Физика низких температур, 1996, т. 22, № 9, с. 1064–1069

Полиморфизм криоконденсатов D_2O

А. С. Дробышев, Д. Н. Гарипоглы

Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, Казахстан, 480012, г. Алма-Ата, Толе би, 96
E-mail:asdrob@ietmp.alma-ata.su

Статья поступила в редакцию 10 ноября 1995 г. , после переработки 15 марта 1996 г.

Обсуждаются результаты экспериментального исследования зависимости скорости роста, коэффициентов преломления и ИК спектров отражения криокристаллов паров тяжелой воды от условий образования (температуры поверхности конденсации и давления газовой фазы). На основании обнаруженных особенностей температурной зависимости скорости роста и коэффициентов преломления, а также базируясь на полученных ИК спектрах отражения слоев криоконденсатов D_2O делается вывод о многочисленных структурно-морфологических превращениях в вакуумных конденсатах рассматриваемого вещества.

Обмірковуються результати експериментального дослідження залежності швидкості росту, коефіцієнтів заломлення і ІЧ спектрів відбиття кріокристалів паров тяжкої води від умов утворення (температури поверхні нденсації і тиску газової фази). На основі виявлених особливостей температурної залежності швидкості росту і коефіцієнтів заломлення, а також на базі одержаних ІЧ спектрах відбиття кріоконденсатів D_2O зроблено вивід про багаточисельні структурно-морфологічні перетворення в вакуумних конденсатах розглянутої речовини.

Известно [1–3], что вакуумные конденсаты паров воды имеют три структурные модификации, обусловленные различными температурными диапазонами образования слоев и их дальнейшего существования. В соответствии с ранее имевшейся разноречивой информацией при температурах ниже 80–120 K слои криоконденсатов воды образуются в виде аморфной фазы. Диапазон температур от 100 до 150 K соответствовал смеси кубической модификации (Ic) и аморфной фазы. При температурах выше 130–150 K наблюдали гексагональную (Ih) решетку криоконденсатов паров воды.

Позднее в [4] были проведены детальные исследования зависимости ИК спектров отражения криоконденсатов паров воды от условий криоосаждения, которые дали возможность более точно определить температурные границы существования рассмотренных выше фаз.

В качестве основной причины полиморфизма конденсатов воды традиционно рассматриваются нелинейность ее молекулы и наличие водородной связи. Естественно, для получения более полной информации о роли структуры молекулы в формировании свойств образующейся твердой фазы желательно было проведение комплекса измерений, аналогичного осуществленному для H_2O, для другого вещества с нелинейной структурой молекулы. Наиболее подходящим веществом в этом смысле является оксид дидейтерия D_2O (тяжелая вода), тем более что по ряду параметров D_2O представляет собой весьма удобный объект экспериментального исследования. В частности, для этой молекулы выделяют следующие основные частоты [5,6]. Частота $\nu_1 = 2671{,}69$ см$^{-1}$ характеризует поперечное деформационное колебание молекулы D_2O. Частота $\nu_2 = 1178{,}33$ см$^{-1}$ соответствует колебательному изменению угла между связями O–D в молекуле D_2O. С частотой $\nu_3 = 2788{,}05$ см$^{-1}$ осуществляются трансляционные несимметричные колебания молекул дейтерия относительно молекулы кислорода. Используемый в эксперименте спектрометр ИКС-29 дает возможность перекрыть данный частотный диапазон колебаний молекул. Температурный интервал существования твердой фазы при малых давлениях позволяет провести подробные исследования зависимости свойств криоконденсатов этого вещества от термодинамических параметров газофазной конденсации.

Для предварительного анализа вещества на предмет наличия (или отсутствия) структурных превращений не обязательно сразу проводить достаточно дорогостоящие и длительные прямые структурные исследования. Дополнительной информацией о возможных структурно-морфологических вариациях могут служить данные о зависимости скоро-

сти роста и коэффициентов преломления образующихся криоосадков, а также результаты ИК спектроскопии тонких пленок в областях резонансных частот колебаний молекулы D_2O.

Результаты проведенных исследований скорости роста и коэффициентов преломления при различных температурах поверхности конденсации (12–160 K) представлены на рис.1. Измерения проводились с помощью двухлучевого лазерного (He-Ne) интерферометра по широко используемой методике [1,7]. Анализ полученных данных по скорости роста и коэффициентам преломления приводит к весьма неожиданным выводам. В первую очередь обращает на себя внимание весьма существенный разброс экспериментальных данных на зависимости скорости конденсации и коэффициентов преломления тяжелой воды от температуры в интервале от 70 до 110 K (погрешность измерений не превышает 2%). Никакими внешними причинами экспериментально-методического характера появление этого разброса не обусловлено. Мало того, многократные измерения скорости роста внутри этого интервала при одной и той же температуре показывают весьма хорошую повторяемость.

Такое поведение в ходе криоосаждения тяжелой воды может иметь сходное для конденсации воды [4] и закиси азота [8] объяснение, а именно, образование в рассматриваемом интервале температур конденсации различных структурных модификаций твердой фазы D_2O.

С целью проверки правильности сделанного предположения были, как и ранее для H_2O, проведены измерения зависимости скорости конденсации V тяжелой воды от давления P при постоянных значениях температуры. Выбор температур обра-

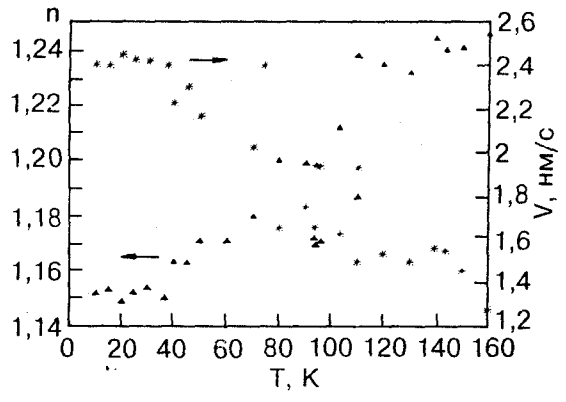

Рис. 1. Зависимость скорости роста V и коэффициента преломления n криоконденсатов D_2O от температуры поверхности конденсации. Давление газовой фазы $P = 10^{-3}$ Па.

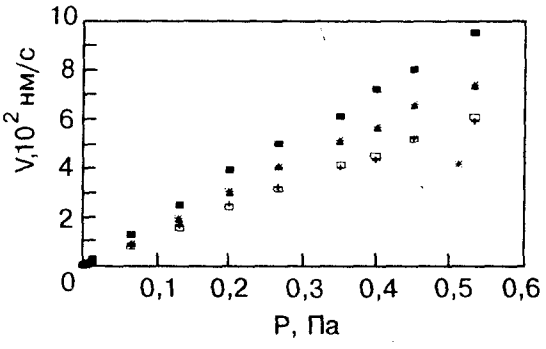

Рис. 2. Зависимость скорости роста криоконденсатов D_2O от давления газовой фазы при различных температурах подложки, K: ■ (20); + (80); * (94); □ (100); ▲ (108).

зования пленки задается интервалами, в которых наблюдаются особенности роста. Результаты этих исследований приведены на рис. 2. Как видно, в интервале 70-110 K незначительные отклонения от ранее исследованной температуры конденсации существенно изменяли угол наклона функции $V(P)$. Складывается впечатление, что в рассматриваемом интервале температур возможно существование нескольких структурных модификаций твердой D_2O с узкими температурными интервалами существования.

Аналогично исследованиям криоконденсатов паров воды и закиси азота по зависимости ИК спектров отражения слоев от температуры конденсации и режима их дальнейшего существования были проведены измерения и для D_2O. Эти исследования, осуществленные в широком интервале температур для различных давлений газовой фазы, также позволяют предположить возможность существования у твердой D_2O различных структурных модификаций. Это предположение основано прежде всего на анализе изменения спектра собственных внутримолекулярных частот и, в частности, частот водородной связи рассматриваемой молекулы, а также на согласованности этих данных с результатами изучения зависимости скорости роста и коэффициентов преломления криоконденсатов тяжелой воды от термодинамических параметров образования.

Так, на рис. 3 приведен ИК спектр отражения пленки криоконденсата тяжелой воды толщиной $d = 2$ мкм, образованной при 37 K и в последующем отогретой до 110 K. Как видно из представленных данных, в интервале частот 2 400–2 850 $см^{-1}$, соответствующем деформационным и несимметрично трансляционным колебаниям, отогрев слоя до указанной температуры сопровождается значи-

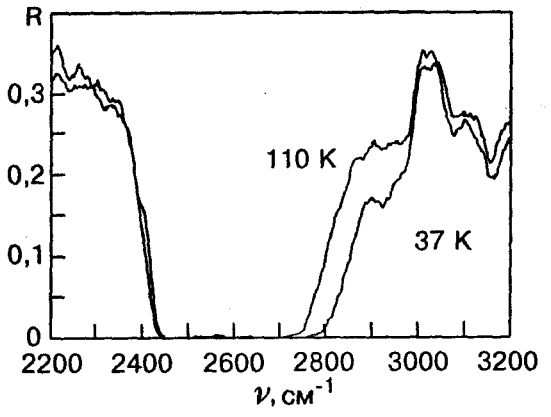

Рис. 3. ИК спектры отражения криоконденсата D_2O, образованного при 37 K и после отогрева до 110 K. (*R* — коэффициент отражения).

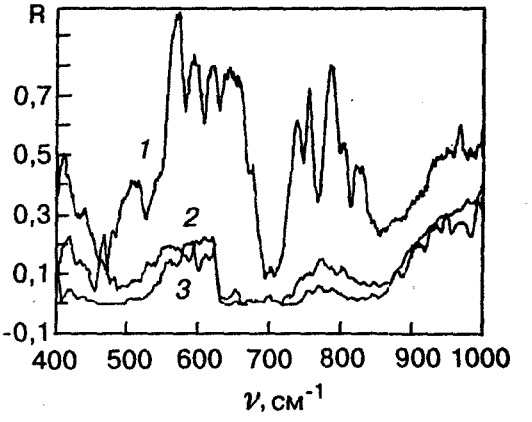

Рис. 5. ИК спектры отражения криоконденсата D_2O, образованного при 94 K (*1*) с последующим захолаживанием до 88 K (*2*) и отогревом до 112 K (*3*).

тельным сужением полосы поглощения (провал в спектре отражения). Данный факт можно рассматривать как потенциальный признак морфологических превращений в образованном криоконденсате и интерпретировать как переход к структуре с более высокой степенью порядка.

С целью более подробного изучения обнаруженного явления были проведены исследования в других диапазонах спектра отражения с различными температурами осаждения и последующего отогрева слоя. В частности, спектры отражения в интервале частот 2 200–3 000 $см^{-1}$ и 450-750 $см^{-1}$ представлены на рис. 4. Эти данные были получены при температуре конденсации 60 K и после отогрева слоя до 132 K. Сразу бросается в глаза принципиальное отличие рассматриваемых данных от результатов, представленных на рис. 3. Нагрев слоя приводит к уширению полосы поглощения.

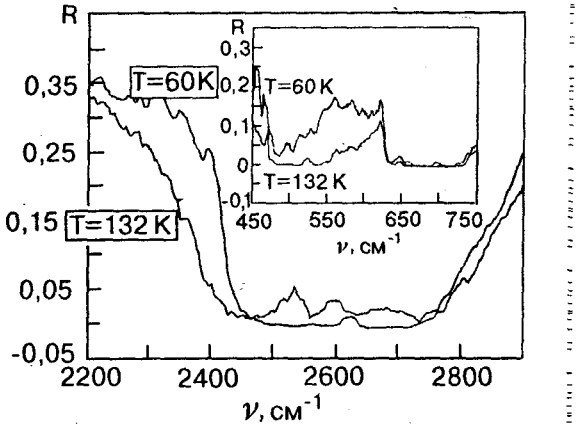

Рис. 4. ИК спектры отражения криоконденсата D_2O, образованного при 60 K и после отогрева до 132 K.

Кроме того, как следует из рис. 5, направление изменения температуры может и не оказать практически никакого влияния на спектры для определенных конечных температур. Так, слой криоосадка, первоначально образованный при 94 K и охлажденный до 88 K, имеет практически такой же спектр, что и впоследствии отогретый до 112 K, но оба они принципиально отличаются от первоначально образованного.

Таким образом, на данном этапе рассмотрения можно сделать, пожалуй, один бесспорный вывод, а именно: поведение криоконденсатов тяжелой воды представляется еще более сложным, чем для паров воды; изменения характера колебаний молекулы D_2O коррелируют не только с термоэволюционными параметрами, но и в широком интервале температур связаны весьма существенным образом с температурой конденсации. В зависимости от температуры образования слоя криоконденсата тяжелой воды и дальнейшего режима его термовариаций изменения характера ИК спектров рассматриваемых пленок будут различными — повышение температуры может приводить и к сужению спектральных полос поглощения, и к их уширению.

Ранее, как при исследованиях криоконденсатов паров воды [4], так и закиси азота [8], нами для определения границ существования структурных модификаций криокристаллов достаточно успешно использовалась следующая методика. При фиксированной температуре образуется слой криоосадка определенной толщины, после этого напуск газа в камеру прекращается, и на протяжении всего последующего цикла измерений толщина слоя остается постоянной (при этом не учитывается ее из-

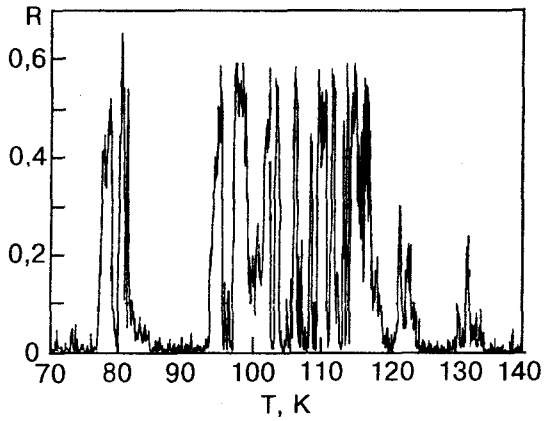

Рис. 6. Коэффициент отражения R криоконденсата D_2O на частоте наблюдения $\nu = 2891$ см$^{-1}$ в ходе отогрева.

менение за счет температурного расширения). После установления равновесия в камере спектрофотометр настраивается на одну из характеристических частот колебания молекулы D_2O и начинается как можно более медленное повышение температуры поверхности криоподложки с образцом. При этом непрерывно записывается оптический сигнал отражения. Если в ходе такого нагрева будут происходить морфологические превращения в испытываемом слое криоконденсата, то, как показывает опыт исследования паров воды и закиси азота, это должно сопровождаться соответствующими изменениями характера колебаний на рассматриваемых резонансных частотах.

По описанной методике были проведены измерения криоконденсатов тяжелой воды при начальной температуре конденсации 16 К и давлении газовой фазы $P = 1{,}33\,10^{-3}$ Па. Толщина исследуемого образца 2 мкм. Скорость нагрева составляла 0,01 К/c. Результаты проведенного исследования представлены на рис. 6. Как видно, начиная с температуры 78 К и практически до 140 К наблюдается периодическое изменение характера сигнала для частоты наблюдения $\nu = 2\,890$ см$^{-1}$. Очевидно, что регистрируемые изменения являются отражением более сложных процессов, происходящих в слое криоосадка паров тяжелой воды. Основываясь на ранее полученных данных для других веществ, можно предположить, что и для тяжелой воды речь идет о структурно-морфологических превращениях в криоконденсате D_2O при его нагреве.

Ранее исследователи не раз обращались как к теоретическому [9], так и экспериментальному изучению структур воды, включая тяжелую воду. В частности, в работе [10] отмечено существование достаточно серьезных оснований для констатации того, что для криоконденсатов D_2O традиционное соотнесение типов колебаний этой молекулы резонансным внутримолекулярным частотам ИК диапазона не совсем корректно [10]. При этом

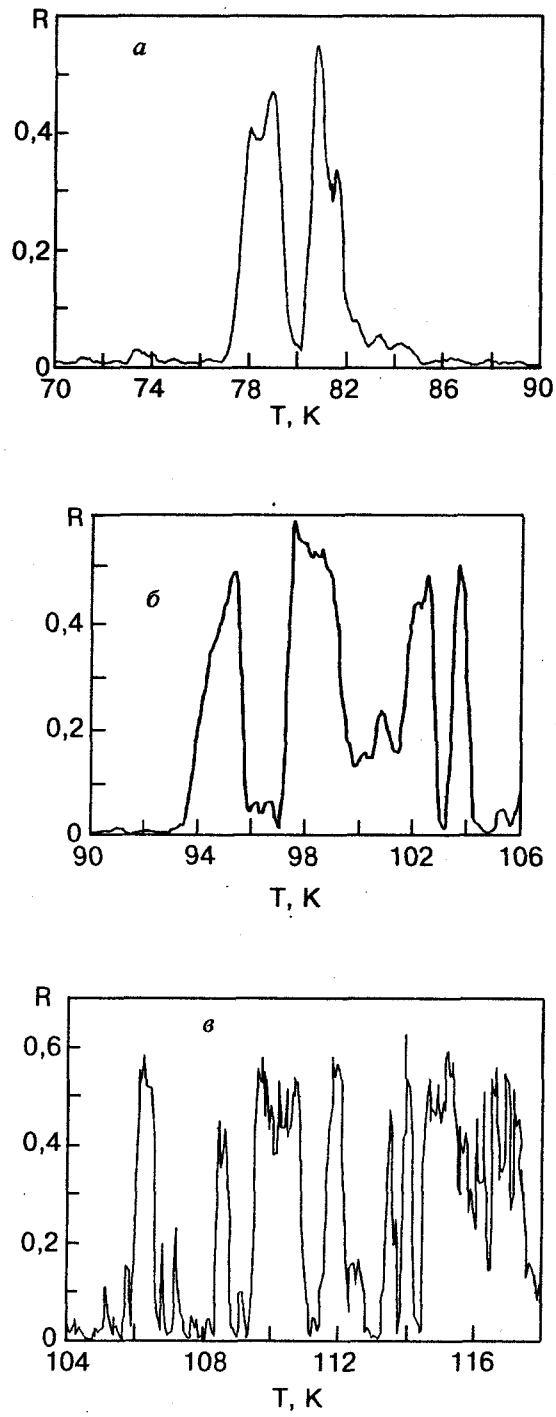

Рис. 7. Коэффициент отражения R криоконденсата D_2O на частоте наблюдения $\nu = 2890$ см$^{-1}$ в ходе отогрева. Фрагменты для трех интервалов температур, К: 70–90 (*а*); 90-106 (*б*); 104-118 (*в*).

в первую очередь отмечалось, что полоса поглощения, соответствующая связи O–D в D_2O, имеет тонкую структуру с, по крайней мере, пятью пиками и «плечами». Кроме того, данная полоса поглощения существенным образом трансформировалась в ходе отогрева и реохлаждения. Таким образом, несмотря на очевидные недостатки экспериментального характера (образцы льдов Ih и Ic модификаций изготавливались механическим разрыхлением, и измерения проводились при температурах не ниже 77 K), уже в этой работе были получены данные об особенностях поведения льда D_2O в ходе термовариаций.

Сделанные предположения по сути дела не являются такими уж и необычными, имея в виду ранее обнаруженные структурные переходы для конденсатов паров воды и закиси азота. Такое поведение криоконденсата тяжелой воды в определенной степени прогнозировалось. При анализе полученных результатов удивляет высокая плотность значений температур структурных трансформаций. И если большой диапазон рассматриваемых температур (рис. 6) несколько сглаживает необычность полученной информации, то приведенные ниже в более детальном представлении результаты термоэволюции исследуемых образцов позволяют извлечь более конкретную информацию.

В частности, как можно предположить из анализа данных рис. 7,*а*, в интервале температур 77–82 K, т.е. при изменении температуры всего на 5 K, существует не менее двух морфологических трансформаций криоконденсата тяжелой воды. Интервал температур от 93 до 104 K (*рис. 7,б*) характеризуется пятью обособленными пиками, которые могут быть идентифицированы как структурные переходы. Наиболее интенсивные превращения осуществляются в диапазоне температур 104–125 K, где можно выделить не менее 10 достаточно обособленных пиков (рис. 7,*в*).

Одним из убедительных подтверждений существования (или отсутствия) устойчивых состояний криоконденсатов тяжелой воды мог бы явиться ответ на вопрос, сохраняются ли наблюдаемые на рис. 6, 7 эффекты не только в ходе нагрева слоя, но и при его последующем охлаждении. Такие исследования были проведены для интервала температур 70–90 K. Как уже указывалось, на рис. 7,*а* приведены данные по изменению коэффициента отражения криоконденсата D_2O (температура конденсации 37 K) на частоте наблюдения 2 890 $см^{-1}$ в ходе нагрева. Результаты второй части данного эксперимента, реохлаждение отогретого слоя, приведены на рис. 8. Очевидное сходство рассматриваемых результатов позволяет с большой уверенностью утверждать, что в этом интервале температур в криоконденсате тяжелой воды наблюдаются структурно-морфологические превращения.

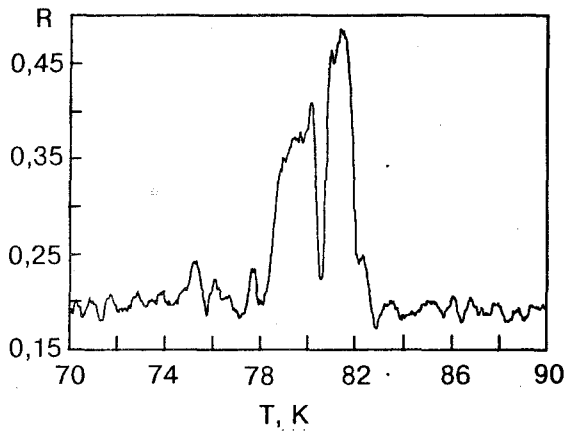

Рис. 8. Изменение коэффициента отражения *R* криоконденсата D_2O в ходе реохлаждения. Образец образован при 37 K и в дальнейшем отогрет до 90 K. Частота наблюдения $\nu = 2890\ см^{-1}$.

Для других температурных диапазонов проводятся аналогичные исследования, которые в настоящий момент не полностью завершены. Однако уже сейчас ясно, что не все наблюдаемые превращения могут быть соотнесены устойчивым состояниям криокристалла D_2O.

Таким образом, находясь в рамках предположения об адекватности аномального поведения спектров отражения структурным фазовым переходам, можно сделать вывод о том, что в интервале температур 75–130 K криоконденсат тяжелой воды около 15 раз переходил от одной структурной модификации к другой. Это не означает наличия такого большого числа типов твердой фазы, однако можно предположить, насколько сложной должна быть диаграмма состояния твердой фазы тяжелой воды при рассматриваемых термодинамических параметрах существования.

Выводы

Анализ зависимости скорости роста и коэффициентов преломления криоконденсатов тяжелой воды от температуры конденсации и давления газовой фазы говорит о возможном существовании у вакуумных конденсатов D_2O большого числа структурных переходов в достаточно узком температурном интервале.

Методом ИК спектроскопии проведено исследование зависимости структуры криоконденсата тя-

желой воды от термодинамических параметров газофазной конденсации. На основании полученных данных сделано предположение о структурном многообразии криоконденсата тяжелой воды в интервале 60–130 K.

Для окончательного решения вопроса о структуре криоконденсата тяжелой воды необходимо проведение прямых структурных исследований с использованием электронографических или рентгеноструктурных методов.

1. B. E. Wood, A. M. Smith, J. A. Roux, and B. A. Seiber, *AIAA J.* **9**, 1836 (1971).
2. K. Tempelmeyer and D. Mills, *J. Appl. Phys.* **39**, 2068 (1968).
3. L. J. Dowell and A. R. Rinfret, *Nature* 188, 1144 (1960).
4. А. С. Дробышев, Н. В. Атапина, Д. Н. Гарипоглы, С. Л. Максимов, Е. А. Самышкин, *ФНТ* **19**, 567 (1993).
5. Г. Герцберг, *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.* Изд. иностр. лит., Москва (1949).
6. M. J. Taylor and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **40**, (1964).
7. Н. В. Атапина, Д. Н. Гарипоглы, А. С. Дробышев, В. А. Кузьмин, С. Л. Максимов, *Инж. физ.-журн.* **61**, 986 (1991).
8. А. С. Дробышев, Д. Н. Гарипоглы, С. Л. Максимов, Е. А. Самышкин *ФНТ* **20**, 600 (1994).
9. E. Whalley and J. E. Bertie, *J. Chem. Phys.* **46**, 1271 (1967).
10. J. E. Bertie and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **40**, 1637 (1964).

Polymorphism of D_2O cryocondensates

A. S. Drobyshev and D. N. Garipogly

The experimental results are discussed of an investigation into the dependence of growth rate, indices of refraction and IR reflection spectra of heavy water cryocrystals upon the conditions of their formation (temperature of condensation surface and pressure of gaseous phase). Based on the peculiarities of the temperature dependence of growth rate and indices of refraction as well as on the IR reflection spectra of the D_2O cryocondensate layers, the conclusion can be drawn regarding numerous structural-morphological transformations in vacuum condensates of the substance under study.