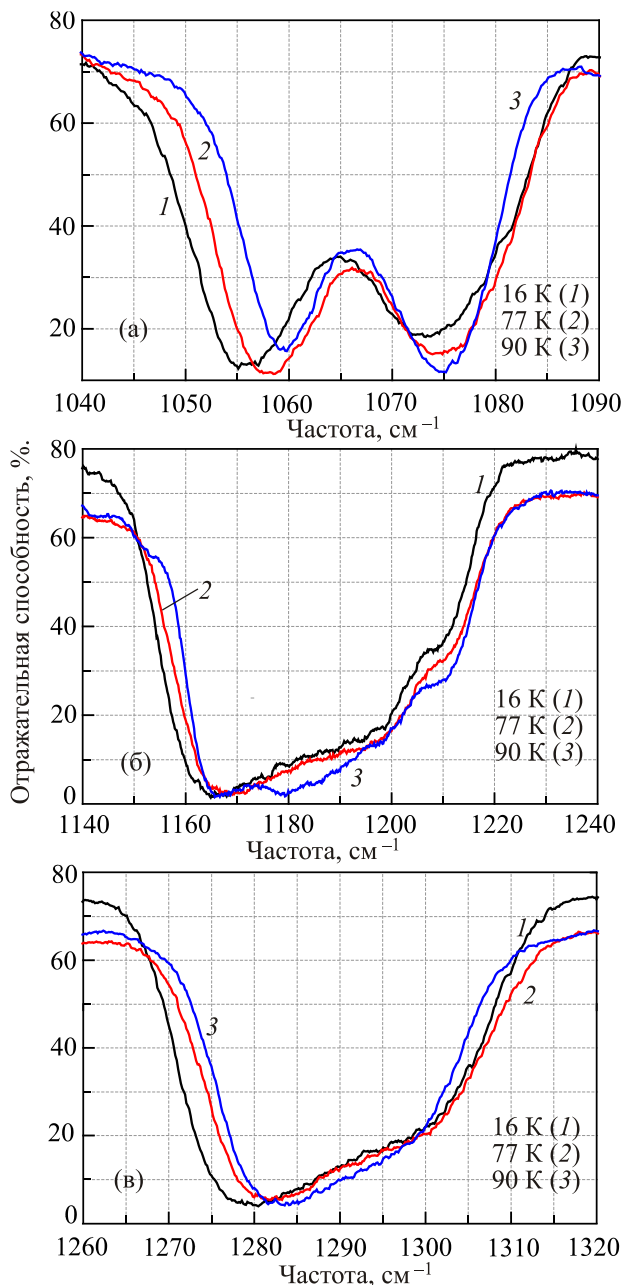


Рис. 7. (Онлайн в цвете) ИК спектры поглощения колебаний ν_6 (а), ν_5 (б) и ν_4 (в) в ходе последовательного нагрева тонкой пленки криоконденсата фреона 134а.

ры. В то же время для колебаний, соответствующих модам ν_5 (б) и ν_4 (в), повышение температуры приводит к последовательному «синему» смещению полос.

Отдельного внимания заслуживает анализ поведения полосы поглощения, соответствующей колебаниям моды ν_{15} , относящейся к типу симметрии A'' (рис. 8). На графике приведены спектры, полученные при температуре конденсации $T_{\text{dep}} = 16$ К, после отогрева до $T_{\text{heat}} = 50$ К, после дальнейшего отогрева до $T_{\text{heat}} = 90$ К и реохлаждения от $T = 90$ К до $T_{\text{cool}} = 16$ К. Как видно, повышение температуры образца от $T = 16$ К до $T = 50$ К приводит к «красному» смещению полосы в целом при сохранении ширины пика. Дальнейшее повышение температуры образца приводит к резким изменениям формы полосы поглощения. Как видно, прохождение образцом интервала температур 77–90 К сопровождается не только изменением положения полос поглощения, но и расщеплением этой полосы. При этом данные превращения являются необратимыми, так как охлаждение образца от $T = 90$ К до $T = 16$ К не влияет на положение и форму полос поглощения.

Результаты, приведенные на рис. 8, наглядно демонстрируют тот факт, что повышение температуры образца приводит к структурным превращениям, проявляющимся, с одной стороны, в «красном» смещении полосы поглощения в целом, а с другой стороны, в расщеплении этой полосы. Возникает вопрос, в какой степени эти изменения спектров связаны между собой. С этой целью нами были проведены исследования влияния температуры на рассматриваемую полосу поглощения при различных фиксированных частотах наблюдения. При этом значения частот наблюдения выбирались таким образом, чтобы изменение сигнала ИК спектрометра на одной из них соответствовало смещению полосы поглощения, в то время как другая частота наблюдения «контролировала» процесс ее расщепления. Эти данные для частот наблюдения $\nu_{\text{obs}} = 958$ cm^{-1} и 965 cm^{-1} показаны на рис. 9.

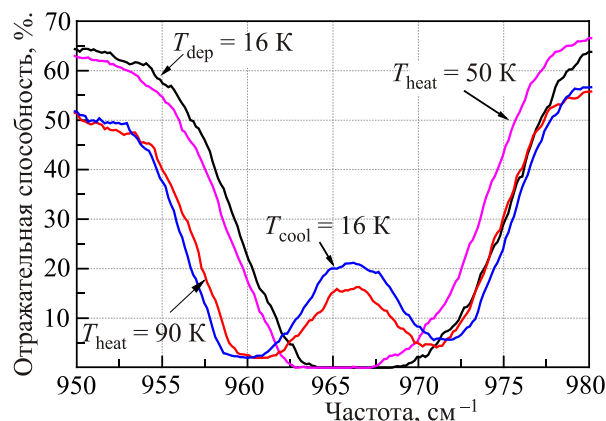


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Спектры криоконденсатов фреона 134а, конденсированных при $T_{\text{dep}} = 16$ К, отогретых до $T_{\text{heat}} = 50$ К и $T_{\text{heat}} = 90$ К и вновь охлажденных до $T_{\text{cool}} = 16$ К.

На рис. 9(а) для наглядности приведены спектры поглощения, измеренные при указанных температурах, а на рис. 9(б) — кривые изменения сигнала ИК спектрометра на указанных частотах наблюдения, полученные в ходе непрерывного нагрева образца от температуры криоосаждения $T_{\text{dep}} = 16$ К до $T = 90$ К. Частота наблюдения $\nu_{\text{obs}} = 958 \text{ см}^{-1}$ «контролирует» смещение полосы поглощения, а $\nu_{\text{obs}} = 965 \text{ см}^{-1}$ — процесс расщепления этой полосы.

Как видно на рисунке, повышение температуры образца от температуры осаждения $T_{\text{dep}} = 16$ К до температуры $T = 60$ К (рис. 8) сопровождается постепенным «красным» смещением полосы поглощения, что согласуется с результатами для других колебаний, приведенных на рис. 4. Начиная от температуры $T = 73,5$ К, полоса поглощения резко смещается в коротковолновую область (пунктирная кривая при $T = 77$ К), что наглядно демонстрируют кривые на частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}} = 958 \text{ см}^{-1}$ и 965 см^{-1} . Это свидетельствует о возможных структурных изменениях в криоконденсате фреона 134а. Из приведенных на рис. 9(а) данных также можно сделать вывод, что интервал температур от $T = 75,5$ К до $T = 77,5$ К соответствует стабильному состоянию пленки.

В ходе дальнейшего повышения температуры, начиная с ее значения $T = 77,5$ К, предполагаемые струк-

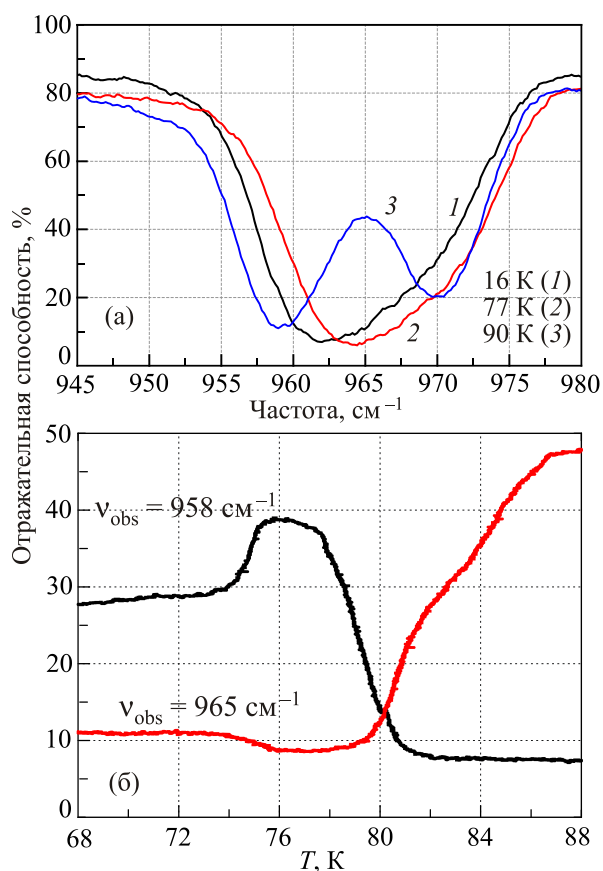


Рис. 9. (Онлайн в цвете) Изменение положения и формы полосы поглощения колебания ν_{15} (а) и сигнала ИК спектрометра на частотах наблюдения 958 и 965 см^{-1} (б).

турные изменения в пленке приводят к резкому смещению полосы ν_{15} в длинноволновую часть спектра, на что указывает резкое падение сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}} = 958 \text{ см}^{-1}$. Необходимо отметить, что при этом на частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}} = 965 \text{ см}^{-1}$, контролирующего расщепление полосы, сигнал ИК спектрометра не меняется. Таким образом, процесс расщепления полосы поглощения непосредственно не связан с наблюдаемым изменением положения полосы ν_{15} . Более того, это свидетельствует также о том, что полоса не смещается в целом, а идет ее уширение в «красном» направлении при сохранении положения коротковолновой ветви.

Наблюдаемое резкое изменение сигнала ИК спектрометра на частоте $\nu_{\text{obs}} = 958 \text{ см}^{-1}$ осуществляется до $T = 81,5$ К, после чего состояние пленки стабилизируется и остается неизменным вплоть до температуры испарения при $T = 110$ К. Что касается расщепления полосы ν_{15} , то резкие изменения сигнала спектрометра на частоте $\nu_{\text{obs}} = 965 \text{ см}^{-1}$ начинаются от $T = 79$ К и завершаются при $T = 86,7$ К. При этом при $T = 82$ К отмечается заметное изменение в динамике процесса, выраженное в изломе температурной зависимости сигнала спектрометра при этой температуре. Таким образом, можно сделать вывод, что при завершении процесса уширения полосы поглощения при $T = 81,5$ К, процесс ее расщепления продолжается вплоть до $T = 86,7$ К.

Для получения дополнительной информации поведения криопленок фреона в процессе отогрева нами были получены кривые температурной зависимости сигнала ИК спектрометра на других частотах наблюдения, соответствующих основным типам колебаний молекулы. Эти данные приведены на рис. 10 для частот $\nu = 842 \text{ см}^{-1}$ (ν_7), $\nu = 958 \text{ см}^{-1}$ (ν_{15}), $\nu = 1055 \text{ см}^{-1}$ (ν_6), $\nu = 965 \text{ см}^{-1}$ (ν_{15}). Как видно на рисунке, наиболее ранние изменения кривых отогрева отмечаются для частоты наблюдения $\nu = 842 \text{ см}^{-1}$. В интервале от $T = 70$ К до $T = 73$ К сигнал ИК спектрометра на этой частоте резко уменьшается, что соответствует «синему» смещению полосы поглощения. Далее в интервале температур 74 – 75 К сигнал ИК спектрометра не меняется, что позволяет нам предположить существование в этом интервале температур некоего квазистабильного состояния пленки.

Значение температуры около $T = 75$ К является общей температурой начала изменений для всех колебаний, представленных на рис. 10. От $T = 75$ К до $T = 77$ К отмечается сужение полос поглощения в более высокочастотную область спектра. Далее приблизительно в интервале температур 77 – 79 К изменения для большинства полос вновь прекращаются, что также может свидетельствовать о существовании в этом диапазоне температур устойчивого состояния пленки. Далее от $T = 80$ К до $T = 84$ К наблюдаются резкие изменения рассматриваемых кривых, свидетельствующие о значительном сме-

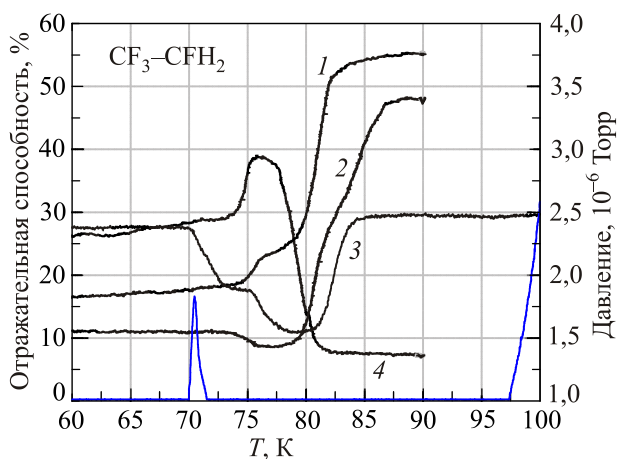


Рис. 10. Влияние температуры криоконденсата фреона 134а на величину отражательной способности образца при указанных частотах. Нижний график — скачкообразное увеличение давления в камере при $T = 70$ К. ν_{obs} , см^{-1} : 1055 (1), 962 (2), 842 (3), 960 (4).

щении спектральных полос поглощения в «красную» область спектра мод ν_7 , ν_8 , ν_{15} (рис. 6 и 9) и «синем» смещении колебаний ν_6 , ν_5 и ν_4 (рис. 7). Последующее повышение температуры от 84 К вплоть до температуры сублимации 100 К не приводит ни к каким изменениям в спектрах, что является свидетельством существования в этих условиях стабильной фазы твердого фреона 134а.

Важно также отметить дополнительный экспериментальный факт, что в интервале температур нагрева образца 70–72 К наблюдается незначительное увеличение давления в камере. Этот эффект может служить дополнительным и независимым подтверждением того, что в данном интервале температур осуществляются структурные превращения в пленке фреона. В процессе этих превращений возникают каналы, через которые осуществляется диффузия ранее захваченных молекул азота к поверхности образца.

На основании полученных результатов с учетом спектральных особенностей всех рассмотренных колебаний молекулы фреона можно утверждать, что в интервале температур 70–84 К образец твердого фреона 134а претерпевает ряд последовательных структурных изменений. Ранее такое поведение криоконденсатов было установлено для криовакуумных конденсатов воды, этанола, тетрахлорометана и других веществ [7–9]. Эти структурные изменения могут включать в себя переход между состояниями с различной степенью разупорядоченности, переход от стеклообразного состояния в состояние сверхпереохлажденной жидкой фазы, кристаллизацию этой жидкой фазы, а также превращения между различными кристаллическими состояниями [10–13]. К сожалению, в литературе отсутствуют подробные данные о фазовой диаграмме твердого фреона 134а при низких температурах, во всяком случае, в нашем распоряжении

имеется только одна статья, связанная с его структурными исследованиями [14]. Согласно этим данным, в процессе охлаждения жидкого фреона 134а ниже температуры плавления $T = 156$ К твердый фреон 134а имеет объемно-центрированную кубическую решетку с ориентационно-разупорядоченной вращательной подсистемой. Дальнейшее понижение температуры приводит к постепенному упорядочению вращательной подсистемы при достижении температуры около 120 К. В интервале температур 108–110 К имеет место структурный фазовый переход от кубической к моноклинной решетке. По данным [14] этот процесс сопровождается скачком плотности около 5%, что связано с изменением плотности упаковки молекул фреона. Таким образом, последовательность превращений из жидкой в твердую фазу фреона 134а состоит из следующих этапов: жидкость–пластический кристалл–кубический кристалл–моноклинный кристалл.

Определенную информацию для понимания природы обнаруженных нами превращений в пленках фреона 134а могут предоставить данные о наличии или отсутствии релаксационных процессов, протекающих в образцах при постоянных значениях температуры в окрестностях температуры стеклования T_g . Результаты таких экспериментов для частот наблюдения 842 и 958 см^{-1} при фиксированных значениях температуры приведены на рис. 11. На основании приведенных на рис. 10 данных в качестве предполагаемой температуры стеклования нами рассматривались значения в окрестностях $T = 70$ К. Из приведенных на рис. 11 экспериментальных данных видно, что при температурах образцов около 71 К наблюдаются релаксационные процессы, протекающие в масштабах лабораторного времени. Так, нижняя кривая рисунка отражает изотермическое изменение во времени положения полосы поглощения моды ν_7 при частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}} = 842$ см^{-1} . Поддержание температуры образца 63 К не привело к каким-либо суще-

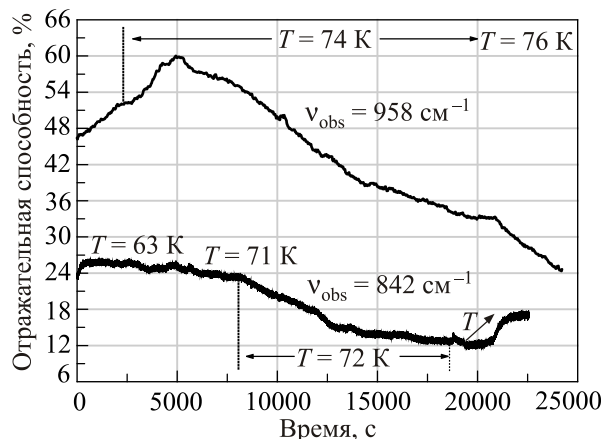


Рис. 11. Изменение во времени положения полосы поглощения ν_7 и ν_{15} на частотах наблюдения ν_{obs} 842 и 958 см^{-1} при фиксированных значениях температуры.

ственным изменениям на протяжении времени от 0 до 5000 с. И только при повышении температуры до величины 71 К начинаются изменения, однако их динамика незначительна для разумного планирования эксперимента. Была установлена температура 72 К, после чего в течение 11000 с были зарегистрированы изменения, приведенные на рис. 11. Необходимо отметить, что эти изменения соответствуют «синему» смещению полосы поглощения моды ν_7 (рис. 6(в)), что очевидно является следствием структурных преобразований в исследуемом образце. Увеличение температуры при значении времени эксперимента 18500 с (стрелка вверх) приводит к быстрому прохождению термостимулированных этапов превращений, приведенных на рис. 3 и рис. 10.

Верхняя релаксационная кривая на частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}} = 958 \text{ см}^{-1}$ демонстрирует изменение во времени формы и положения полосы поглощения моды ν_{15} . Исходя из выбора оптимального времени проведения эксперимента начальная температура подложки была установлена $T = 74 \text{ К}$. В результате общее время наблюдения при $T = 74 \text{ К}$ составило приблизительно 18000 с. Видно, что поведение релаксационной кривой имеет немонотонный характер. Первоначально во временном интервале от 2500 до 5000 с сигнал ИК спектрометра увеличивается на выбранной частоте. Для частоты наблюдения 958 см^{-1} это означает «синее» смещение полосы поглощения или ее сужение. Далее после временной отсечки 5000 с релаксационный процесс проявляется в уменьшении сигнала ИК спектрометра, что означает значительное «красное» смещение полосы поглощения или изменение ее формы. И то и другое служит основанием для предположения о структурных превращениях в наблюдаемом образце.

Представленные на рис. 11 результаты, опираясь на полученные ранее данные для других веществ [15–17], можно интерпретировать как переход криоконденсированной пленки фреона из состояния стекла в состояние сверхпереохлажденной жидкой фазы. Изменения при фиксированной температуре в течение длительного времени наблюдения являются наиболее характерными проявлениями такого рода превращений. Также типичным для этих превращений является высокая зависимость скорости их протекания от поддерживаемой температуры подложки. Наглядно это демонстрируется на рис. 12, на котором представлены увеличенные фрагменты релаксационных кривых рис. 11.

Как видно, незначительное увеличение температуры приводит к резкому увеличению скорости протекания релаксационных процессов. Так, средняя скорость релаксации при температуре $T = 71 \text{ К}$ составляет $V = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; при $T = 72 \text{ К}$ — $V = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; при $T = 74 \text{ К}$ — $V = 0,7 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и при $T = 76 \text{ К}$ — $V = 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, увеличение температуры на 5 градусов приводит к росту скорости релаксаций практически на два порядка.

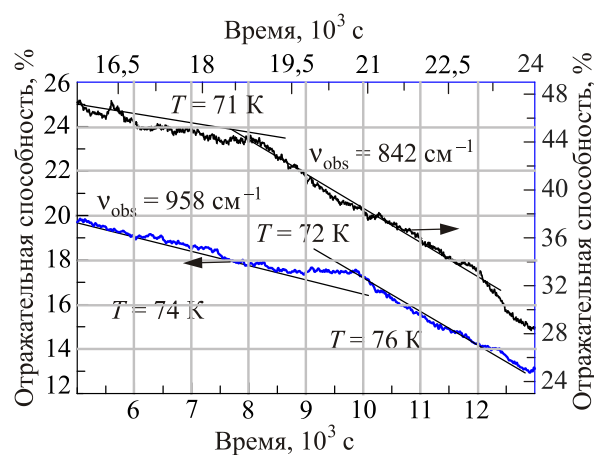


Рис. 12. (Онлайн в цвете) Влияние температуры поддержания образца на динамику изотермических релаксационных процессов криоконденсатов фреона 134а.

3. Выводы

Как нам известно, в работе впервые измерены колебательные спектры тонких криоконденсированных пленок фреона $\text{CF}_3\text{-CFH}_2$ при низких температурах. Сравнение данных для газовой и твердой фазы показало, что наряду с вполне ожидаемыми отличиями в спектрах поглощения этих двух фаз (резкое сужение полос поглощения и их «красное» смещение) обнаружено расщепление полосы поглощения моды ν_6 , что находится в согласии с данными работы [5]. Что касается собственно конденсированного состояния, то на основании полученных ИК спектрометрических данных нами сделан ряд предположений о существовании в интервале температур 16–90 К нескольких структурных модификаций твердого фреона 134а, а также термостимулированных превращений между ними.

Интервал температур 16–60 К. При температуре конденсации $T = 16 \text{ К}$ образуется аморфное состояние фреона 134а. Об этом свидетельствует практически гауссовская форма полос поглощения основных мод колебаний молекулы. Повышение температуры приблизительно до 50–60 К приводит к постепенным изменениям спектров поглощения, что, как мы полагаем, связано с последовательными термостимулированными превращениями одного аморфного состояния в другое, аналогичное поведению аморфных состояний криовакуумных конденсатов воды [16]. В результате формируется аморфное состояние, подобное образующемуся в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы.

Интервал температур 70–90 К. Он характеризуется рядом превращений, что отражается в положении полос поглощения. Так, при $T = 70 \text{ К}$ имеет место резкое уменьшение сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения $\nu = 842 \text{ см}^{-1}$ (рис. 10), что соответствует «синему» смещению полосы поглощения моды ν_7 . Кроме того, при $T = 70 \text{ К}$ 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 процессов стеклования в воде и этаноле [7,8,18], а также учитывая данные [14], мы делаем следующие предположения относительно температуры стеклования и последующих превращений.

Температура стеклования 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 70 К (рис. 10). 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 [7,8,18].

Сделанный вывод находится в некотором противоречии с нашими же экспериментальными данными. На основании проведенных нами исследований при фиксированных температурах, представленных на рис. 11 и 12, можно утверждать, что при указанных температурах реализуется во времени релаксационный процесс, который также может быть интерпретирован как переход из стеклообразного состояния в состояние сверхпереохлажденной жидкой фазы (SCL). И тогда температура стеклования должна быть выше температуры 76 К. Тот факт, что скорость релаксации зависит от температуры (рис. 12), также мог бы служить дополнительным подтверждением наличия перехода стекло–сверхпереохлажденная жидкость в рассматриваемом интервале температур. Вместе с тем, повторяющийся в разных экспериментах термодесорбционный выброс в вакуумную камеру криозахваченного азота (кривая «давление» в нижней части рис. 10) является серьезным указанием на то, что температура стеклования криоконденсированного фреона 134а равна 70 К. Аналогичный подход при анализе свойств сверхпереохлажденных жидкостей, в частности этанола и метанола, эффективно продемонстрирован в [19].

Указанное противоречие может быть устранено в рамках следующего предположения. При $T_g = 70$ К начинается переход стеклообразного состояния фреона 134а в состояние сверхпереохлажденной жидкости. Этот процесс осуществляется очень медленно и реально в масштабах лабораторного времени мы его фиксируем при повышенных значениях температуры 72–76 К. В результате образуется SCL в перегретом состоянии, что приводит к началу кристаллизации жидкой фазы в

состояние пластического кристалла. При этом лимитирующей стадией процесса кристаллизации является образование жидкой фазы из стеклообразного состояния. Указанный процесс осуществляется в интервале температур 75–78 К, что наглядно демонстрирует поведение зависимостей для различных частот наблюдения, представленных на рис. 10.

Переход пластического кристалла в моноклинный кристалл начинается при температуре около 78 К и сопровождается резкими изменениями формы полос поглощения и их положения. Наиболее четким индикатором фазового перехода является расщепление полосы поглощения колебания ν_{15} , что наглядно демонстрируется на рис. 8 и 9. На рис. 10 также видно, что данный переход является размытым и осуществляется в интервале температур 78–83 К. Образующаяся моноклинная фаза является стабильной. Отсутствие изменений в колебательных спектрах пленки фреона 134а в ходе последующих термоциклирований от $T = 90$ К говорит о том, что это кристаллическое состояние является устойчивым и необратимым.

1. S.S. Chen, A.S. Rodgets, J. Chao, R.C. Wilhoit, and B.J. Zwolinski, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4**, 441 (1975).
2. F. Cappellani and G. Restelli, *Spectrochim. Acta* **48A**, 1127 (1992).
3. D. Newnham, J. Ballard, and M. Page, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **55**, 373 (1996).
4. A.D. Lopata and J.R. Durig, *J. Raman Spectrosc.* **6**, 61 (1977).
5. L. Xu, A. Andrews, R. Cavanagh, G. Fraser, K. Irikura, F. Lovas, J. Grabow, W. Stahl, and M. Crawford, *J. Phys. Chem.* **A101**, 2288 (1997).
6. A. Drobyshev, N. Atapina, and D. Garipogly, *Fiz. Nizk. Temp.* **19**, 567 (1993) [*Low Temp. Phys.* **19**, 404 (1993)].
7. А. Алдияров, М. Ариюткина, А. Дробышев, В. Курносов, *ФНТ* **37**, 659 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 524 (2011)].
8. А. Дробышев, К. Абдыкалыков, А. Алдияров, В. Курносов, Н. Токмолдин, Д. Жумагалиулы, *ФНТ* **33**, 916 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 699 (2007)].
9. Y. Chua, M. Tyllinski, S. Tatsumi, M. Ediger, and C. Schick, *J. Chem. Phys.* **144**, 244503 (2016).
10. T. Hama and N. Watanabe, *Chem. Rev.* **113**, 8783 (2013).
11. T. Loerting, K. Winkel, M. Seidl, M. Bauer, C. Mitterdorfer, P. Handle, C. Salzmann, E. Mayer, J. Finney, and D. Bowron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8783 (2011).
12. D.T. Bowron, J.L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, T. Loerting, E. Mayer, and A.K. Soper, *J. Chem. Phys.* **125**, 194502 (2006).
13. Pablo G. Debenedetti, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R1669 (2003).
14. M. Brunelli and A.N. Fitch, *Zeitschrift fur Kristallographie* **217**, 395 (2002).
15. M.A. Ramos, I.M. Shmyt'ko, E.A. Arnautova, R.J. Jimernez-Rioboro, V. Rodriguez-Mora, S. Vieira, and M.J. Capitan, *J. Non-Crystalline Solids* **352**, 4769 (2006).

16. P. Jenniskens, S.F. Banham, D.F. Blake, and M.R.S. McCoustra, *J. Chem. Phys.* **107**, 1232 (1997).
17. А. Дробышев, А. Алдияров, К. Катпаева, Е. Коршиков, В. Курносов, Д. Соколов, *ФНТ* **39**, 919 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39** (8), 714 (2013)].
18. А. Алдияров, А. Дробышев, Е. Коршиков, В. Курносов, and Д. Соколов, *Phys. Solid State* **54**, 1475 (2012).
19. Jesper Matthiesen, R. Scott Smith, and Bruce D. Kay, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 557 (2011).

IR studies of thermally stimulated structural phase transformations in cryovacuum condensates of Freon 134a

A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, and A. Shinbayeva

The method of cryovacuum condensation of thin gas films with the formation, including the glassy states provides ample opportunities for precise control and maintenance of the formation conditions of studied samples. It allows researchers to formulate and solve the question of the relationship between the formation conditions and the structure of molecules on the one hand, and the degree of kinetic stability of cryocondensates, including organic glasses. In this study, the objects of investi-

gation are thin films of Freon 134a cryovacuum condensates condensed on a cooled metal substrate from the gas in the deposition temperatures range from 16 to 100 K and the gas phase pressures from 10^{-4} to 10^{-6} Torr. A comparison between the vibrational spectra of Freon 134a in the gas phase and in the cryocondensed state is given. The results of IR spectrometric studies of cryovacuum condensates of Freon 134a 2.5 μm thick in the frequency range 400–4200 cm^{-1} are presented. On the basis of the obtained spectra and data on their thermally stimulated transformations, it is assumed that in the temperature range 16–60 K Freon 134a cryocondensates are in an amorphous state with different degrees of amorphization. At the temperature $T_g = 70$ K, a transition from the amorphous glassy state to the state of the supercooled liquid phase takes place, followed by its crystallization into the state of a plastic crystal. In the temperature range 78–80 K, the transition of a plastic crystal to a crystalline state with a monoclinic lattice begins.

PACS: 61.50.-f Structure of bulk crystals;
78.30.-j Infrared and Raman spectra;
68.35.Rh Phase transitions and crystal phenomena.

Keywords: Freon, crystallization, structural transformations, cryovacuum condensates, vitrification.