

Особенности структурно-фазовых превращений в твердой закиси азота

А. Дробышев, А. Алдияров, Е. Коршиков, Д. Соколов, В. Курносков

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

E-mail: Andrei.Drobyshev@kaznu.kz

Статья поступила в редакцию 9 июля 2012 г.

Приведены результаты исследований особенностей трансформаций в криоконденсированных образцах закиси азота в окрестностях температуры $T = 40$ К в процессе термоциклирования. Показано, каким образом реагируют на эти превращения деформационная и трансляционная колебательные подсистемы конденсированного состояния закиси азота. Измеряя колебательные спектры образцов и фиксируя изменение амплитуды и положения полосы поглощения характеристических колебаний, определили температуру и характер термостимулированных превращений в пленках криоконденсатов закиси азота. Анализ полученных ИК-спектров позволяет предположить, что переход от аморфного состояния закиси азота к кристаллическому осуществляется в несколько этапов, отражающих реализацию релаксационных процессов, относящихся к конкретному типу колебаний молекулы закиси азота. Различие в температурах переходов определяется энергиями активации, характерными для данного типа колебаний.

Приведено результати досліджень особливостей трансформацій у криоконденсованих зразках закису азоту поблизу температури $T = 40$ К в процесі термоцикування. Показано, яким чином реагують на ці перетворення деформаційна і трансляційна коливальні підсистеми конденсованого стану закису азоту. Вимірюючи коливальні спектри зразків і фіксуючи зміну амплітуди і положення смуги поглинання характеристичних коливань, визначили температуру і характер перетворень в плівках криоконденсатів закису азоту. Аналіз отриманих ІЧ-спектрів дозволяє припустити, що перехід від аморфного стану закису азоту до кристалічного здійснюється у декілька етапів, які відображають реалізацію релаксаційних процесів, що відносяться до конкретного типу коливань молекули закису азоту. Відмінність в температурах переходів визначається енергіями активації, характерними для даного типу коливань.

PACS: **61.50.-f** Структура кристаллов;
78.30.-j Инфракрасная и рамановская спектроскопия;
68.35.Rh Фазовые переходы и критические явления.

Ключевые слова: трансформация, превращение, резонансные формы, ИК-спектр, закись азота, криокристалл, тонкие пленки.

1. Введение

Необычные свойства закиси азота, в частности полиморфизм твердой фазы при низких температурах, уже давно являются объектом внимания исследователей [1–3]. Определенный вклад в этом направлении внесла и наша лаборатория. В частности, в 1988 году были получены интересные экспериментальные результаты, впервые опубликованные в [4,5]. Исследовалась зависимость скорости конденсации твердой закиси азота от давления газовой фазы и температуры подложки. При этом было обнаружено, что процесс криоосаждения сопровождается генерацией электро-

магнитного излучения в видимом диапазоне спектра, что являлось прямым следствием собственно фазового перехода газ–твердое тело (рис. 1). Полученная временная развертка единичного импульса приведена на рис. 1(б). Видно, что время достижения максимума излучения не превышает 30 мс.

Изучен спектральный состав криоизлучения [6], характерный спектр которого приведен на рис. 2. Как видно на рисунке, спектр излучения имеет два выраженных максимума. Первый, и наиболее выраженный пик, расположен в интервале длин волн 320–400 нм. Второй пик наблюдается в длинноволновой части спектра и имеет максимум на длине волны 700 нм.

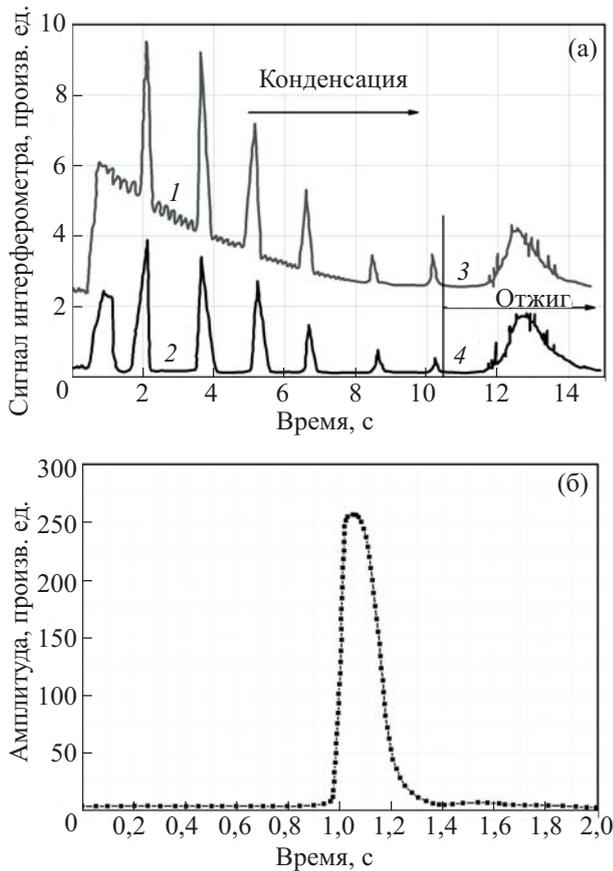


Рис. 1. Регистрация излучения в процессе криосоаждения закиси азота. Температура конденсации 100 К, давление газовой фазы в вакуумной камере 50 Па. (а) Кривая 1 — сигнал лазерного интерферометра с регистрацией отдельных вспышек излучения; 2 — регистрация вспышек без лазера, 3, 4 — высвечивание образца при нагреве выше 130 К. (б) Временная развертка отдельного импульса.

ИК-спектрометрические исследования состояния криоконденсированной пленки закиси азота проведены в интервале температур от 12 К и до температуры сублимации [7,8]. Криоконденсат N_2O осаждался при $T = 12$ К и подвергался медленному нагреву. Обнаружено, что в окрестностях 40 К состояние образца претерпевало скачкообразное изменение, что проявлялось в изменении положения и формы характеристических полос поглощения на ИК-спектрах (рис. 3(а)). Отогрев на фиксированной частоте спектрометра позволил более точно установить температурный интервал перехода (рис. 3(б)). В дальнейшем проведенные электронографические исследования обнаруженного явления [9,10] позволили сделать вывод о том, что образец, конденсированный при $T = 12$ К, находится в аморфном состоянии. В ходе отогрева при 40 К осуществляется его переход в кристаллическое состояние с кубической решеткой.

Несмотря на проведенные достаточно разноплановые исследования, до настоящего момента остается не-

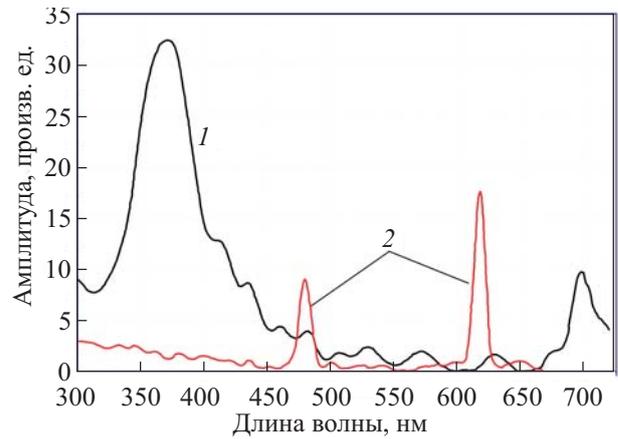


Рис. 2. Характерный спектр криоконденсационного излучения (кривая 1) [9]. Кривая 2 — опорный сигнал калибровочных фильтров.

понятым механизм наблюдаемых превращений. Вместе с тем в последние годы опубликован ряд работ, так или иначе тематически связанных с нашими исследованиями [11–13], что позволяет рассмотреть данную проблему с иной точки зрения. Для получения дополнительной информации нами проведены исследования, излагаемые в настоящей статье.

2. Идея и эксперимент

Приведены результаты исследований особенностей трансформаций в криоконденсированных образцах закиси азота в окрестностях температуры $T = 40$ К в процессе термоциклирования. Цель проводимых исследований — выяснение, каким образом реагируют на эти превращения деформационная и трансляционная колебательные подсистемы конденсированного состояния закиси азота. Иными словами, является ли данный переход превращением, затрагивающим одновременно все степени свободы молекулы закиси азота, или имеет место совокупность последовательных превращений, соответствующих тому или иному типу колебаний молекулы. Исследования проведены в окрестностях частот фундаментальных колебаний молекулы закиси азота [14–17]:

$\nu_1 = 1284,91 \text{ см}^{-1}$ — продольное асимметричное колебание молекулы ($100-00^0_0$);

$\nu_2 = 588,77 \text{ см}^{-1}$ — поперечное деформационное колебание молекулы ($01^1_0-00^0_0$);

$\nu_3 = 2223,76 \text{ см}^{-1}$ — продольное симметричное колебание молекулы ($001-00^0_0$).

Установка и методика измерений ранее неоднократно описаны в наших статьях [18,19]. Существенное отличие от более ранних исследований закиси азота — сочетание оптических и термодесорбционных методов, что позволило получать информацию одновременно из двух независимых баз экспериментальных

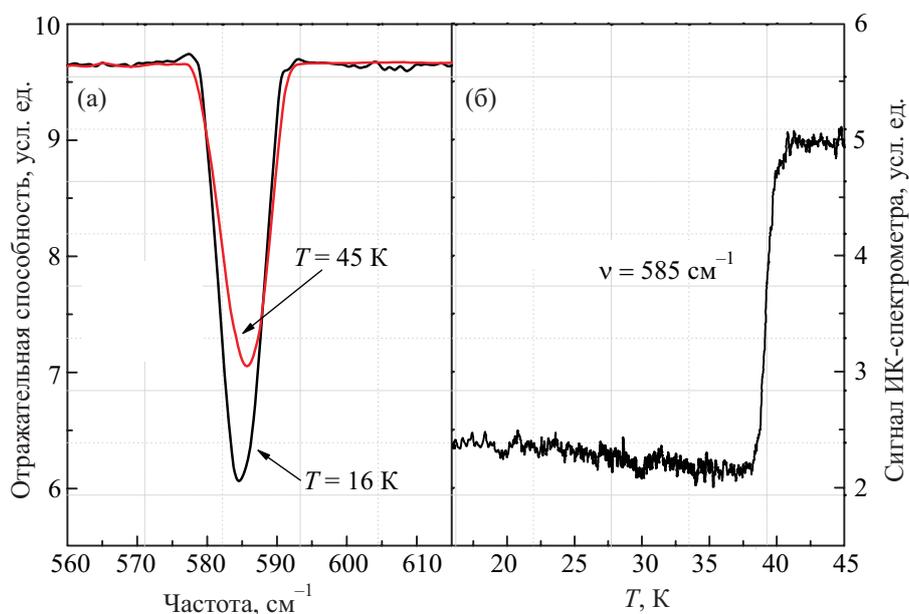


Рис. 3. ИК-спектрометрические исследования превращений в криоконденсатах закиси азота [11]. (а) Изменение положения полосы поглощения деформационных колебаний молекулы закиси азота в результате повышения температуры от 16 до 45 К. (б) Изменение сигнала ИК-спектрометра на частоте 585 см^{-1} при повышении температуры образца. Температура конденсации $T = 16\text{ К}$, толщина пленки $d = 2,5\text{ мкм}$, скорость отогрева 1 К/мин .

данных. Ранее нами такой подход с успехом использовался при изучении структурно-фазовых превращений в криоконденсатах воды и этанола [20,21].

В данной работе объектами исследований являлись пленки криовакуумных конденсатов закиси азота, образованные при следующих условиях: поверхность конденсации — медная посеребренная зеркальная подложка диаметром 40 мм; температура конденсации образцов $T_c = 16\text{ К}$; давление газовой фазы при конденсации $P = 10^{-3}\text{ Па}$; толщина образцов $d = 2\text{ мкм}$; скорость отогрева образцов $t = 1\text{ К/мин}$; чистота газовой фазы закиси азота 99,92%. Измеряя колебательные спектры образцов и фиксируя изменение амплитуды и положения полосы поглощения характеристических колебаний, можно определить температуру и характер термостимулированных превращений в пленках криоконденсатов закиси азота.

Порядок проведения экспериментов следующий. Вакуумная камера откачивалась до давления $2 \cdot 10^{-5}\text{ Па}$, после чего подложка охлаждалась до $T = 16\text{ К}$. С помощью натекателя в камеру осуществлялся напуск газообразной закиси азота до заданного давления конденсации (10^{-3} Па). На поверхности подложки образовывалась пленка криоконденсата, скорость роста которой и коэффициент преломления измерялись с помощью двулучевого лазерного интерферометра. По достижении необходимой толщины напуск газа прекращался и через 5–10 мин проводились измерения ИК-спектров образцов в интервале частот $400\text{--}4200\text{ см}^{-1}$. Далее частота ИК-спектрометра устанавливалась на значение, соответствующее анализируемому типу колебаний мо-

лекулы. После этого образец медленно нагревался с одновременной регистрацией сигнала спектрометра на выбранной частоте наблюдения. Также измерялось давление газовой фазы в вакуумной камере. Имелось в виду, что структурные трансформации в образце приведут к десорбции из него захваченных при криоосаждении примесей (азота) и соответствующему росту давления, что даст дополнительную информацию, независимую от оптических методов исследования.

3. Результаты

На рис. 4 представлены результаты исследования влияния температуры отогрева тонких пленок криоконденсатов закиси азота на форму и положение полос поглощения, соответствующих деформационному и продольным колебаниям молекулы N_2O . Спектры получены при температуре конденсации $T = 16\text{ К}$ и после отогрева до $T = 45\text{ К}$. В нижней части рисунков приведены термограммы изменения сигнала ИК-спектрометра в процессе отогрева на фиксированной частоте наблюдения.

Как видно из представленных данных, существует ряд особенностей, характерных для различных типов колебаний и соответствующих им спектров.

1. Интервал частот $560\text{--}600\text{ см}^{-1}$ — деформационное колебание. Нагрев пленки приводит к заметному сужению полосы поглощения и соответствующему смещению в область более высоких частот. При этом высокочастотный край полосы поглощения сохраняет свое положение. Изменение частоты на полуширине погло-

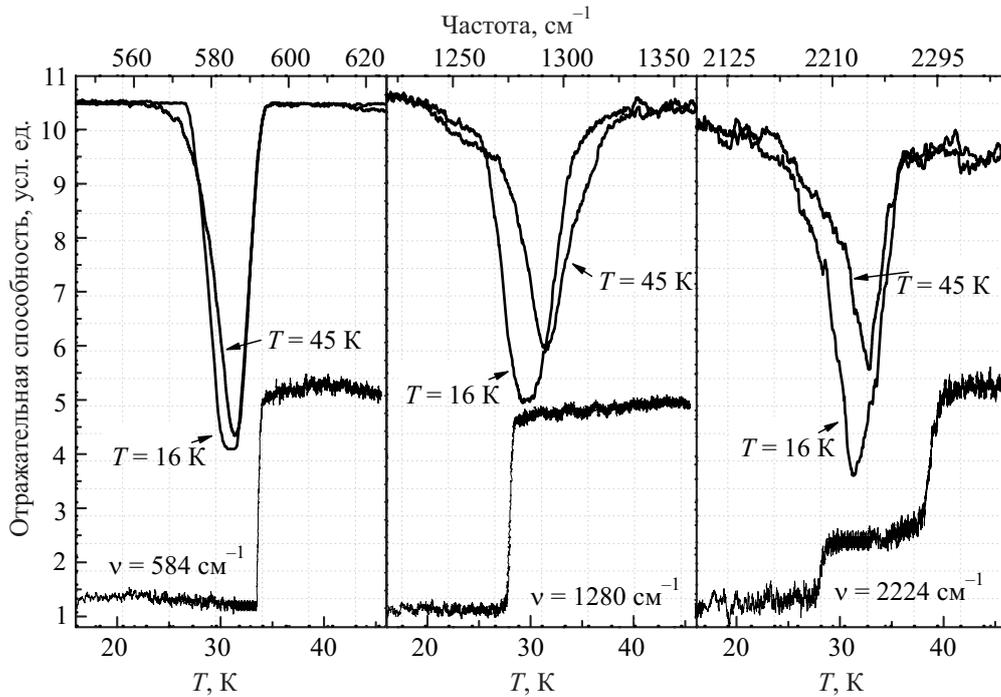


Рис. 4. Влияние температуры отогрева тонких пленок криоконденсатов закиси азота на форму и положение полос поглощения, соответствующих деформационному и продольным колебаниям молекулы N_2O . Спектры получены при температуре конденсации $T = 16$ К и после отогрева до $T = 45$ К. В нижней части рисунков приведены термограммы изменения сигнала ИК-спектрометра на фиксированной частоте наблюдения. Толщина пленок $d = 2$ мкм.

щения составляет $\Delta\nu = 1,3$ см⁻¹. На частоте $\nu = 584$ см⁻¹ наблюдается скачкообразное изменение сигнала ИК-спектрометра в интервале температур от 33,3 до 34 К.

2. Интервал частот 1200–1400 см⁻¹ — продольное асимметричное колебание. Нагрев пленки приводит к смещению полосы как целое в область более высоких частот и уменьшению амплитуды поглощения. Изменение частоты на полуширине поглощения составляет $\Delta\nu = 9,1$ см⁻¹. На частоте $\nu = 1280$ см⁻¹ скачкообразное изменение сигнала ИК-спектрометра наблюдается в интервале температур 27,2–28,7 К.

3. Интервал частот 2100–2300 см⁻¹ — продольное симметричное колебание. Нагрев пленки от 16 до 45 К приводит к резкому уменьшению ширины полосы поглощения со смещением в диапазон более высоких частот, а также к заметному уменьшению амплитуды поглощения. Изменение частоты на полуширине поглощения составляет $\Delta\nu = 13,1$ см⁻¹. На частоте наблюдения $\nu = 2224$ см⁻¹ переход осуществляется в два этапа. Первое скачкообразное изменение сигнала наблюдается в интервале температур 27,4–29,4 К. Далее при 29,5–35 К сохраняется относительная стабильность сигнала. Второй переход, более плавный, происходит при 35–40,3 К.

Анализ представленных на рис. 4 данных позволяет сделать следующий вывод. Переход от аморфного состояния закиси азота к кристаллическому осуществляется в несколько этапов, отражающих реализацию ре-

лакционных процессов, относящихся к конкретному типу колебаний молекулы закиси азота. Различие в температурах переходов определяется энергиями активации, характерными для данного типа колебаний. Для более детального исследования данного явления нами измерены колебательные спектры отогреваемых образцов при фиксированных температурах вблизи параметров перехода. На основе полученных спектров построены зависимости положения границы полосы поглощения на фиксированной частоте от температуры образца. Эти данные приведены на рис. 5.

Как видно на рис. 5, приведенные кривые имеют характерные особенности, отражающие температурную зависимость положения полос поглощения в целом.

Деформационная полоса при повышении температуры от значения $T = 28$ К начинает смещаться в область более низких частот и достигает крайнего положения при $T = 33$ К (минимум на кривых). Дальнейшее повышение температуры приводит к смещению полосы поглощения в «синюю» область и существенному уменьшению ее ширины. Процесс завершается при температуре 40 К.

Полоса поглощения, соответствующая продольным асимметричным колебаниям, также начиная с $T = 28$ К сначала смещается в «красную» область спектра и достигает своего максимального положения смещения при $T = 33$ К. Последующее повышение температуры, аналогично деформационному колебанию, приводит к

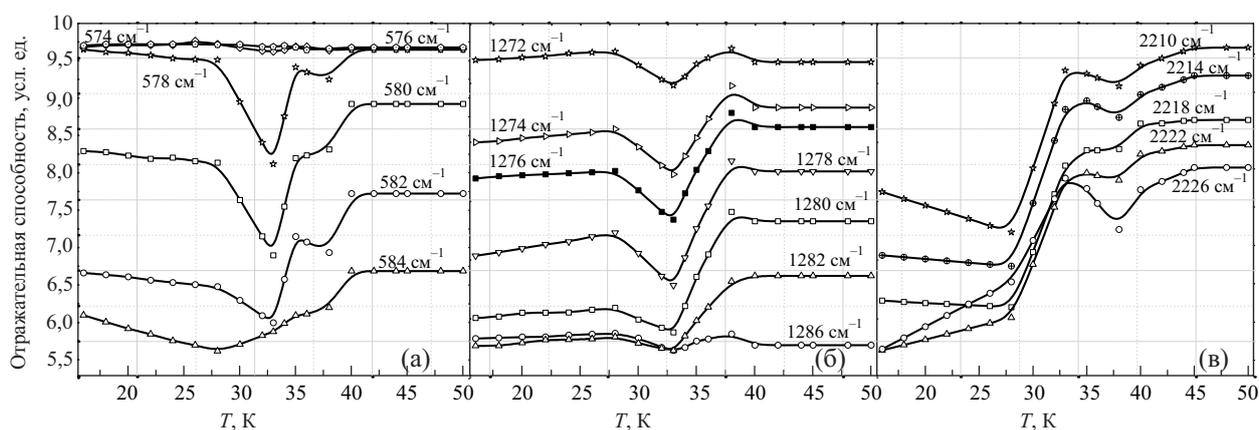


Рис. 5. Термостимулированные изменения положения низкочастотной границы полосы поглощения молекулы закиси азота: деформационные (а); продольные асимметричные (б) и продольные симметричные колебания (в). Кривые смещены по оси Y.

смещению полосы в область более высоких энергий. Это смещение достигает максимума при $T = 38$ К.

Полоса поглощения продольных симметричных колебаний (рис. 5(в)) обнаруживает резкое «синее» смещение при $T = 28$ К и достигает своего максимума при $T = 33$ К. Далее наблюдается некоторая стабилизация и при температуре $T = 38$ К наблюдается еще один акт смещения, завершающийся при $T = 40$ К.

Необходимо отметить, что результаты измерений, представленные на рис. 4 и 5, можно сравнивать достаточно условно, т.к. они отражают различные режимы отогрева: непрерывный (рис. 4) и ступенчатый (рис. 5). Тем не менее характерные особенности и температурные границы присущи наблюдаемым процессам в обоих случаях.

В качестве неоптического метода регистрации структурных превращений в твердой закиси азота нами использован метод термостимулированной десорбции, описанный в [22,23]. Результаты термодесорбционных исследований (верхние кривые) в сравнении с оптическими данными на фиксированной частоте (нижняя кривая) наших исследований представлены на рис. 6. Данные приведены для четырех образцов с тремя различными значениями толщины. Скорость нагрева образцов 1 К/мин.

Как видно на рис. 6, поведение термодесорбционных кривых демонстрирует особенности в том же температурном интервале, что и оптические данные. Общее смещение кривых десорбции в диапазон более высоких температур связано с тем, что процесс диффузии криозахваченных молекул азота к границе образец–вакуум более инерционный по сравнению с оптическими изменениями. Это подтверждает тот факт, что величина смещения кривых зависит от толщины образцов — чем больше толщина криоконденсата, тем с большим запозданием регистрируется изменение вакуума в камере.

Приведенные на рис. 6 кривые десорбции не являются монотонно гладкими. Можно отметить три локальных экстремума, проявляющихся особенно очевидно для более толстых образцов. На наш взгляд, существует достаточно оснований связать эти термодесорбционные особенности с оптическими данными, представленными на рис. 4 и 5 и, в итоге, с возможной последовательностью структурных трансформаций в первоначально аморфных образцах твердой закиси азота.

4. Обсуждения и выводы

Приведенные в настоящей статье данные, как наши собственные, так и наших коллег, несмотря на существенное различие в постановке экспериментальных исследований и характере полученных результатов, на наш взгляд, являются проявлением характерных особенностей, присущих закиси азота, в частности наличие двух резонансных форм молекулы N_2O [1,2,24]. Эти две формы молекулы закиси азота обладают различными характерами валентных связей, электронной конфигу-

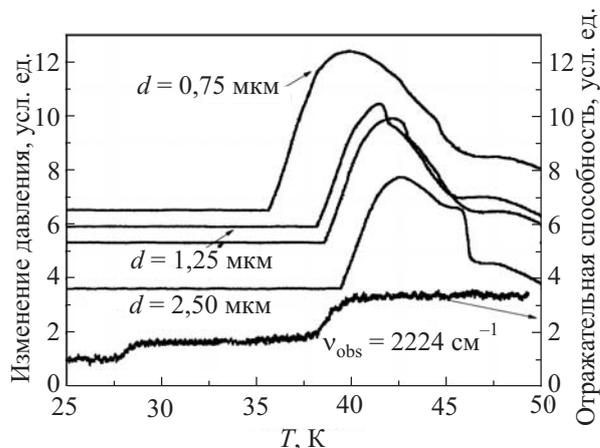


Рис. 6. Оптические и термодесорбционные исследования структурных превращений в криовакуумных конденсатах закиси азота.

рацией внешних оболочек и, как следствие, различными по величине дипольными моментами. На такую возможность указывают данные [25], в которых речь идет о принципиальной возможности существования изоморфных форм молекул N_2O (рис. 7).

Прежде чем объяснить полученные данные, необходимо сделать несколько важных предположений:

во-первых, закись азота в газовой фазе находится в состоянии смеси двух равновесных резонансных форм в определенном концентрационном соотношении;

во-вторых, равновесные концентрации двух резонансных форм закиси азота в газовой и твердой фазе существенно отличаются;

в-третьих, равновесная концентрация двух форм молекулы закиси азота в твердой фазе зависит как от температуры конденсации, так и от текущей температуры образца;

в-четвертых, в твердой закиси азота осуществляют-ся релаксационные процессы, связанные с наличием концентрационной неравновесности двух резонансных форм; динамика этих процессов обусловлена термодинамической предысторией формирования и существования образцов.

С учетом сделанных предположений можно попытаться объяснить полученные нами результаты.

1. *Эффект криоконденсационного излучения закиси азота* [4–7]. Процесс конденсации закиси азота на подложку сопровождается скачкообразным изменением равновесной концентрации двух резонансных форм N_2O в твердой фазе относительно газовой фазы. При относительно высоких температурах конденсации (90–130 К) подвижность молекул достаточно велика и релаксационные процессы осуществляются с большой интенсивностью. При этом происходит резкое изменение дипольных моментов значительной части молекул закиси азота, как по величине, так и по пространственной ориентации. Следствием является возникновение электромагнитного излучения в виде кратковременных интенсивных вспышек. Понижение температуры конденсации приводит к замораживанию неравновесных форм, которые переходят в устойчивое состояние при

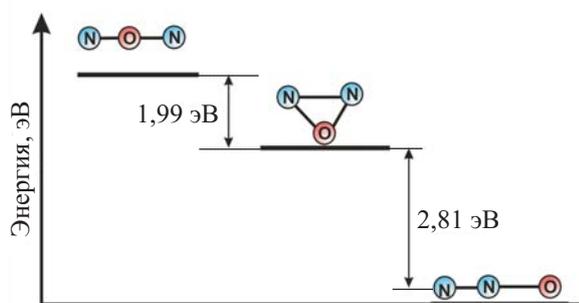


Рис. 7. Энергетическая диаграмма изоморфных состояний молекулы закиси азота (данные работы [25]).

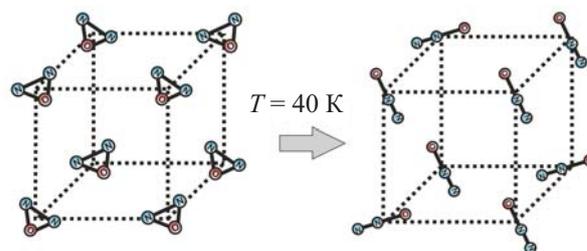


Рис. 8. К модели смещения полос поглощения характеристических колебаний закиси азота в окрестностях $T = 40$ К.

повышении температуры конденсата. Это приводит к возникновению излучения, имеющего характер постоянного свечения.

2. *Смещение полос поглощения характеристических колебаний молекулы закиси азота в окрестностях температуры $T = 40$ К* (рис. 3, 4). Основой объяснения данного явления также может быть идея о существовании изоморфных структур молекулы закиси азота. При этом при температурах ниже и выше температуры трансформации $T = 40$ К в узлах кубической решетки могут находиться молекулы закиси азота, соответствующие циклическим и линейным изоморфам (рис. 8).

Переход от одной формы к другой сопровождается изменением значений характеристических частот фундаментальных внутримолекулярных колебаний, что и наблюдается в наших экспериментах. Тот факт, что для различных типов колебаний переход осуществляется при разных температурах, может быть связан с отличием в энергиях связей и соответствующих энергиях активации.

1. Н. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, John Wiley & Sons Inc. (1978).
2. William C. Trogler, *Coord. Chem. Rev.* **187**, 303 (1999).
3. С.Е. Wayne and R.P. Wayne, *Photochemistry*, Oxford University Press (1996).
4. А.С. Дробышев, Д.Н. Гарипоглы, *Генерация электромагнитного излучения в оптическом диапазоне в процессе фазовых переходов газ–твердое тело*, Алма-Ата (1988), с. 8 (Рук. деп. в КазНИИТИ, 1988 г., № 2185).
5. Д.Н. Гарипоглы, А.С. Дробышев, *ФНТ*, **16**, 936 (1990) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **16**, (1990)].
6. A.S. Drobyshev and E.A. Samyshkin, *Instrum. Exp. Techn.* **40**, 437 (1997).
7. А.С. Дробышев, Д.Н. Гарипоглы, С.Л. Максимов, Е.А. Самышкин, *ФНТ* **20**, 600 (1994) [*Low Temp. Phys.* **20**, (1994)].
8. A.S. Drobyshev, *Fiz. Nizk. Temp.* **22**, 165 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, (1996)].
9. Н.В. Крайнюкова, М.А. Стржемечный, А.С. Дробышев, *ФНТ* **22**, 455 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, (1996)].
10. N.V. Krainyukova, M.A. Strzhemchny, and A.S. Drobyshev, *Czech. J. Phys.* **46**, 2243 (1996).

11. R. Balog, P. Cicman, N.C. Jones, and D. Field, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073003 (2009).
12. W.G. Lawrence and V.A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **97**, 2224 (1992).
13. G. Geballos, H. Wende, K. Baberschke, and D. Arvanitis, *Surf. Sci.* **482–485**, 15 (2001).
14. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York (1945).
15. J.L. Griggs, K.N. Rao, L.H. Jones, R.M. Potter, *J. Mol. Spectrosc.* **25**, 24 (1968).
16. J.L. Griggs, K.N. Rao, L.H. Jones, and R.M. Potter, *J. Mol. Spectrosc.* **18**, 212 (1965).
17. J. Pliva, *J. Mol. Spectrosc.* **27**, 461 (1968).
18. А.С. Дробышев, Н.В. Атапина, Д.Н. Гарипоглы, С.Л. Максимов, Е.А. Самышкин, *ФНТ* **19**, 567 (1993) [*Low Temp. Phys.* **19**, (1993)].
19. А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Жумагалиулы, В. Курносов, Н. Токмолдин, *ФНТ* **33**, 627 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 472 (2007)].
20. A. Aldiyarov, M. Arzutkina, A. Drobyshev, M. Kaikanov, and V. Kurnosov, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 333 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 251 (2009)].
21. А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Жумагалиулы, В. Курносов, Н. Токмолдин, *ФНТ* **33**, 472 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 355 (2007)].
22. Jesper Matthiesen, R. Scott Smith, and Bruce D. Kay, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 557 (2011).
23. А. Алдияров, А. Дробышев, Е. Коршиков, В. Курносов, Д. Соколов, *ФТТ* **54**, 1387 (2012).
24. E. Huheey, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Harper&Row, New York (1983).
25. Feng Wang and Richard D. Harcourt, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1304 (2000).

Transformation features in solid nitrous oxide

A. Drobyshev, A. Aldiyarov, E. Korshikov,
D. Sokolov, and V. Kurnosov

The transformation features in cryocondensates of nitrous oxide were studied in the process of thermal cycling in the vicinity of the temperature $T = 40$ K. The research was aimed at figuring out the response of deformation and translational vibrational subsystems of the condensed nitrous oxide to these transformations. The temperature and the nature of thermally stimulated reactions in the films of nitrous oxide cryocondensates were determined. By measuring the vibrational spectra of the samples and by recording the changes in amplitude and position of the absorption bands characteristic of vibrations. Analysis of the IR spectra suggests that the transition from the amorphous state of nitrous oxide to the crystalline one is carried out in several stages, which account for the implementation of relaxation processes related to a particular type of vibrations of a nitrous oxide molecule. The difference in the temperatures of the transitions is determined by activation energies that are typical of this type of oscillation.

PACS: **61.50.-f** Structure of crystals;
78.30.-j IR and Raman spectroscopy;
68.35.Rh Phasen transition and critical phenomena.

Keywords: transformation, transition, resonance formes, IR spectra, nitrogen oxide, cryocrystal, thin films.