

Термостимулированные превращения в криовакуумных льдах воды

А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Жумагалиулы, В. Курносов, Н. Токмолдин

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

Толе би, 96, г. Алматы, 480012, Казахстан

E-mail:drobyshev@kazsu.kz

Статья поступила в редакцию 5 июня 2006 г., после переработки 11 августа 2006 г.

До настоящего времени нет единого мнения относительно механизма и природы структурных трансформаций в криовакуумных льдах воды. Различаются интерпретации поведения криоосадков в отношении предполагаемого стеклоперехода как в последовательности превращений, так и значениях температуры стеклоперехода T_g . Приведены результаты экспериментального исследования термостимулированных полиаморфных и полиморфных превращений в криовакуумных конденсированных пленках льдов воды, образованных при температуре подложки 16 К. Исследования проведены на модифицированном криовакуумном ИК спектрофотометре в интервале частот $4200\text{--}400\text{ см}^{-1}$, использован разрабатываемый авторами метод наблюдения трансформаций пленок криоосадков на фиксированной частоте ИК спектрометра. Получены данные, уточняющие температурные интервалы существования и превращений разновидностей аморфной твердой воды: высокой и низкой плотности, а также «сдерживающих» аморфных фаз и их переходов в кристаллическое (кубическое и гексагональное) состояние. Сделан вывод, что температура стеклоперехода T_g находится в температурном интервале 136–138 К. Эти результаты хорошо согласуются с результатами, полученными Р. Jenniskens с сотрудниками.

До теперішнього часу немає єдиної думки щодо механізму та природи структурних трансформацій у криовакуумних льодах води. Розрізняються інтерпретації поведінки криоосадків у відношенні склопереходу, який передбачено, як у послідовності перетворень, так і значеннях температури склопереходу T_g . Наведено результати експериментального дослідження термостимульованих поліаморфних та поліморфних перетворень у криовакуумних конденсованих плівках льодів води, які утворені при температурі підкладки 16 К. Дослідження проведено на модифікованому криовакуумному ІЧ спектрофотометрі в інтервалі частот $4200\text{--}400\text{ см}^{-1}$, використано метод спостереження трансформацій плівок криоосадків, який розроблюється авторами на фіксованій частоті ІЧ спектрометра. Отримано дані, що уточнюють температурні інтервали існування та перетворень різновидів аморфної твердої води: високої і низької густини, а також «стримуєчих» аморфних фаз та їхніх переходів у кристалічний (кубічний і гексагональний) стан. Зроблено висновок, що температура склопереходу T_g знаходиться у температурному інтервалі 136–138 К. Ці результати добре узгоджуються з результатами, які одержані Р. Jenniskens зі співробітниками.

PACS: **78.30.-j** Инфракрасные и рамановские спектры;

61.50.-f Кристаллическое состояние;

78.30.Nv Другие неметаллические неорганические материалы.

Ключевые слова: криовакуумные пленки льдов воды, полиаморфные и полиморфные превращения.

1. Введение

Основной особенностью криоконденсированного состояния воды является необычно высокая для од-

нокомпонентных систем степень полиморфизма и полиаморфизма [1–7]. В соответствии с преобладающими в настоящее время представлениями температурный интервал существования криовакуум-

ных конденсатов воды (от сверхнизких температур практически до тройной точки) включает в себя, по крайней мере, три модификации аморфного состояния льдов [2,8,9] и три разновидности кристаллического состояния [10–12].

Классическое представление об образовании при температурах конденсации ниже 80 К аморфного конденсированного состояния воды [13] за последние 20–25 лет существенным образом трансформировалось, вернее, неоднократно уточнялось и дополнялось новыми сведениями. В результате в настоящее время совокупность многочисленных экспериментальных исследований так определяет и обозначает температурные интервалы существования различных фаз криоконденсированного льда.

Аморфная твердая вода (ASW) образуется при криовакуумной конденсации на подложку, температура которой ниже 130 К. В свою очередь, это состояние подразделяется на два типа, различающиеся степенью локального упорядочения и значением плотностей [8,14]. В частности, при температурах конденсации ниже 20 К образуется, так называемое, $I_d h$ -состояние (high-density amorphous) с плотностью $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$. Видимо, впервые такое предположение было сделано А.Н. Narten [15] для эпитаксиальных слоев с температурой конденсации ниже 10 К. Позже было показано [5], что $I_d h$ образуется на подложке при температуре 15 К и существует вплоть до $T = 38 \text{ К}$. Дальнейшее повышение температуры до 70 К приводит к постепенному переходу льда высокой плотности в так называемый $I_d l$ -аморфный лед низкой плотности со значением $\rho = 0,94 \text{ г/см}^3$. Современная интерпретация трактует его как фазовый переход первого рода, обратимость которого реализуется через аморфные льды высокого давления, правда, с некоторым гистерезисом по плотности [16]. Справедливость такой интерпретации, надо сказать, до настоящего времени остается под сомнением, что делает этот переход объектом пристального внимания.

Дальнейшее повышение температуры приводит к началу нескольких процессов, протекающих одновременно и зачастую маскирующих друг друга. В частности, интервал температур 130–150 К содержит температуру стеклоперехода $T_g \approx 138 \text{ К}$, т.е. твердое стеклообразное состояние претерпевает эндотермическое превращение в вязкую жидкость [2,16] (по другим данным этот переход осуществляется при $T = 165 \text{ К}$ [17]). Интересной особенностью такого перехода является то, что он сам по себе обратимый, в то время как превращения, стимулируемые им, таковыми не являются [1,2].

Кроме того, в этом интервале температур начинается переход $I_d l$ -состояния к кубическому льду I_c .

При этом предполагается, что значительная часть молекул воды не участвует в этом переходе, а образует третье аморфное состояние льдов воды, так называемую «restrained» (сдерживающую) форму $I_d r$ [5,6], которое затормаживает процесс кристаллизации в кубическую фазу. В результате возникает состояние, при котором мелкие кубические кристаллиты находятся в матрице аморфного $I_d r$ -льда. Таким образом, дальнейшее образование кубического льда осуществляется из матрицы $I_d r$ и во многом определяется временем и температурой, иными словами, вязкостью аморфной компоненты в области существования кубического льда [7].

Остается открытым вопрос и о том, что представляет собой эта аморфная фаза с позиций ближнего порядка симметрии. Существует точка зрения [5], основанная на экспериментальных исследованиях, что $I_d r$ -«фаза» состоит из смеси дефектов размером менее 0,005 мкм, внутренняя структура которых имеет кубический и гексагональный тип симметрии. Возникающий при образовании I_h -дефектов энергетический барьер препятствует переходу $I_d r$ -фазы в кубический лед до тех пор, пока полностью не завершится переход $I_d r \rightarrow I_h$. Однако эта модель не объясняет, как $I_d r$ переходит в гипотетическую «Water A» [18–20], какова природа зависимости кинетики трансформаций от скорости и времени отогрева [21] и т.д.

Также до сих пор продолжается дискуссия о переходе в состояние сверхвязкой жидкости различных аморфных «фаз» льдов воды [16]. Дело в том, что ASW, осажденные из газовой фазы, и аморфные льды, образованные в ходе сжатия гексагонального льда, имеют различные температуры стеклопереходов. Для ASW $T_g \approx 136 \text{ К}$ [18], а аморфный лед низкой плотности и высокого давления $I_d l$, образованный в ходе нагрева $I_d h$, имеет температуру стеклоперехода $T_g \approx 129 \text{ К}$ [2]. Следовательно, предполагаемое жидкое состояние, образованное из аморфного льда высокого давления $I_d l$, будет иным, нежели жидкое состояние, образованное в ходе перехода из ASW. Более того, существует точка зрения, что вообще «истинная» температура перехода из стеклообразного состояния в ультравязкую жидкость лежит в районе 165 К [17].

Приведенное выше краткое описание состояния вопроса объясняет наше намерение более подробно исследовать термостимулированные превращения в криовакуумных конденсатах воды. Ставится задача более точного определения температур трансформаций образцов различной толщины, конденсированных при разных условиях криоосаждения.

2. Эксперимент и методика

Экспериментальная установка и методика измерений подробно описана в [22], так что в настоящей статье мы остановимся на изложении основных принципов и особенностей при проведении экспериментов. В цилиндрической вакуумной камере ($d = 500$ мм, $h = 400$ мм) расположена микрокриогенная машина, на верхнем фланце которой закреплена металлическая зеркальная подложка (полированная медь с серебряным напылением) диаметром 40 мм. Интервал рабочих температур подложки составляет 12–200 К. Предельный вакуум в камере равен 10^{-8} торр. Излучение глобара поступает в камеру и выводится через КВг-окна. Установка имеет двухлучевой лазерный интерферометр, что позволяет непосредственно в процессе конденсации определять скорость роста, толщину и коэффициент преломления образующихся на подложке пленок. Напуск газа осуществляется с помощью натекателей, регулирующих давление конденсации от 10^{-7} до $5 \cdot 10^{-4}$ торр. В дополнение к описанной в [22] установке подложка с помощью магнитного привода может перекрываться защитной пластиной из КВг. Расстояние между подложкой и пластиной составляет 5 мм. Пространство, ограниченное защитным кожухом, основанием вакуумной камеры и защитной пластиной, представляет собой минивакуумную камеру в вакуумной камере установки. Это позволяет изолировать подложку от основной части вакуумной камеры и препятствовать конденсации остаточных газов во время длительных экспериментов. Кроме того, на низкотемпературном фланце микрокриогенной системы крепятся тонкие медные пластины, выполняющие функции криоконденсационного насоса. Отверстия для откачки конденсационным насосом в защитном кожухе могут перекрываться с помощью магнитопривода. Это позволило на порядок понизить остаточное давление в вакуумной камере, а также обеспечить ультравысокий вакуум над подложкой в положении, когда защитная пластина перекрывает подложку.

Особенность методики измерений заключалась в следующем. После откачки вакуумной камеры с помощью цеолитовых и магниторазрядных насосов до давления порядка 10^{-7} торр защитной оптической пластиной из КВг подложка отделяется от основной вакуумной камеры. Далее включается микрокриогенная система, и на подложке устанавливается рабочая температура (в настоящих исследованиях, как правило, около 12–16 К). Одновременно в результате охлаждения панелей крионасоса давление в камере уменьшается до 10^{-8} торр. Затем откачку, включая крионасос, перекрывали, с помощью системы натекания в камеру напускали пары воды. Уста-

навливалось давление, соответствующее той или иной скорости роста образцов. С помощью магнитопривода убирали защитную пластину и лазерным интерферометром регистрировали процесс роста образца. После образования на подложке пленки толщиной от 0,05 до 15 мкм натекание в камеру перекрывали, вакуумную камеру откачивали до предельно возможного вакуума (10^{-8} торр) и измеряли ИК спектр открытого образца в интервале $4200\text{--}400$ см $^{-1}$. После этого подложку перекрывали защитной пластиной и вновь проводили измерения ИК спектра, которые могли повторяться в значительном интервале времени с достаточной степенью уверенности, что изменения не будут связаны с паразитными процессами конденсации из остаточных газов.

Потом на ИК спектрометре устанавливали значение частоты в диапазоне валентных или либрационных колебаний молекулы воды. После этого начинали отогрев подложки с одновременным измерением ее температуры и сигнала спектрометра на выбранной частоте. Таким образом формировалась непрерывная база данных о превращениях в образце в ходе изменения температуры. Характерное время отогрева составляло около 6 часов.

Ранее такой метод мы неоднократно использовали. С его помощью исследовали превращения в пленках криоконденсатов воды [23], а также обнаружили переход от аморфного к кристаллическому состоянию в криоконденсатах N_2O [24]. Позднее этот факт был подтвержден электронографически исследованиями [25].

3. Результаты

До настоящего времени обсуждается принципиальный вопрос, проходит ли аморфная (стеклообразная) вода состояние метастабильной сверхпереохлажденной жидкости прежде, чем она кристаллизуется в одну из своих кристаллических фаз — кубический или гексагональный лед. Если это так, то процесс полиаморфных и полиморфных превращений должен зависеть не только от температуры и времени, но и от ряда, казалось бы, незначительных факторов, которые, по крайней мере, на стадии криоосаждения могут оказать существенное влияние на дальнейшее поведение образцов при отогреве. В связи с этим нами был проведен цикл исследований образцов с одной и той же температурой конденсации, толщиной и близкими значениями скорости роста и отогрева. Ниже приведены результаты этих исследований, в ходе которых указанные параметры поддерживались при следующих значениях: частота наблюдения $\nu = 3015$ см $^{-1}$; температура конденсации

$T_c = 16$ К; толщина пленки $d = 0,75$ мкм; скорость конденсации пленки $v_c \approx 0,003-0,05$ мкм/с; скорость отогрева образцов составляла $v_{\text{ann}} \approx 0,03$ К/с в интервале температур 16–60 К и $v_{\text{ann}} \approx 0,01$ К/с в интервале температур от 60 К и выше.

Компоновка результатов проведена с учетом того, что на каждом графике представлены данные отогревов, находящихся в определенном согласовании между собой. В качестве основного критерия служила динамика стеклоперехода в окрестностях температуры 140 К, а также особенности кривой отогрева в интервале температур 140–180 К.

Для того чтобы было понятно, что происходит с колебательными спектрами исследуемых образцов в ходе отогрева, периодически проводили измерения ИК спектров при условиях, близких к тем или иным режимам отогрева. Это позволяло определить причину изменения сигнала спектрометра на выбранной частоте, так как это могло быть вызвано: изменением амплитуды поглощения, смещением полосы валентных колебаний и изменением ее ширины. Но так или иначе, эти изменения являлись следствием превращений в исследуемых образцах.

На рис. 1 приведены ИК спектры пленок криовакуумных конденсатов воды толщиной 0,75 мкм, образованных при температуре подложки 16 К и отогретых до указанных на рисунке температур. Сплошная вертикальная линия обозначает частоту наблюдения в ходе отогрева. Эта частота также использовалась в ходе последующих экспериментов. Если проследить вдоль этой линии изменения сигнала интерферометра, сопутствующие отогреву пленки, то можно сделать вывод, что измеренные

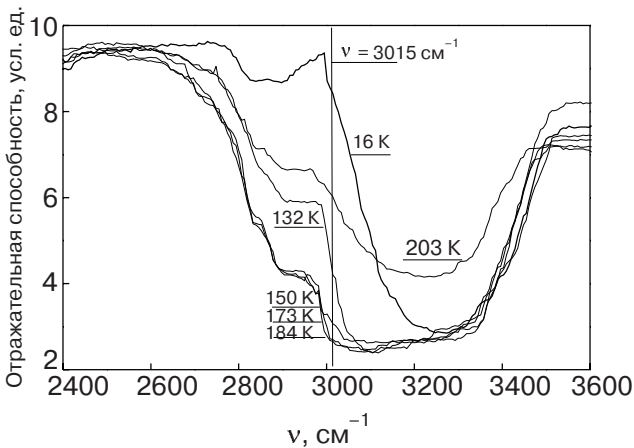


Рис. 1. ИК спектры пленки льда воды, образованной из газовой фазы при температуре подложки $T = 16$ К и зарегистрированные при различных температурах в ходе отогрева. Толщина пленки $d = 0,75$ мкм; скорость конденсации $v_c = 0,02$ мкм/с; скорость отогрева $v_{\text{ann}} \approx 0,03$ К/с (16–60 К) и $v_{\text{ann}} \approx 0,01$ К/с при $T > 60$ К.

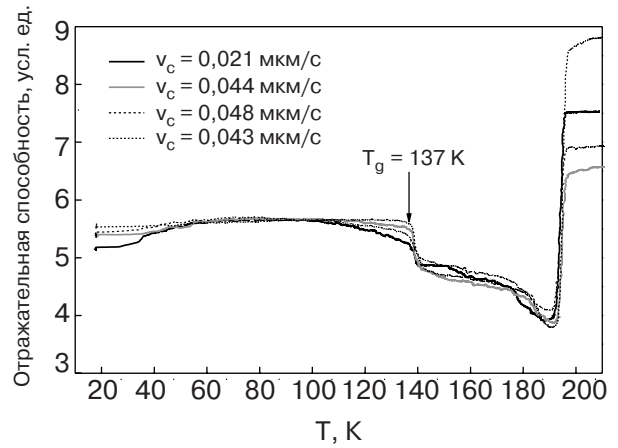


Рис. 2. Изменение сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}} = 3015 \text{ см}^{-1}$ в ходе отогрева тонких пленок ASW. Толщина образцов $d = 0,75$ мкм, температура конденсации 16 К, скорости конденсации v_c указаны на рисунке, время отогрева $\tau = 6$ ч.

спектры соответствуют данным, приведенным ниже (рис. 4, кривая $v = 0,02$ мкм/с).

На рис. 2 приведены результаты исследований четырех образцов, толщиной $d = 0,75$ мкм, образованных при $T = 16$ К с указанными скоростями криоосаждения. Три значения скорости роста совпадают в пределах 5%, четвертый образец конденсировался в два раза медленней, тем не менее он объединен с ними схожим характером кривой отогрева. Можно уверенно отметить ряд типичных особенностей в приведенных зависимостях.

1. Наличие в низкотемпературной области интервала между 16 и 30 К, который, согласно [5–7], может быть отнесен к ареолу существования высокоплотных аморфных льдов I_a^h , образованных в ходе низкотемпературной конденсации из газовой фазы.

2. Температурный интервал от $T \approx 30-35$ К до $T \approx 65-70$ К монотонного изменения сигнала интерферометра на указанной частоте. Этот диапазон можно интерпретировать как постепенный переход от I_a^h к I_a^l .

3. Температурный интервал 70–134 К – существование аморфного льда низкой плотности I_a^l вплоть до температуры стеклования.

4. Резкий переход в пределах 3 градусов от 137 до 140 К, который можно интерпретировать как превращение аморфного стеклообразного льда (или части его) в метастабильную сверхвязкую жидкость.

5. Интервал 140–160 К. Возможно, квазистабильное сосуществование I_a^l и дефектов с I_c^- и I_h^- -внутренней симметрией [5–7].

6. Плавное изменение от 160 до 176 К, которое, согласно [5], может соответствовать кристаллиза-

ции на I_h -дефектах гексагональной составляющей метастабильной смеси (по причине более низкого, чем у кубических зародышей, активационного барьера).

7. Температурный диапазон выше 176 К. Видимо, переход оставшейся аморфной составляющей в кубический лед с последующим переходом в гексагональную структуру.

8. Выше температуры ≈ 190 К. Можно предположить, что это начало интенсивного процесса сублимации, который может сказаться на толщине образца. Хотя результаты спектральных измерений (рис. 1) показывают, что при этих температурах на подложке еще находится лед. Кроме того, ниже приведенные результаты говорят о более сложных процессах, протекающих в образцах в этом интервале температур.

Таким образом, для результатов исследования термостимулированных изменений в пленке криовакуумных конденсатов воды, представленных на рис. 2, характерно наличие выраженных областей существования полиаморфных состояний, включая интервал температур выше перехода в вязкую жидкость.

На рис. 3 приведены результаты измерения сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения $\nu = 3015 \text{ см}^{-1}$ в ходе отогрева образцов. Пленки конденсировались при близких условиях экспериментов, результаты которых приведены на рис. 2. Выбранные две кривые являются наиболее характерными для большого экспериментального материала. Толщина образцов составляла $0,75 \text{ мкм}$, скорость конденсации практически не отличалась от приведенных на рис. 2 данных. Тем не менее образцы, осажденные практически при одних и тех же экспериментальных условиях, существенно отличаются в своем поведении в ходе отогрева. Можно сказать, что неизменным остался только диапазон температур существования $I_a h$ -состояния и его превращения в $I_a l$. Как и на рис. 2, они составили приблизительно $16\text{--}38 \text{ К}$ и $38\text{--}50 \text{ К}$ соответственно. Основное же отличие — более раннее начало превращений в рассматриваемых пленках и существенно иной их характер. Для простоты сравнения и анализа приведем основные особенности зависимостей, представленных на рис. 3, по аналогии с описанием рис. 2.

1. Низкотемпературная область существования высокоплотных аморфных льдов $I_a h$ $T = 16\text{--}35 \text{ К}$. Находится в хорошем согласии с зависимостями, приведенными на рис. 2.

2. Температурный интервал монотонного перехода от $I_a h$ к $I_a l$ ($T \approx 35\text{--}50 \text{ К}$). По сравнению с данны-

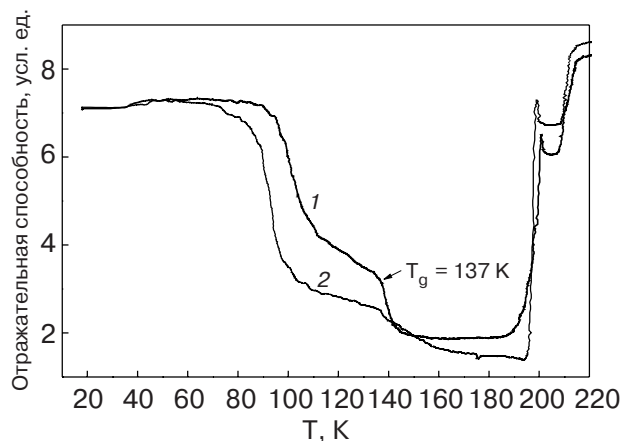


Рис. 3. Изменение сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}} = 3015 \text{ см}^{-1}$ в ходе отогрева тонких пленок ASW. Толщина образцов $d = 0,75 \text{ мкм}$, температура конденсации $T = 16 \text{ К}$, время отогрева $\tau = 6 \text{ ч}$, ν_c , мкм/с : $0,02$ (1), $0,03$ (2).

ми на рис. 2 этот переход завершился при более низкой температуре.

3. Температурный интервал $50\text{--}70 \text{ К}$ — существование аморфного льда низкой плотности $I_a l$.

4. Плавный, но отчетливый переход в интервале от 70 К до $100\text{--}110 \text{ К}$. Интерпретация не очевидна. На рис. 2 этому превращению соответствует значительно более слабое изменение (примерно на 10% по сравнению с $50\text{--}60\%$ на данном рисунке).

5. Интервал от $100\text{--}110 \text{ К}$ до 135 К . Очевидное существование метастабильного состояния, которое плавно стремится, по аналогии с рис. 2, к переходу в сверхвязкую жидкость.

6. $135\text{--}(145\text{--}150) \text{ К}$. Очевидно, переход из стеклообразного состояния в сверхвязкую жидкость, однако значительно более затянутый — интервал $10\text{--}15$ градусов по сравнению с 3 градусами на рис. 2.

7. Интервал $150\text{--}(190\text{--}195) \text{ К}$. Отсутствие изменений в образце. Возможно, благодаря тому, что они уже осуществились в соответствии с пунктом 4. По модели Jenniskens в этом интервале образец может представлять собой смесь аморфной (restrained) компоненты и кристаллических, видимо, кубических зародышей.

8. Интервал температур примерно $190\text{--}195 \text{ К}$. Если предположить, что в этом интервале температур образец представляет собой смесь аморфных и кристаллических компонент, то наблюдаемые аномалии можно объяснить различием в равновесных давлениях этих составляющих. К такому выводу приводит анализ результатов работы [26], согласно которым энергии активации десорбции аморфных и кристаллических криоконденсатов воды равны

46,9 и 48,3 кДж/моль соответственно. Тогда наблюдаемое поведение кривой отогрева является следствием переконденсации аморфной составляющей через газовую фазу в кристаллическое состояние.

9. Интервал 200–210 К. Наиболее вероятно, что это область существования гексагонального льда. То, что на подложке при этом находится лед, видно из ИК спектров на рис. 1.

10. 210 К — процесс сублимации.

Третья пара результатов отогрева образцов приведена на рис. 4. С предыдущими результатами их объединяет практически все параметры осаждения. Вместе с тем очевидны различия как между приведенными выше результатами, так и между графиками данного рисунка. Общим для этих зависимостей, что, собственно, и позволило разместить их на одном рисунке, является резкий переход в интервале температур 170–175 К. Дальнейшее поведение рассматриваемых образцов при более высоких температурах не позволяет интерпретировать это превращение как только сублимацию. В остальном же эти кривые существенно отличаются, так что целесообразно обсудить их по отдельности.

1. Образец, конденсированный со скоростью $v_c = 0,03$ мкм/с. Интервал существования I_{a^1h} значительно уже, чем для данных, представленных на рис. 2 и 3. Он заканчивается при 30 К. Далее начинается резкий переход к I_{a^1l} , также завершающийся раньше, при $T = 40$ К. При $T \approx 80$ К начинается падение сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения, т.е. смещение полосы валентных колебаний в более низкие частоты. Это изменение имеет ступенчатый характер и завершается не очень выражен-

ным стеклопереходом при температурах от 130 до 140 К. Далее в интервале температур 140–175 К состояние образца продолжает ступенчатым образом меняться. При $T = 175$ К наблюдается скачкообразное изменение с последующими особенностями при дальнейшем повышении температуры.

2. Образец, конденсированный со скоростью $v_c = 0,020$ мкм/с. Особенностью этого образца является плавный переход, начинающийся при $T = 40$ К, от I_{a^1h} к I_{a^1l} , который завершается при $T \approx 63$ К. В небольшом интервале температур (65–80 К) можно считать состояние образца стабильным, после чего вновь начинается рост сигнала примерно до 100 К. Далее в достаточно узком интервале температур (136–142 К) наблюдается резкий стеклопереход с последующим стабильным состоянием вплоть до температуры 170 К.

На рис. 5 приведены результаты отогрева пленок ASW с теми же параметрами, что и на рисунках выше, с той разницей, что скорость образования криоконденсатов была в 5–10 раз меньше. Приведены данные для трех значений скорости роста, которые между собой достаточно хорошо согласуются. Как видно, на кривых имеется хорошо выраженный интервал существования I_{a^1h} с верхним значением температуры $T \approx 35$ К с последующим переходом к I_{a^1l} в интервале 45–55 К. Переход от I_{a^1l} к I_{a^1g} -состоянию льда начинается при $T \approx 100$ К. Переход в ультравязкую жидкость достаточно растянут — начинается при $T_g \approx 138$ К и заканчивается при 150–155 К. Далее начинается процесс ступенчатых превращений, особенно ярко проявляющихся для образца, конденсированного со скоростью $v_c = 0,009$ мкм/с. При температуре подложки $T \approx 190$ К начинается

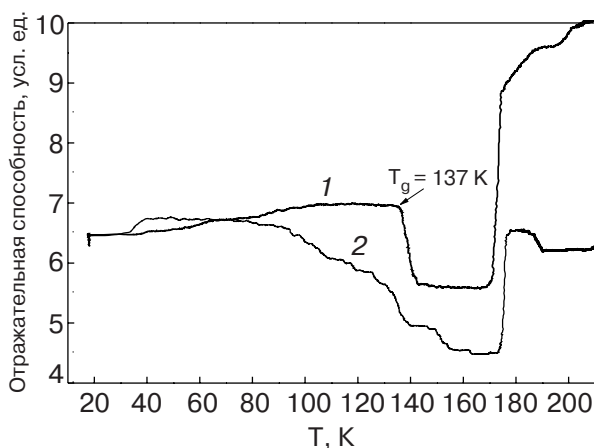


Рис. 4. Изменение сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}} = 3015 \text{ см}^{-1}$ в ходе отогрева тонких пленок ASW. Толщина образцов $d = 0,75$ мкм, температура конденсации $T = 16$ К, время отогрева $\tau = 6$ ч, v_c , мкм/с: 0,02 (1), 0,03 (2).

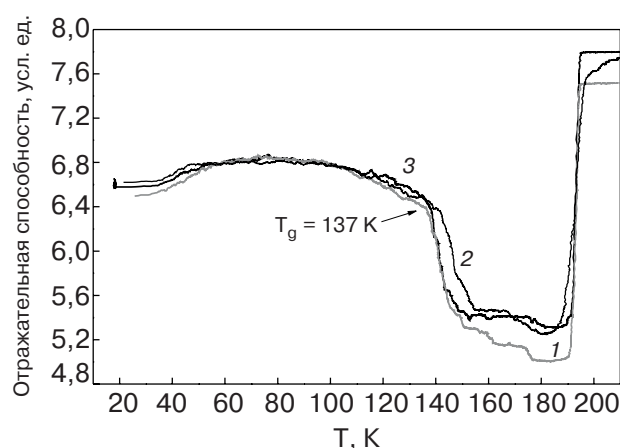


Рис. 5. Изменение сигнала ИК спектрометра на частоте наблюдения $\nu_{\text{obs}} = 3015 \text{ см}^{-1}$ в ходе отогрева тонких пленок ASW. Толщина образцов $d = 0,75$ мкм, температура конденсации $T = 16$ К, время отогрева $\tau = 6$ ч, скорости конденсации v_c , мкм/с: 0,009 (1), 0,003 (2), 0,013 (3).

резкий переход, похожий на интенсивную сублимацию, однако с последующими проявлениями особенностей в ходе дальнейшего повышения температуры.

4. Обсуждение

Для удобства сравнения и обсуждения полученные данные сведены в одну таблицу, в которой характерные температурные интервалы сгруппированы по скоростям роста образцов.

В верхней строке таблицы обозначены возможные состояния и переходы, которые соответствуют выдвигаемой группой Р. Jenniskens концепции [5–7]. Не вполне вписывающиеся в эту идеологию результаты, или стоящие особняком, но явно повторяющиеся в наших экспериментах, обозначены знаком «?».

$I_a h$ — интервал температур, в котором возможно существование высокоплотного состояния аморфных льдов (high density amorphous);

$I_a h \rightarrow I_a l$ — предполагаемый переход от состояния (high density amorphous) к аморфным льдам низкой плотности (low density amorphous);

$I_a l$ — область существования аморфного льда низкой плотности;

$I_a l \rightarrow I_a g$ — переход к аморфному «restrained» (сдерживающему) состоянию;

? — переход, который в ряде экспериментов наблюдается перед переходом стекло — жидкость;

T_g — температурный интервал перехода стеклообразная вода — сверхвязкая жидкая вода;

$I_a g \rightarrow I_h$ — возможно, согласно [5, 6], рост гексагональных дефектов из аморфной фазы;

$I_a g \rightarrow I_c$ — задержанный предыдущей стадией, рост кубических кристаллитов из аморфной фазы [5];

$I_c \rightarrow I_h$ — рекристаллизация кубической фазы в гексагональную.

Анализируя приведенные в таблице результаты, мы делаем следующие выводы относительно температурных режимов существования и трансформаций криовакуумных конденсатов воды.

1. Интервал 16–35 К. Практически во всех проведенных экспериментах при отогреве образцов от 16 К (минимальная температура осаждения) до ≈ 35 К не отмечалось каких-либо существенных изменений сигнала интерферометра на частоте наблюдения 3015 см^{-1} . Сделано предположение, что данный диапазон температур соответствует существованию аморфных криовакуумных конденсатов высокой плотности $I_a h$, что находится в очень хорошем согласии с данными Р. Jenniskens с сотрудниками [5–7].

2. Отогрев образцов от $T \approx 35$ до 60 К приводит к постепенному увеличению сигнала ИК спектрометра, что соответствует незначительному уменьшению ширины полосы поглощения (O–H)-связи со смещением в более высокие частоты. В этом интервале температур аморфный лед высокой плотности $I_a h$ трансформируется в аморфное состояние низкой плотности $I_a l$. Приблизительные расчеты [5] дают соответствующее этому превращению изменение энтальпии $\Delta H = 10 \text{ кДж/моль}$. Это связано, видимо, с

Таблица 1. Характерные температурные интервалы, соответствующие термостимулированным превращениям в криоконденсированных льдах воды. Толщина пленок $d = 0,75 \text{ мкм}$. Данные сгруппированы по скоростям криоконденсации

v , мкм/с	T , К $I_a h$	T , К $I_a h \rightarrow I_a l$	T , К $I_a l$	T , К $I_a l \rightarrow I_a g$	T , К ?	T_g , К	T , К $I_a g \rightarrow I_h$	T , К $I_a g \rightarrow I_c$	T , К $I_c \rightarrow I_h$
0,001	16–35	35–60	60–100	100–138	—	138–143	143–153	175–182	190
0,003	16–35	35–45	45–100	100–135	—	135–147	147–155	165–180	185
0,009	16–30	30–60	60–100	100–135	—	135–145	145–162	174–176	191
0,02	16–38	38–65	65–85	85–105	105–136	136–142	142–170		171(?)
0,02	16–35	35–45	45–95	95–110	110–135	135–145	145–190		190
0,021	16–27	27–60	60–110	110–137		137–140	152–165	175–185	192
0,03	16–35	35–50	50–75	75–105	105–136	136–165	165–195		195
0,032	16–33	33–40	40–80	80–110	110–132	132–138	145–155	162–167	175(?)
0,044	16–36	36–65	65–110	110–137		137–140	140–160	175–185	192

тем, что наличие внедренной в центр элементарной ячейки пятой молекулы воды снижает активационный барьер реструктуризации [5].

3. Температурный интервал 70–130 К содержит наиболее нерегулярные изменения кривой отогрева. Однако такой характер поведения образцов при их отогреве становится понятным, если взять за основу предположение Р. Jenniskens с сотрудниками [5–7]. В соответствии с ним аморфное состояние воды представляет собой смесь кубических и гексагональных кристаллитов размером порядка 0,005 мкм. Процесс кристаллизации в такой пленке должен начаться с термодинамически более отдаленной, но энергетически более выгодной гексагональной компоненты. Рост кубических зародышей при этом тормозится (restrained amorphous). Мы полагаем, что именно соотношение между первоначальными концентрациями гексагональных и кубических дефектов в аморфной матрице и определяет характер кривой отогрева в диапазоне существования I_d -«фазы», включая область температур выше стеклоперехода. Это соотношение концентраций устанавливается в момент криосоаждения пленки и может быть подвержено влиянию разнообразных экспериментальных факторов, в том числе, объективно не контролируемых в том или ином эксперименте.

4. Температура стеклоперехода. Практически для всех проведенных экспериментов ее значение составило $T_g = (136 \pm 2)$ К. Эта величина находится в хорошем согласии с большим числом проведенных в последние годы экспериментов.

Вполне удовлетворительная повторяемость значения T_g в большом числе экспериментов, с одной стороны, и существенные отличия в процессах кристаллизации в этих же экспериментах, с другой стороны, позволяют сделать некоторые выводы относительно того, в какой степени экзотермический процесс кристаллизации маскирует эндотермический переход «стекло» — сверхвязкая жидкость. Интенсивные дебаты по этому поводу развернулись между группами исследователей, возглавляемых, с одной стороны, G.P. Johari — «Does water need a new T_g ?» [27], а с другой, С. Angel — «Clarifying the glass-transition behaviour of water by comparison with hyperquenched inorganic glasses» [28]. Одним из предметов обсуждения в этих дебатах является вопрос о необходимости ревизии значения температуры стеклоперехода аморфной воды. Анализируя в этом свете наши данные, можно сказать следующее. Если процессы кристаллизации, которые начинаются при различных температурах, практически не влияют на температуру «аномального» поведения кривой отогрева, то эта «аномалия», скорее всего, является переходом от стеклообразного к жидкому

состоянию воды. Таким образом, наши данные могут служить подтверждением того, что температура перехода от ASW к сверхвязкой жидкой воде лежит вблизи значения $T_g \approx 136$ К.

5. Интервал температур выше стеклоперехода — от 150 до 190 К. Судя по многочисленным и разнообразным исследованиям последних десяти лет, в данном температурном интервале возможно одновременное существование практически всех вариантов низкотемпературных форм воды — аморфного, жидкого и двух кристаллических состояний. Если это так, то данное обстоятельство может явиться причиной разнообразного поведения кривой отогрева в рассматриваемом интервале. Можно предположить, что это непосредственным образом связано с первоначальным (в момент конденсации) распределением между концентрациями двух типов кристаллических зародышей.

6. Резкие изменения кривой отогрева в узком интервале температур от 190 К и выше (рис. 3). Как видно на рис. 1, причиной такого поведения рассматриваемых кривых не может быть только сублимация. Исходя из возможной структурно-морфологической поливариантности образцов (п. 5), наблюдаемые аномалии можно объяснить различием в равновесных давлениях этих составляющих. К такому выводу приводит анализ результатов работы [26], согласно которым энергии активации десорбции аморфных и кристаллических криоконденсатов воды равны 46,9 и 48,3 кДж/моль. Тогда наблюдаемое поведение кривой отогрева является следствием перекоагуляции аморфной составляющей через газовую фазу в кристаллическое состояние. Необходимо отметить, что определенные экспериментальные условия вполне однозначно влияют на этот эффект. Нами запланированы специальные исследования в этом направлении.

1. V.F. Petrenko and R.W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, New York (1999).
2. A. Hallbrucker, E. Mayer, and G.P. Johari, *J. Phys. Chem.* **93**, 4986 (1989).
3. G.P. Johari, *J. Chem. Phys.* **119**, 2935 (2003).
4. Y. Yue and C. Angell, *Nature* **427**, 717 (2004).
5. P. Jenniskens and D. Blake, *Science* **265**, 753 (1994).
6. P. Jenniskens and D. Blake, *Astrophys. J.* **473**, 1104 (1996).
7. P. Jenniskens, S.F. Banham, D.F. Blake, and M.R.S. McCoustra, *J. Chem. Phys.* **107**, 1232 (1997).
8. O. Mishima, L.D. Calvert, and E. Whalley, *Nature (London)* **310**, 393 (1984).
9. G.P. Johari, *J. Chem. Phys.* **102**, 6224 (1995).
10. J.E. Bertie and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **40**, 1646 (1964).
11. S.A. Rice and A.G. Scaats, *J. Chem. Phys.* **69**, 3468 (1978).

12. Y. Tajima, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 1135 (1984).
13. E.F. Burton and W.F. Oliver, *Nature (London)* **135**, 505 (1935).
14. M. Guthrie, J. Urguidi, Ch. Tulk, Ch. Benmore, D. Klug, and J. Neufeind, *Phys. Rev.* **B68**, 184110 (2003).
15. A.H. Narten, C.G. Venkatesh, and S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* **64**, 1106 (1976).
16. P.J. Debenedetti, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1669 (2003).
17. C.A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
18. R.J. Speedy, *J. Phys. Chem.* **96**, 2322 (1992).
19. Y. Suzuki and O. Mishima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 3128 (2003).
20. J.A. McMillan and S.C. Los, *Nature* **206**, 806, (1965).
21. G.P. Johari, A. Hallbrucker, and E. Mayer, *Science* **273**, 90 (1996)
22. A.S. Drobyshev and T.A. Prokhodtseva, *J. Low Temp. Phys.* **119**, 431 (2000).
23. А.С. Дробышев, Н.В. Атапина, Д.Н. Гарипоглы, С.Л. Максимов, Е.А. Самышкин, *ФНТ* **19**, 567 (1993).
24. А.С. Дробышев, Д.Н. Гарипоглы, С.Л. Максимов, Е.А. Самышкин, *ФНТ* **20**, 600 (1994).
25. N.V. Krainyukova, M.A. Strzhemechny, and A.S. Drobyshev, *Czech. J. Phys.* **46**, Suppl S4, 2243 (1996).
26. R.J. Speedy, P.J. Debenedetti, R.S. Smith, C. Huang, and B.D. Kay, *J. Chem. Phys.* **105**, 240 (1996).
27. G.P. Johari, *J. Chem. Phys.* **116**, 8067 (2002).
28. V. Velikov, S. Borick, and C. Angell, *Science* **294**, 2335 (2001).

Thermostimulated transitions in cryodeposited water ices

A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Zhumagaliuly,
V. Kurnosov, and N. Tokmoldin

The question of the nature and mechanism of structural transformations in cryovacuum water ices is still disputable. There are different interpretations of cryoprecipitate behaviour in the range of glass transition concerning both the sequence of transformations and the value of glass transition temperature T_g . The paper presents the experimental data on thermally stimulated polyamorphic and polymorph transitions in cryovacuum deposited water ice films formed at $T = 16$ K. The studies were conducted using a modified cryovacuum spectrophotometer at frequencies ranged 4200–400 cm^{-1} . The experiments were based on indirect observation of transformations in cryodeposited films at a fixed IR spectrometer frequency, the method being developed by the authors. The authors present the data which accurately define the temperature intervals of existence and transitions between amorphous solid water, high density amorphous, low density amorphous and restrained amorphous states, as well as their transitions into crystalline (cubic and hexagonal) state. Suggestions made as to value of glass transition temperature T_g in the interval of 136–138 K. The results are in good agreement with those obtained by P. Jenniskens et al.

PACS: **78.30.-j** Infrared and Raman spectra;
61.50.-f Crystalline state;
78.30.Hv Other nonmetallic inorganics.

Keywords: cryovacuum water ice films, polyamorphous and polymorphic transitions.