

# ИК спектрометрические исследования тонких пленок криовакуумных конденсатов метана и смеси метан–вода

А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Соколов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, г. Алматы, 050040, Казахстан

E-mail: Andrei.Drobyshev@kaznu.kz

Статья поступила в редакцию 19 июля 2016 г., после переработки 15 августа 2016 г., опубликована онлайн 24 января 2017 г.

Приведены результаты ИК спектрометрических исследований тонких пленок криовакуумных конденсатов метана и смеси метан–вода в интервале температур от 16 до 36 К. Давление конденсации составляло  $P = 10^{-4}$  Торр, толщина образцов варьировалась от 1 до 5 мкм. Для криоконденсатов чистого метана установлена взаимосвязь между положением полосы поглощения деформационных колебаний и  $\alpha$ – $\beta$ -фазовым переходом в твердом метане. Растянутость перехода по температуре и по времени объясняется температурной зависимостью времени спин-ядерной релаксации в молекулах метана. Результаты исследований как 20% смеси метана с водой, так и двухслойных образцов метан–вода продемонстрировали, что в интервале температур 27–31 К наблюдаются резкие изменения положения и амплитуды поглощения полосы деформационных колебаний  $\nu = 1300 \text{ см}^{-1}$ , что может быть обусловлено активизацией взаимодействия молекул метана и воды. Обнаружено смещение минимума полосы поглощения смеси по сравнению с чистым метаном ( $\nu_m = 1306 \text{ см}^{-1}$  для смеси против  $\nu_m = 1300 \text{ см}^{-1}$  для чистого метана), что может быть связано с процессами образования клатратов метана. Превращения, происходящие в пленке в интервале 27–32 К, свидетельствуют либо о продолжении процесса кластерообразования в пленке, либо о термостимулированных структурных превращениях уже в кластеризованном образце.

Наведено результати ІЧ спектрометричних досліджень тонких плівок криовакуумних конденсатів метану і суміші метан–вода в інтервалі температур від 16 до 36 К. Тиск конденсації становив  $P = 10^{-4}$  Торр, товщина зразків варіювалася від 1 до 5 мкм. Для криоконденсатів чистого метану встановлено взаємозв'язок між положенням смуги поглинання деформаційних коливань та  $\alpha$ – $\beta$ -фазовим переходом в твердому метані. Розтягнутість переходу по температурі й за часом пояснюється температурною залежністю часу спин-ядерної релаксації в молекулах метану. Результати досліджень як 20% суміші метану з водою, так і двошарових зразків метан–вода продемонстрували, що в інтервалі температур 27–31 К спостерігаються різкі зміни в положенні та амплітуді поглинання смуги деформаційних коливань  $\nu = 1300 \text{ см}^{-1}$ , що може бути обумовлено активізацією взаємодії молекул метану і води. Виявлено зміщення мінімуму смуги поглинання суміші в порівнянні з чистим метаном ( $\nu_m = 1306 \text{ см}^{-1}$  для суміші проти  $\nu_m = 1300 \text{ см}^{-1}$  для чистого метану), що може бути пов'язано з процесами утворення клатратів метану. Перетворення, що відбуваються в плівці в інтервалі 27–32 К, свідчать або про продовження процесу кластероутворення в плівці, або про термостимульовані структурні перетворення вже в кластеризованому зразку.

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

Ключевые слова: криоматрица, тонкие пленки, метан, вода, криоконденсат, ИК спектр.

## 1. Введение

Существуют по крайней мере три обстоятельства, которые привлекают внимание исследователей, изучающих свойства твердого метана, — астрофизический аспект, процессы образования и свойства клатратов

гидратов метана и процессы спин-ядерной конверсии в чистых метанах и их твердых растворах с различными газами. Что касается астрофизической направленности, то эти исследования значительно активизировались последние 25–30 лет, что связано, в первую очередь, с работой комплекса оптических приборов на орбите Земли.

Полученные данные позволили существенно дополнить наши знания относительно механизмов образования и свойств широкого круга веществ, существующих во Вселенной в криоконденсированном состоянии [1,2]. В частности, было обнаружено, что метан в твердой фазе существует на различных астрофизических объектах [3], как в плотных молекулярных облаках [4–6], так и на небольших космических телах солнечной системы, таких как спутник Сатурна Тритон [7] и ряд других транснептуновых объектов [8,9]. В большинстве работ наличие твердого метана подтверждено обнаружением полосы поглощения на частоте  $1300\text{ см}^{-1}$ . При этом подробный анализ профиля этой полосы позволяет сделать вывод, что твердый метан на этих объектах, скорее всего, не является чистым  $\text{CH}_4$ , а находится в смеси с водяным льдом [6]. Очевидно, что оценка поверхностной плотности метана на указанных космических объектах может быть осуществлена на основании результатов фундаментальных ИК спектрометрических исследований в диапазоне характеристических частот колебаний молекулы метана.

Не меньшее внимание привлекает изучение процессов формирования и свойств клатратов гидратов метана. Интерес к этим объектам обусловлен в первую очередь энергетическими соображениями, и именно выявление фундаментальных аспектов взаимодействия молекул воды и метана может способствовать решению известных прикладных задач [10]. Одним из удобных экспериментальных методов изучения свойств клатратов гидратов метана является метод газофазной соконденсации смеси паров воды и метана на холодную поверхность [11]. При этом предполагается, что условия нахождения метана в матрице воды будут способствовать процессу образования клатратов. Проведенные нами ранее исследования [12] подтверждают справедливость этих предположений. Очевидно, что в значительной степени рассматриваемая постановка задачи перекликается с астрофизическим подходом, описанным выше.

Что касается спин-ядерных конверсионных процессов [13–15], то их роль в процессе образования и трансформаций чистых льдов метана и их смесей с различными газами, а также в определении механизмов образования клатратов гидратов метана является важной, если не определяющей, тем более если учитывать тот факт, что термостимулированные спин-ядерные превращения осуществляются как в молекулах метана, так и в молекулах воды [16,17]. При этом необходимо также

учитывать наличие других явлений, способных существенно влиять на процессы структурообразования в ходе криоосаждения смеси метан–вода, в частности речь идет об эффекте спонтанной поляризации в пленках аморфной твердой воды [18], электрических эффектах, сопровождающих процесс криоосаждения и фазовые превращения в твердых пленках воды [19], и т.д.

Имея в виду, что рассмотренные выше процессы будут сопровождаться изменением колебательных спектров молекул воды и метана, как чистых, так и их смесей, можно констатировать, что одним из эффективных методов исследования описанных процессов является метод колебательной спектроскопии. Именно этот метод использован в данной работе для определения влияния условий криоосаждения этих веществ (температура, давление, концентрация) на ИК спектры образующихся пленок.

## 2. Эксперимент

В работе использован газообразный метан производства фирмы IHSANTECHNOGAZ чистотой 99,99%. Источником паров воды служила бидистиллированная вода чистотой 99,96%. Измерения проведены на установке и по методике, которые ранее подробно описаны в [20]. Основной температурный интервал измерений 14–36 К включал в себя температуру  $\lambda$ - $\beta$ -перехода метана ( $T = 20,4\text{ К}$ ). Процесс отогрева образцов проводился до температур полного их испарения, акцентируя внимание на температуре 137 К, являющейся температурой перехода стеклообразного состояния криоконденсатов воды в состояние сверхпереохлажденной жидкости и последующей ее кристаллизации. Таким образом, у исследуемых веществ выделялись особые значения температур, при которых для чистых составляющих метана и воды осуществлялись структурно-фазовые превращения, что, на наш взгляд, должно было найти свое отражение в результатах экспериментов.

Основные этапы экспериментов понятны из рис. 1. На первом этапе проводились ИК спектрометрические исследования чистых пленок метана. Измерения осуществлялись ИК спектрометром ИКС-29 со спектральным разрешением  $0,5\text{ см}^{-1}$ . Толщина конденсированной пленки составляла 1 мкм. Далее исследовались пленки, образованные из смеси метана (20%) и воды (80%). При этом толщина пленки смеси составляла 5 мкм, так что эффективное содержание метана в ней соответствовало экспериментам с чистым метаном, что

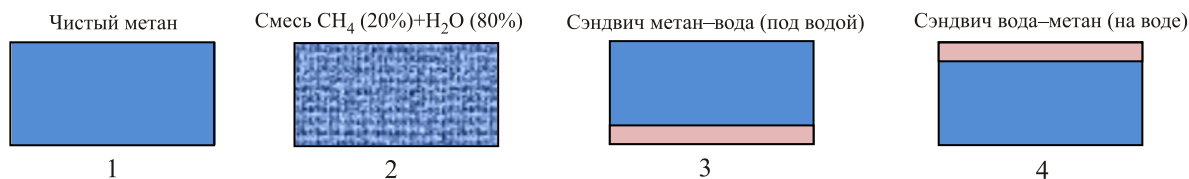


Рис. 1. Схема экспериментов.

позволяло проводить адекватные сравнения полученных результатов. Этот принцип соблюдался и для всех других экспериментов.

Особенность данной работы — проведение экспериментов с так называемыми сэндвичами. Суть их понятна из вставок 3, 4 на рис. 1. В случае 3 на подложку конденсировалась пленка метана толщиной 1 мкм, после чего непосредственно на пленку метана конденсировалась вода толщиной 4 мкм. В случае 4 сначала конденсировалась пленка воды толщиной 4 мкм, на которую осаждался метан толщиной 1 мкм.

Такая постановка экспериментов позволила достичь следующих целей. Во-первых, это дает возможность сравнить колебательные спектры образцов с одинаковым мольным содержанием метана, полученных различными путями и находящихся в различных состояниях. Во-вторых, проследить изменения, происходящие в образцах в процессе термоциклирования — повышения или понижения температуры в интервале температур существования твердого метана в условиях вакуума. И в-третьих, проконтролировать состояние метана в криоконденсате воды вплоть до полного испарения образца.

### 3. Результаты и обсуждения

В данной работе основная информация о поведении метана в различных его состояниях по отношению к воде получена на основании анализа колебательных спектров поглощения образцов, измеренных в интервале  $400\text{--}4200\text{ см}^{-1}$ . Вместе с тем, как и в ряде работ наших коллег [6–8], мы акцентируем внимание на анализе поведения полосы поглощения деформационных колебаний молекулы метана на частоте  $1300\text{ см}^{-1}$ , что связано с ее высокой чувствительностью к изменениям состояния исследуемых образцов.

На рис. 2 представлены результаты, полученные в процессе криоконденсации чистого метана. Исследовалось влияние температуры конденсации и последующего термоциклирования на положение полосы поглощения деформационных колебаний молекулы метана в окрестности  $\nu = 1300\text{ см}^{-1}$ . Данные получены при температуре конденсации 16 К (образование  $\beta$ -фазы метана), толщина пленки составляла  $d = 1\text{ мкм}$ . Как видно на рисунке, полоса поглощения, соответствующая конденсации при  $T = 16\text{ К}$  (кривая 1), имеет максимум поглощения на частоте колебаний молекулы  $\nu_m = 1300,6\text{ см}^{-1}$ . Ширина полосы на половине амплитуды поглощения ( $\Delta_{1/2}$ ) составляет  $15\text{ см}^{-1}$ . Повышение температуры образца до 33 К (кривая 2) приводит к резкому уширению полосы поглощения ( $\Delta_{1/2} = 24\text{ см}^{-1}$ ) и «красному» смещению положения максимума поглощения до  $\nu_m = 1303,5\text{ см}^{-1}$ . Это является следствием фазового перехода из  $\beta$ -фазы метана в  $\alpha$ -фазу, т.е. размораживания вращательно-колебательной подсистемы решетки метана. Последующее охлаждение пленки метана до перво-

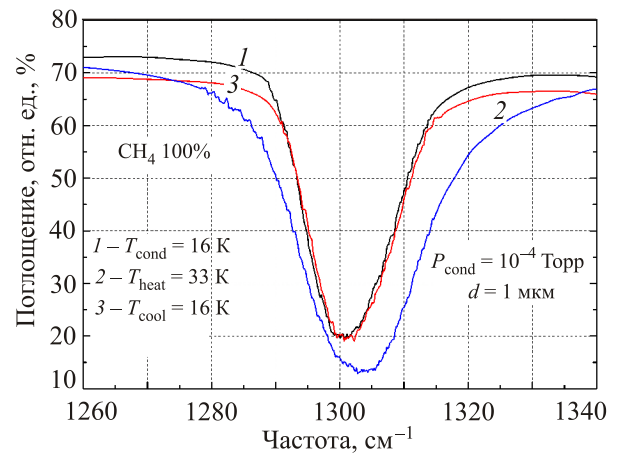


Рис. 2. (Онлайн в цвете) ИК спектры криоконденсата чистого метана толщиной  $d = 1\text{ мкм}$ : 1 — осаждение при  $T_{\text{cond}} = 16\text{ К}$ ; 2 — отогрев до  $T_{\text{heat}} = 33\text{ К}$ ; 3 — охлаждение до  $T_{\text{cool}} = 16\text{ К}$ .

начальной температуры конденсации 16 К (кривая 3) приводит к обратному переходу и, как следствие, практически к полному совпадению спектров 1 и 3, что подтверждает обратимость наблюдаемого перехода.

На рис. 3 приведены спектры поглощения пленки чистого метана толщиной  $d = 1\text{ мкм}$ , полученной в ходе конденсации образца при 32 К (кривая 1) и последующего изменения температуры (кривые 2 и 3). Максимум поглощения спектра 1 расположен на частоте колебаний молекулы  $\nu_m = 1300\text{ см}^{-1}$ , ширина полосы на половине амплитуды поглощения ( $\Delta_{1/2}$ ) составляет  $15,5\text{ см}^{-1}$ . Понижение температуры образца до 16 К (кривая 2) приводит к незначительному уменьшению амплитуды поглощения, смещению максимума поглощения до  $\nu_m = 1301\text{ см}^{-1}$  и к существенному уменьшению ширины полосы поглощения ( $\Delta_{1/2} = 10,2\text{ см}^{-1}$ ).

Очевидно, это также связано с фазовым переходом метана из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу, т.е. частичным заморажи-

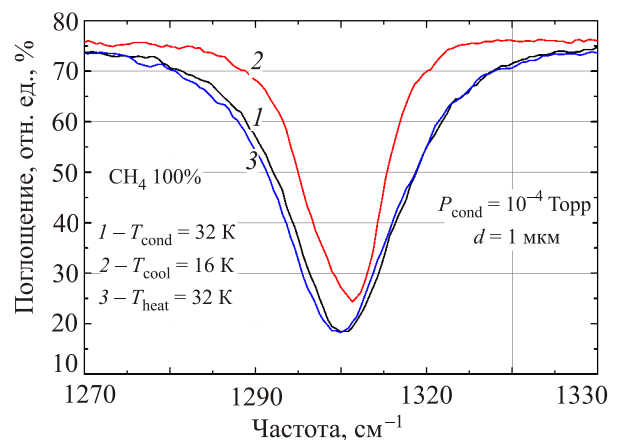


Рис. 3. (Онлайн в цвете) ИК спектры криоконденсата чистого метана толщиной  $d = 1\text{ мкм}$ : 1 — осаждение при  $T_{\text{cond}} = 32\text{ К}$ ; 2 — охлаждение до  $T_{\text{cool}} = 16\text{ К}$ ; 3 — отогрев до  $T_{\text{heat}} = 32\text{ К}$ .

ванием вращательно-колебательной подсистемы решетки метана [13,14]. Последующий обратный нагрев образца до первоначальной температуры 32 К приводит к восстановлению положения полосы поглощения (кривая 3).

Таким образом, на рис. 2 и 3 сравнивается поведение образцов, изначально образованных в различных фазовых состояниях:  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы. Общим на этих рисунках является то, что полоса поглощения  $\alpha$ -фазы существенно шире этой же полосы в  $\beta$ -фазе. Совершенно очевидно, что это связано с увеличением числа степеней свободы твердого метана в  $\alpha$ -фазе за счет размораживания вращательной подсистемы при температуре выше 20,4 К. Кроме того, данные, приведенные на рис. 2 и 3, подтверждают обратимость данного превращения. Для детального изучения этого процесса по характеру изменения положения полосы поглощения проведен следующий эксперимент. После образования пленки при 16 К ИК спектрометр фиксировался на частоте наблюдения  $\nu_{\text{obs}} = 1310 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 2 видно, что при данной частоте наблюдения переход из  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу (повышение температуры) должен сопровождаться уменьшением сигнала спектрометра, а понижение температуры и, соответственно, обратный переход из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу должен привести к увеличению этого сигнала. Далее система поддержания температуры криостата настраивалась таким образом, чтобы осуществлялось изменение температуры подложки в окрестности температуры фазового перехода  $T = 20,4 \text{ К}$  ( $\pm(2-3) \text{ К}$ ). Полученные результаты приведены на рис. 4. Кривая 1 соответствует изменению во времени температуры подложки (правая ось), а кривая 2 отражает изменение сигнала ИК спектрометра на частоте  $\nu_{\text{obs}} = 1310 \text{ см}^{-1}$ . Пунктиром отмечено значение температуры фазового перехода 20,4 К.

Анализируя представленные на рис. 4 результаты, можно сделать несколько выводов. Во-первых, очевидно, что наблюдаемые превращения имеют обратимый характер, что соответствует классическому про-

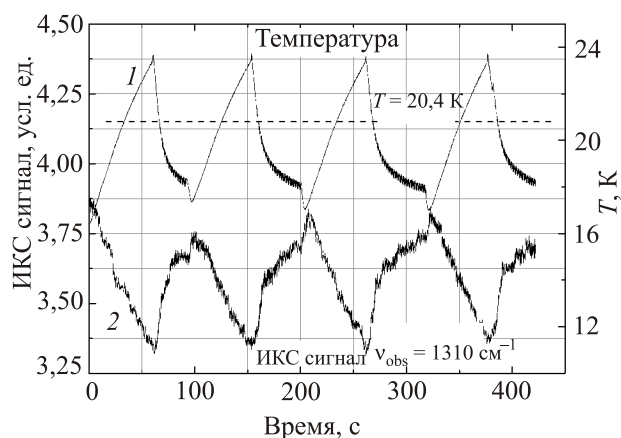


Рис. 4. Демонстрация обратимости фазового перехода в метане в окрестности  $T = 20,4 \text{ К}$ .

явлению фазовых переходов первого рода. Как видно, имеется четкая взаимосвязь между направлением изменения температуры подложки и изменением положения полосы поглощения деформационных колебаний метана. Также очевидна и связь между скоростью изменения температуры и скоростью смещения пика, что не является характерным для фазовых переходов первого рода, которые осуществляются скачкообразно при фиксированной температуре. В частности, точное значение температуры перехода метана  $T = 20,48 \text{ К}$ . Наблюдаемое постепенное смещение полосы поглощения в соответствии с изменением температуры является, скорее всего, проявлением спин-ядерных конверсионных процессов, проходящих в образцах криоконденсатов метана, что накладывается на собственно фазовый переход. То есть каждому значению температуры соответствует равновесное концентрационное соотношение спин-ядерных модификаций метана (мета-орто-пара) и соответствующее ему положение полосы поглощения деформационных колебаний.

Однако ввиду зависимости скорости конверсии от температуры [13,21] время достижения этого равновесного значения должно зависеть от направления изменения температуры. Это предположение подтверждается также несимметричным поведением смещения полосы поглощения относительно направления изменения температуры, что может быть связано с зависимостью скорости конверсии от температуры. На наш взгляд, для ответа на возникшие вопросы необходимо провести дополнительные эксперименты с обеспечением максимально симметричного изменения температуры относительно 20,4 К, одновременно уменьшив интервал температур.

На рис. 5 приведены результаты ИК спектрометрических исследований криоконденсатов смеси метана (20%) и воды (80%). Как и для чистого метана, на рисунке анализируется положение полосы поглощения деформационных колебаний метана в окрестности частоты  $1300 \text{ см}^{-1}$ . Рис. 5(а) соответствует данным, полученным при температуре конденсации 16 К, а рис. 5(б) — при  $T = 32 \text{ К}$ .

Порядок экспериментов следующий. Смесь газов в указанном соотношении конденсировалась на подложку при температуре 16 К и давлении газовой фазы  $P = 10^{-4}$  Торр. Толщина пленки составляла 5 мкм, что соответствовало эффективной «толщине» метана  $d = 1 \text{ мкм}$ , как и в экспериментах с чистым метаном. На рис. 5(а) приведены три спектра образца в окрестности  $\nu = 1300 \text{ см}^{-1}$ . Кривая 1 — колебательный спектр пленки непосредственно после ее конденсации при 16 К. Максимум поглощения расположен на частоте  $\nu_m = 1306 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_{1/2} = 14 \text{ см}^{-1}$ . Кривая 2 — спектр образца после его нагрева до температуры 32 К. Максимум поглощения расположен на частоте  $\nu_m = 1303 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_{1/2} = 13 \text{ см}^{-1}$ . Кривая 3 — спектр поглощения образца

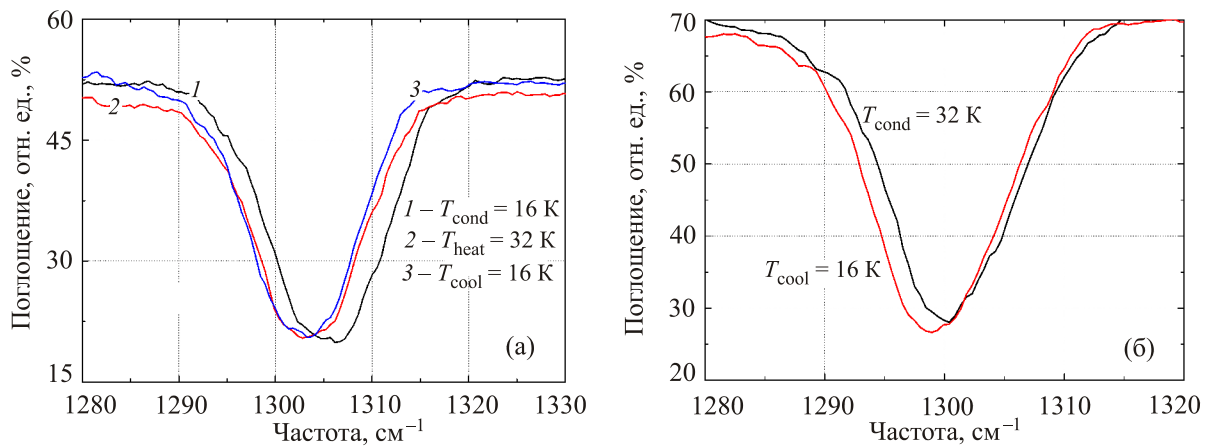


Рис. 5. (Онлайн в цвете) ИК спектры смеси  $\text{CH}_4$  (20%) +  $\text{H}_2\text{O}$  (80%) в окрестности  $\nu = 1300 \text{ см}^{-1}$ : (а) кривая 1 —  $T_{\text{cond}} = 16 \text{ К}$ ; 2 — отогрев до  $T_{\text{heat}} = 32 \text{ К}$ ; 3 — охлаждение до  $T_{\text{cool}} = 16 \text{ К}$ ; (б) кривая 1 — конденсация при  $T_{\text{cond}} = 32 \text{ К}$ ; 2 — охлаждение от  $T = 32 \text{ К}$  до  $T_{\text{cool}} = 16 \text{ К}$ .

после его реохлаждения от 32 до 16 К. Положение полосы поглощения практически не изменилось по сравнению с кривой 2. Максимум поглощения расположен на частоте  $\nu_m = 1303 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_{1/2} = 13 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, отогрев образца от температуры конденсации 16 К до 32 К приводит к незначительному, но явному «красному» смещению рассматриваемой полосы поглощения на  $3 \text{ см}^{-1}$ , что является проявлением неких структурных превращений в пленке, причем, как показывает обратное охлаждение до 16 К, эти превращения необратимы.

На рис. 5(б) приведены результаты исследования криоконденсатов той же смеси, образованных при температуре конденсации 32 К (кривая 1) с последующим охлаждением до 16 К (кривая 2). Полоса поглощения пленки непосредственно после ее конденсации при 32 К имеет максимум поглощения на частоте  $\nu_m = 1300 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_{1/2} = 12 \text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения образца после его охлаждения до температуры 16 К незначительно смещается и имеет максимум по-

глощения на частоте  $1299 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_{1/2} = 13 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, поведение метана, находящегося в смеси с водой, существенно отличается от чистых образцов. Во-первых, изменение положения полосы поглощения деформационных колебаний при переходе из  $\beta$ -состояния в  $\alpha$ -модификацию незначительное. Во-вторых, наблюдаемые слабые изменения необратимые. Это может быть связано с тем, что в процессе соконденсации метана с парами воды образуются клатраты гидратов метана, что приводит к связыванию молекул метана в более устойчивую структурную конфигурацию [22].

Для выявления особенностей взаимодействия молекул метана и воды нами проведены ИК спектрометрические исследования двухслойных пленок, образованных в результате последовательной конденсации. Так, на рис. 6(а) приведены результаты, полученные следующим образом. На подложку при 16 К конденсировалась пленка метана толщиной 1 мкм. После этого на нее конденсировался слой криоконденсата воды толщиной 4 мкм и измерялся ИК спектр образованного «сэндвича» (кри-

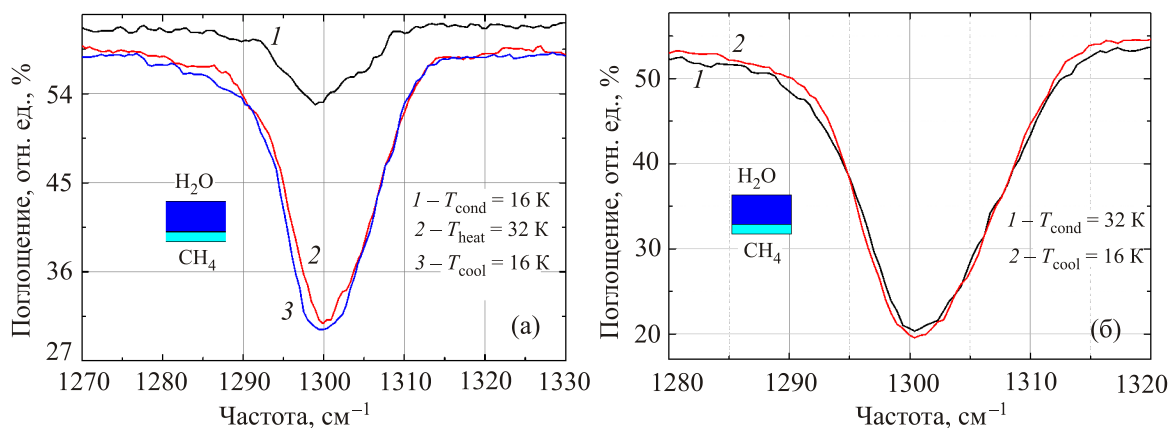


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Колебательный спектр двухслойного образца метан–вода в окрестности частоты деформационных колебаний метана  $\nu = 1300 \text{ см}^{-1}$ :  $T_{\text{cond}} = 16$  (а) и 32 (б) К.

вая 1). Далее образец нагревался до 32 К, измерялся спектр (кривая 2), после чего образец вновь охлаждался до 16 К с последующим снятием спектра (кривая 3).

Как видно, полоса поглощения полученного образца, измеренная при  $T_{\text{cond}} = 16$  К (кривая 1), имеет максимум поглощения на частоте  $1299 \text{ см}^{-1}$ . Отличительная особенность этого спектра — маленький коэффициент поглощения на максимуме, составляющий величину порядка 10%, в то время как для образцов чистого метана той же толщины он достигает 50–60%. Однако нагрев образца до 32 К приводит к драматическому увеличению амплитуды поглощения (кривая 2). При этом положение максимума поглощения остается практически неизменным ( $\nu = 1300 \text{ см}^{-1}$ ). Последующее охлаждение пленки до 16 К практически не влияет на спектр поглощения (кривая 3). Возникают два вопроса: почему при повышении температуры так резко меняется амплитуда поглощения и почему не меняется положение пика поглощения, которое должно сопровождать фазовый переход из  $\beta$ -фазы в  $\alpha$ -фазу.

Резкое увеличение амплитуды поглощения можно объяснить характером взаимодействия излучения глобара ИК спектрометра с двухслойным образцом, при котором часть излучения глобара отражается от зеркальной границы раздела вода–метан и не проходит через пленку метана. Повышение температуры подложки, на наш взгляд, приводит к размытию этой границы в результате взаимодействия молекул воды и метана, что способствует прохождению излучения глобара через пленку метана и его поглощению.

То, что положение полосы поглощения деформационных колебаний метана не изменилось при повышении температуры подложки, может быть объяснено тем, что осуществляется взаимодействие не только приграничных молекул метана и воды, но и пленки метана в целом. При этом данное взаимодействие является необратимым, т.к. последующее охлаждение образца не меняет положения полосы поглощения. Более того, многократное термоциклирование пленки демонстрирует, что образец находится в устойчивом состоянии по отношению к изменению температуры (см. ниже рис. 9).

Что касается поведения образца, конденсированного при 32 К (рис. 6(б)), то понижение температуры от 32 до 16 К не влияет на положение и форму спектра поглощения. Это подтверждает высказанное выше предположение, что при температуре конденсации 32 К пленка метана по всей ее толщине взаимодействует с молекулами воды, в результате чего образуется устойчивое и необратимое состояние системы вода–метан.

На рис. 7 приведены результаты исследований двухслойного образца, когда первоначально осаждался слой воды толщиной 4 мкм, на который конденсировалась пленка метана толщиной 1 мкм. На рисунке сведены результаты для двух температур конденсации:

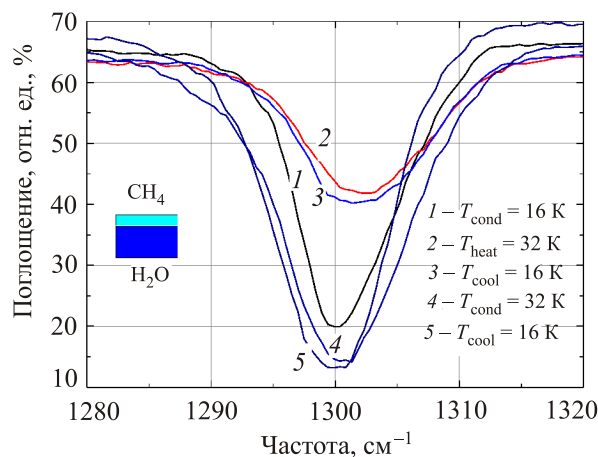


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Колебательный спектр двухслойного образца вода–метан в окрестности частоты деформационных колебаний метана  $\nu = 1300 \text{ см}^{-1}$ .

16 К (кривые 1–3) и 32 К (кривые 4, 5). Полоса поглощения пленки, образованной при 16 К (кривая 1), имеет максимум на частоте  $\nu_m = 1300 \text{ см}^{-1}$  и полуширину  $\Delta_{1/2} = 8 \text{ см}^{-1}$ . Нагрев подложки до 32 К (кривая 2) приводит к резкому уменьшению амплитуды полосы поглощения, смещению максимума ( $\nu_m = 1303 \text{ см}^{-1}$ ) и ее уширению ( $\Delta_{1/2} = 12 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, имеются все признаки фазового перехода из  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу. Однако последующее понижение температуры (кривая 3) оставляет без изменения положение полосы поглощения, что говорит о том, что при повышении температуры в образце произошли необратимые изменения.

Кривая 4 на рис. 7 соответствует полосе поглощения образца, конденсированного при температуре подложки 32 К. Для этой полосы  $\nu_m = 1301 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta_{1/2} = 12 \text{ см}^{-1}$ . Охлаждение образца до 16 К не приводит к существенным изменениям, наблюдается незначительное смещение максимума до значения  $\nu_m = 1301 \text{ см}^{-1}$  при  $\Delta_{1/2} = 11 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, при температуре конденсации 32 К также образуется устойчивое необратимое состояние метана.

Для наглядного сравнения поведения рассматриваемой полосы поглощения в зависимости от условий образования и состояния криопленки в данной работе проведены следующие исследования. После криосаждения образца при той или иной температуре измерялся спектр поглощения и ИК спектрометр фиксировался на выбранной частоте наблюдения, как правило, равной  $\nu_{\text{obs}} = 1305\text{--}1310 \text{ см}^{-1}$ . Далее проводился постепенный нагрев образцов от температуры конденсации (16 К) до температуры устойчивого существования твердого метана (32–34 К). Полученные термограммы для различных условий экспериментов приведены на рис. 8. Соотнося полученные кривые с соответствующими данными на рис. 2–7, можно сделать вывод о том, что является причиной того или иного изменения термограмм — смещение положения полосы поглоще-

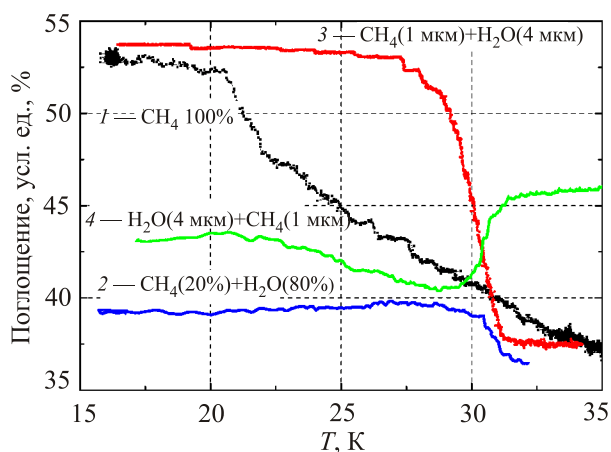


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Термограммы изменения положения полосы поглощения деформационных колебаний для различных состояний твердого метана. Частота наблюдения в пределах  $1305\text{--}1310\text{ см}^{-1}$ .

ния или изменение ее амплитуды. Так, термограмма 1 (чистый метан, конденсированный при 16 К, толщина пленки 5 мкм) имеет особенность в окрестности 20 К, что является отражением фазового перехода в твердом метане. Из рис. 2 становится понятным, что поведение термограммы 1 обусловлено смещением и уширением полосы поглощения при повышении температуры. Однако плавное падение кривой 1 при температуре выше 20 К указывает на монотонное смещение и уширение полосы поглощения. На наш взгляд, это связано с тем, что поведение термограммы 1 отражает не только скачкообразный фазовый переход, но и процесс спин-ядерной конверсии в метане, время протекания которого, во-первых, зависит от температуры и, во-вторых, значительно превышает динамику фазового превращения. Об этом же свидетельствует существенное различие в углах наклона термограммы 1 в диапазоне существования  $\beta$ -фазы (16–20 К) и  $\alpha$ -фазы ( $T > 20$  К).

Термограмма 2 отражает изменение положения деформационной полосы поглощения метана для криоконденсированной 20% смеси метана и воды в процессе нагрева образца. В данном эксперименте частота наблюдения  $1300\text{ см}^{-1}$ . Из сопоставления термограммы с данными на рис. 5 можно сделать следующие выводы: 1) в рассматриваемой пленке отсутствует фазовый переход при 20 К; 2) в интервале температур от 16 К до приблизительно 28 К образец не претерпевает существенных изменений; 3) в интервале температур 28–31 К показания интерферометра резко уменьшаются, что означает при данной частоте наблюдения, что полоса поглощения смещается в длинноволновую область (рис. 5). Как показывают наши исследования по термоциклированию, этот переход необратим.

На термограмме 3 приведено изменение положения полосы поглощения двухслойного образца (на пленку

метана толщиной 1 мкм конденсировался слой воды толщиной 4 мкм). Температура конденсации 16 К. Как видно, на термограмме отсутствуют особенности в окрестности 20 К, которые могли быть связаны с фазовым переходом. Сравнивая поведение термограммы с рис. 6(а), можно констатировать, что монотонное падение сигнала спектрометра в интервале 16–27 К связано с незначительным изменением положения полосы поглощения. В интервале температур 27–31 К наблюдается резкое падение отражательной способности на частоте наблюдения, которое связано с драматическим увеличением амплитуды поглощения (рис. 6(а)). Причину этого явления мы обсуждали при анализе рис. 6.

Термограмма 4 отражает изменение положения полосы поглощения деформационных колебаний метана в двухслойном образце, в котором при 16 К первоначально конденсировалась пленка воды толщиной 4 мкм, на которую осаждался слой метана толщиной 1 мкм. Видно, что в интервале температур от 16 до 20 К состояние пленки метана на воде почти не меняется. Начиная с 20–21 К наблюдается монотонное падение поглощения, которое вполне может быть связано с фазовым переходом из  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу. Однако при изменении температуры от 28 до 31 К наблюдается резкое увеличение сигнала спектрометра, отражающее уменьшение амплитуды поглощения на частоте наблюдения.

#### 4. Выводы

1. Тонкие пленки криовакуумных конденсатов чистого метана, как и массивные образцы, претерпевают фазовый переход из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу в окрестности температуры 20 К. Этот переход происходит вне зависимости от температуры криоосаждения и направления изменения температуры. Вместе с тем переход растянут во времени, что связано с наложением на собственно фазовый переход зависящих от температуры спин-ядерных релаксационных процессов в молекуле метана. Этот вывод подтверждается сравнением времени полной релаксации при отогреве образца от 16 К (рис. 8, кривая 1), которое составляет приблизительно 250 с, с соответствующим временем перехода в окрестности 20 К (рис. 4), равное примерно 50 с.

2. Исследования колебательных спектров криоконденсатов 20% смеси метана и воды показали, что в интервале температур от 16 К до примерно 29 К состояние образца практически не меняется (кривая 2, рис. 8). Однако в интервале температур 29–32 К наблюдается резкое падение сигнала спектрометра, что связано, судя по рис. 5(а), с резким «красным» смещением полосы поглощения. При этом параметры полосы — амплитуда поглощения и полуширина — остались практически без изменений, как после нагрева (кривая 2), так и после повторного охлаждения (кривая 3), что свидетельствует о необратимости наблюдаемого процесса. Можно предположить, что в процессе соконденсации смеси метан–вода

осуществляется взаимодействие молекул смеси с образованием устойчивых структур, возможно, клатратов. На это указывает факт смещения минимума полосы поглощения смеси по сравнению с чистым метаном ( $\nu_m = 1306 \text{ см}^{-1}$  смеси против  $\nu_m = 1300 \text{ см}^{-1}$  для чистого метана). Превращения, происходящие в пленке в интервале 29–32 К, свидетельствуют или о продолжении процесса кластерообразования в пленке, или о термостимулированных структурных превращениях уже в кластеризованном образце смеси и формировании наиболее устойчивого состояния. Подтверждением этому может служить тот факт, что при температуре конденсации смеси 32 К пленка сразу формируется в устойчивом необратимом состоянии (см. рис. 5(б)).

3. Исследования двухслойных образцов метан–вода и вода–метан позволяют утверждать, что вне зависимости от очередности конденсации компонентов граница метан–вода не является стабильной. Взаимодействие молекул воды и метана осуществляется как в процессе конденсации, так и в режиме изменения температуры уже конденсированных образцов. Особенно резкие изменения начинаются при температурах выше 27–28 К, как это явствует из графиков 3 и 4 на рис. 8.

4. Результаты исследований смеси и двухслойных образцов метан–вода продемонстрировали одну общую особенность. В интервале температур 27–31 К наблюдаются интенсивные изменения в положении и амплитуде поглощения полосы в окрестности частоты деформационных колебаний  $\nu = 1300 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, все образцы, конденсированные при температуре выше 28–30 К, образуются в устойчивом состоянии и не претерпевают изменений в ходе их термоциклирования. Мы предполагаем, что температура около 27–28 К является температурой активации процессов взаимодействия молекул метана и молекул воды. Кроме того, необходимо учитывать и тот факт, что метан в матрице воды может находиться в различных состояниях: в виде твердого раствора, в адсорбированном состоянии и в виде клатратов, и каждый из указанных вариантов при изменении температуры может по-своему провоцировать превращения в исследуемых образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан, грант № 3103/ГФ4.

1. N. Fray and B. Schmitt, *Planetary and Space Science* **57**, 2053 (2009).
2. T. Hama and N. Watanabe, *Chem. Rev.* **113**, 8783 (2013).
3. R. Brunetto G. Caniglia, G.A. Baratta, and M.E. Palumbo, *Astrophys. J.* **686**, 1480 (2008).
4. J.H. Lacy, J.S. Carr, N.J. Evans, F. Baas, J.M. Achtermann, and J.F. Arens, *Astrophys. J.* **376**, 556 (1991).
5. A.C.A. Boogert, W.A. Schutte, A.G.G.M. Tielens, D.C.B. Whittet, F.P. Helmich, P. Ehrenfreund, P.R. Wesselius, Th. De

- Graauw, and T. Prusti, *Astronomy and Astrophysics* **315**, L377 (1996).
6. K.I. Oberg, A.C.A. Boogert, K.M. Pontoppidan, G.A. Blake, N.J. Evans, F. Lahuis, and E.F. van Dishoeck, *Astrophys. J.* **678**, 1032 (2008).
7. D.P. Cruikshank, T.L. Roush, T.C. Owen, T.R. Geballe, C. de Bergh, B. Schmitt, R.H. Brown, and M.J. Bartholomew, *Science* **261**, 742 (1993).
8. M.E. Brown, C.A. Trujillo, and D.L. Rabinowitz, *Astrophys. J.* **635**, L97 (2005).
9. T.C. Owen, T.L. Roush, D.P. Cruikshank, J.L. Elliot, L.A. Young, C. de Bergh, B. Schmitt, T.R. Geballe, R.H. Brown, and M.J. Bartholomew, *Science* **261**, 745 (1993).
10. E. Mayer and A. Hallbrucker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **12**, 749 (1989).
11. D. Blake, L. Allamandola, S. Sandford, D. Hudgins, and F. Freund, *Science* **254**, 548 (1991).
12. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, V. Kurnosov, K. Katpaeva, E. Korshikov, D. Sokolov, A. Shinbayeva, and A. Timchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **41**, 552 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 429 (2015)].
13. A.J. Nijman and A.J. Berlinsky, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 408 (1977).
14. A.J. Nijman and A.J. Berlinsky, *Can. J. Phys.* **58**, 1049 (1980).
15. Pon-nyong Yi, Irving Ozier, and C.H. Anderson, *Phys. Rev.* **165**, 92 (1968).
16. Yuki Miyamoto, Mizuho Fushitani, Daisuke Ando, and Takamasa Momose, *J. Chem. Phys.* **128**, 114502 (2008).
17. H.P. Hopkins, Jr., R.F. Curl, Jr., and K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **48**, 2959 (1967).
18. C. Bu, J. Shi, U. Raut, E. Mitchell, and R. Baragiola, *J. Chem. Phys.* **142**, 134702 (2015).
19. L. Onsager, D.L. Staebler, and S. Mascarenha, *J. Chem. Phys.* **68**, 3823 (1978).
20. А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Жумагалиулы, В. Курносков, Н. Токмолдин, *ФНТ* **33**, 627 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 472 (2007)].
21. S. Grieger, H. Friedrich, B. Asmussen, K. Guckelsberger, D. Nettleing, W. Press, and R. Scherm, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **87**, 203 (1992).
22. Tetsuya Hama and Naoki Watanabe, *Chem. Rev.* **113** (12), 8783 (2013).

### IR spectrometric investigation of thin films cryovacuum condensates of methane and mixture of methane and water

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

The results of an experimental IR spectrometric study of thin cryofilms of methane and water-methane mixture at different temperatures of condensation are given. Condensation temperature varied in the range 16–36 K at a pressure of gas phase  $10^{-4}$  Torr. The film



thickness varied in the range 1–5  $\mu\text{m}$ . The relationship established between the positions of the absorption band of deformation vibrations from the  $\alpha$ – $\beta$  phase transition in solid methane. A stretching of the transition temperature and time is due to the temperature dependence of the spin-nuclear relaxation in molecules of methane. Results of studies 20% water mixture of methane and bilayer samples methane–water showed that in the temperature range 27–31 K there are abrupt changes in the position and in the absorption amplitude band bending vibrations  $\nu = 1300 \text{ cm}^{-1}$  that may be due to the activation of the interaction of molecules of methane and water. A shift of the absorption minimum of the mixture compared to pure methane band ( $\nu_m = 1306 \text{ cm}^{-1}$  for the mixture and  $\nu_m = 1300 \text{ cm}^{-1}$  for pure methane) that may

be associated with the processes of methane clathrates. The transformations indicate, in the film in the range 27–32 K, a continuation of the process of cluster formation in the film, or thermally stimulated structural transformations in the clustered sample.

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

Keywords: cryomatrix, thin films, methane, water, cryocondensate, IR spectrum.