АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D072300 – Техническая физика»

ШИНБАЕВА АЙНУРА КАДЫРЖАНОВНА

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИОВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Актуальность исследований. Одной из актуальных проблем современной физики конденсированных сред является изучение полиморфных превращений, которые в основном сопровождаются образованием промежуточных метастабильных состояний. Устойчивость этих состояний во многом определяется термодинамическими интенсивными параметрами фазообразования и физико-химическими свойствами молекул рассматриваемых веществ. В качестве примера одного из такого рода конденсированных состояний вещества можно рассматривать криокристаллы, которые существуют только при низких и сверхнизких температурах. Данные состояния характерны для веществ с малыми размерами молекул и слабыми межмолекулярными взаимодействиями.

С фундаментальной точки зрения криокристаллы интересны по многим причинам. Одной из этих причин является простота кристаллической структуры расположения молекул в решетке близкой к теоретической модели. К криокристаллам относятся как кристаллы отвердевших инертных газов, в которых ван-дер-ваальсовы силы связывают между собой не молекулы, а атомы, так и молекулярные криокристаллы (N_2, CO, CH_4). Последние из них представляют собой идеальные объекты для изучения ряда принципиальных проблем физики твердого тела, относящихся, в частности, к динамике решетки кристаллов с центральным и нецентральным взаимодействием, фазовым превращениям и примесным явлениям. Другой причиной неугасающего интереса к криокристаллам является существование веществ, у которых энергии нулевого вращательного и трансляционного движения частиц сопоставимы с энергией межмолекулярного взаимодействия. Криокристаллы таких веществ образуют макроскопические системы, поведение которых определяется принципами квантовой физики. Характерными примерами таких систем, как правило, являются кристаллы He^3, He^4, H_2, CH_4.

Вместе с тем существует ряд веществ, криовакуумные конденсаты которых склонны к образованию стеклообразных состояний с их последующими трансформациями в зависимости от изменения одного из интенсивных термодинамических параметров. Они представляют собой идеальные объекты для изучения процессов, протекающих в разупорядоченных аморфных твердотельных системах. Типичными

представителями в этом плане являются криокристаллы органических веществ: метана, метанола, этанола и фреонов. Более того, наличие внутри- и межмолекулярных особенностей этих веществ, таких, как собственный дипольный момент, водородная связь и конформационное разнообразие молекул, предопределяет формирование различных структурно-фазовых состояний их кристаллов. Например, метан представляет собой равновесную смесь молекул трех спиновых модификаций A, T и E, суммарные ядерные спины которых соответственно равны 2, 1 и 0. При изменении интенсивных термодинамических параметров происходит конверсия между спиновыми состояниями молекул метана, которая приводит к изменению концентрационных соотношений вышеупомянутых спиновых модификаций. При нормальной температуре релаксация спиновой подсистемы происходит быстро, а при понижении температуры скорость конверсии замедляется. В случае сверхбыстрого охлаждения метана происходит образование твердой фазы с неравновесной спин-ядерной подсистемой. Что касается спиртов, то они могут находиться в различных конформационных состояниях. В частности, молекула этанола может принимать одну из следующих двух конформаций: транс-, когда молекуле присуща симметрия C_S, и гош-, у которой отсутствуют элементы симметрии. Кроме того, спирты способны образовывать разнообразные кластерные структуры за счет межмолекулярных водородных связей. Как известно, наличие водородной связи во многом определяет, как многообразие структурных модификаций, так и широкий спектр свойств твердой фазы спиртов.

Таким образом, учет внутримолекулярных особенностей исследуемых веществ позволяет в принципе более детально проследить переход от одиночных молекул в газовой среде к конденсированным средам, а также изменение оптических характеристик на этом пути. Вместе с этим, четкий контроль внешних параметров криоосаждения и чистоты газовой фазы позволяет получить и исследовать обособленные формы полиморфных видов этих веществ.

Тот факт, что имеется возможность точного контроля условий криоосаждения, таких, как температура конденсации и скорость образования криокристаллов, позволяет установить однозначную корреляцию между свойствами криоконденсатов и указанными условиями их образования. Это, в свою очередь, позволяет экспериментально верифицировать различные теоретические модели процессов формирования и модифицирования конденсированных объектов с разупорядоченной структурой. Однако зачастую малые значения энергий активации между различными структурными состояниями тонких пленок криоконденсатов ограничивают использование аналитических методов, которые могут оказывать соизмеримые внешние воздействия на исследуемый образец и, тем самым, стимулировать изменения в структуре криопленок. Это может приводить к ошибочной интерпретации результатов, полученных в температурных интервалах существования полиморфных состояний исследуемых объектов. Поэтому методы низкоэнергетической оптической характеризации образцов

представляют собой наиболее подходящий способ изучения свойств вещества при низких температурах. Как правило, на практике оптическим методом, определяя изменения электромагнитной волны после взаимодействия с объектом, которая обладает совокупностью структурных свойств, чаще всего решают прямую задачу. Однако в данном случае главным является решение обратной задачи – определение структурно-фазовых свойств криоконденсата на основе указанных изменений, т.е. данных эксперимента, полученных оптическим методом. Сопоставляя изменения значений фундаментальных характеристических полос поглощения в спектрах исследуемого объекта с его полиморфными состояниями, которые формируются в соответствии с условиями их конденсации, можно судить о структурно-фазовых свойствах этих состояний и их влиянии на оптические характеристики. Таким образом, представленная работа может служить весомым дополнением при рассмотрении вопросов изучения полиморфных свойств конденсированных сред, образующихся при низких и сверхнизких температурах в условиях глубокого вакуума, при помощи оптических методов.

Цель диссертационного исследования

Основной целью диссертационной работы является выявление влияния полиморфных превращений на оптические характеристики криовакуумных конденсатов метана, метанола и фреона 134а, а также определение температурных границ существования их структурно-фазовых состояний.

Реализация намеченной цели предусматривала решение следующих **задач**:

1. Исследовать влияние температуры осаждения на колебательные спектры криоконденсатов фреона 134а и метанола;
2. Определить температурные границы существования различных структурно-фазовых состояний криовакуумных конденсатов фреона 134а и метанола;
3. Изучить влияние изменения температуры образцов на колебательные спектры молекул фреона 134а и метанола;
4. Изучить зависимость плотности и коэффициента преломления криовакуумных конденсатов, находящихся в различных структурных состояниях, от температуры криоосаждения;
5. Выявить влияние примесей инертных газов на оптические свойства кривакуумных конденсатов метана.

Объектом исследования являются тонкие пленки криовакуумных конденсатов органических молекул, образованные на охлаждаемой подложке в интервале температур от 16 до 130 К и давлений от 10^{-5} до 10^{-2} Торр, приводящие к изменению отражательной способности подложки в ИК диапазоне спектра и лазерного излучения длиной волны λ=403 нм.

Предметом исследования являются теплофизические и оптические свойства криоконденсированных фаз органических веществ.

Методологическая база исследования

Для достижения цели исследований использованы следующие экспериментальные методы:

лазерно-интерферометрический метод измерения скорости конденсации, толщины и коэффициента преломления криоконденсированных тонких пленок метана, фреона 134а, метанола и этанола;

ИК-спектрометрический метод анализа процессов полиморфных превращений в криоконденсатах метана, фреона 134а, метанола;

термодесорбционный метод определения параметров структурно-фазовых превращений в исследуемых образцах.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Интервал температур 16–40 К соответствует существованию высокоплотного аморфного состояния криоконденсата метанола. При температуре Т=40 К образец переходит в низкоплотное аморфное состояние, в интервале температур от 60 К до 80 К в аморфную форму, эквивалентную стеклообразному состоянию, получаемому в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы.

2. Криоконденсаты фреона 134а в интервале температур 16–60 К находятся в аморфном состоянии с различной степенью аморфизации, а при температуре стеклования 72 К осуществляется переход из аморфного стеклообразного состояния в переохлажденную жидкую фазу с последующей кристаллизацией ее в состояние пластического кристалла, после чего начинается последующий переход в кристаллическое состояние с моноклинной решеткой в диапазоне температур 78–80 К;

3. На основе изменения оптических характеристик определены температуры стеклования криоконденсатов метанола и фреона 134а T_g=102,6 К и T_g=72 К соответственно;

4. Фазовый переход из ориентационно разупорядоченной α-фазы в частично упорядоченную β-фазу и обратно в криоконденсатах метана меняет характер взаимодействия излучения с молекулами метана, что приводит к изменению коэффициента преломления и плотности образцов, а их зависимость от температуры претерпевает разрыв в окрестностях температуры фазового перехода;

5. Наличие 5% примеси аргона или азота в криоконденсатах метана приводит к нарушению обратимости α-β перехода, демонстрируя связь между концентрацией компонентов и положением полосы поглощения деформационных колебаний.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что методами низкотемпературных оптических исследований выявлена взаимосвязь между полиморфными превращениями и оптическими характеристиками в криовакуумных конденсатах метана, фреона 134а и метанола. При этом, получены следующие новые результаты:

1. Выявлено, что при конденсации молекул органических веществ из газовой фазы образуется аморфная пленка различной степени плотности в зависимости от температуры конденсации;

2. Впервые на основе регистрации изменения оптических характеристик определены температуры стеклования криоконденсатов метанола и фреона 134а;

3. Экспериментально обнаружено расщепление полосы поглощения молекулы фреона 134a, соответствующей колебаниям моды ν_{15}, относящейся к типу симметрии A''.

4. На основе оптических методов определена зависимость плотности и коэффициента преломления криовакуумных конденсатов метана от температуры осаждения, что связано с образованием различных полиморфных состояний;

5. Измерены оптические характеристики криовакуумных конденсатов смесей метана с инертными газами, и выявлено, что наличие α-β перехода зависит от концентрации примесей.

Научно-практическая значимость исследования

Результаты данного исследования, разработка и обоснование методик проведения эксперимента, позволяют получить фундаментальные результаты в классической низкотемпературной физике твердого тела, в частности, выявления взаимосвязи между условиями конденсации твердой фазы и свойствами образующихся пленок, которые представляют собой уникальные объекты изучения механизмов структурно-фазовых превращений в твердых телах.

Полученные результаты данной диссертационной работы могут быть основой более масштабной работы по созданию верификационной базы данных оптических характеристик углеродосодержащих веществ для изучения астрофизических и астрометрических измерений ближнего и дальнего космоса.

В ходе работы разработан метод ИК-спектроскопии, основанный на анализе термостимулированных изменений колебательных спектров тонких пленок в диапазонах частот характеристических колебаний молекул на фиксированной частоте.

Результаты работы использованы ТОО "Regtormed" для разработки технического решения по созданию системы разделения лекарственных компонентов.

Полученные результаты исследования имеют практическую значимость в развитии современных криогенных технологий, требуя знания теплофизических и оптических характеристик рабочих поверхностей криогенно-вакуумного технологического оборудования, в ходе эксплуатации которых осуществляется процесс образования криоконденсированных слоев. Учет изменения состояния криогенного оборудования позволит существенно повысить надежность его работы и эффективность использования.

Личный вклад автора

Личный вклад автора в работах, выполненных в соавторстве, является основным для всех этапов работы и заключается в выборе фундаментальной научной проблемы и путей ее решения, непосредственном выполнении основной части экспериментальных и обзорных исследований, написании статей и тезисов докладов.

Апробация проведенных исследований

По результатам диссертационной работы было опубликовано 17 работ, из них:

Семь статей в международных журналах базы Thomson Reuters:

1. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, A. Shinbayeva. Structure transformations in thin films of CF3-CFH2 cryodeposites. Is there a glass transition and what is the value of Tg? // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 446. – P. 196–200. (IF – 5.155)

2. А. Дробышев, А. Алдияров, А. Нурмукан, Д. Соколов, А. Шинбаева. ИК исследования термостимулированных структурно-фазовых трансформаций в криовакуумных конденсатах фреона 134а // Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur. – 2018. – Vol. 44 (8). P. 1062–1072. (IF – 0.825)

3. А. Дробышев, А. Алдияров, А. Нурмукан, Д. Соколов, А. Шинбаева. ИК спектрометрические исследования криовакуумных конденсатов метанола // Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur. – 2019. – Vol. 45 (4). P. 511–522. (IF – 0. 825)

4. A. Aldiyarov, A., Drobyshev, D. Sokolov, A. Shinbayeva. IR studies of the spin–nuclear conversion in the vicinity of *α-β-* transition in cryodeposited methane films. // J Low Temp Phys. – 2017. – Vol.187 (5). – P. 742–748. (IF – 1.491)

5. A. Aldiyarov, A. Drobyshev, D. Sokolov, A. Shinbayeva. Polarizability of methane deposits. // J Low Temp Phys. – 2017. – Vol.187(5). – P. 749–756. (IF – 1.300)

6. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Sokolov, A. Shinbayeva. Refractive indices and density of cryovacuum deposited thin films of methane in the vicinity of the α-β-transition temperature. // Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur. – 2017. – Vol. 43 (6). P. 909–913. (IF – 0. 825)

7. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Sokolov, A. Shinbayeva, and N. Tokmoldin. Refractive indices vs deposition temperature of thin films of ethanol, methane and nitrous oxide in the vicinity of their phase transition temperatures. // Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur. – 2017. – Vol. 43 (10). – P. 1521–1524 (IF – 0. 825)

Четыре статьи в рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки:

1. Шинбаева А. К., Алдияров А. У., Дробышев А. С., Нурмукан А. Е. ИК-спектрометрические исследования стеклоперехода фреона CF3-CFH2 // Вестник КазНУ им Аль-Фараби. Серия физическая. – 2018. – №1(64). – С. 39–47.

2. Шинбаева А. К., Алдияров А. У., Дробышев А. С., Нурмукан А. Е. ИК-спектрометрический метод регистрации структурно-фазовых превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов // Вестник КазНУ им Аль-Фараби. Серия физическая. – 2018. – №1(64). – С. 48–53.

3. Шинбаева А. К., Дробышев А. С., Рамос М., Соколов Д. Ю. Коэффициенты преломления, плотность и поляризуемость криовакуумных

конденсатов метана // Вестник КазНУ им Аль-Фараби. Серия физическая. – 2017. – №1(60). – С. 28–37.

4. Дробышев А. С., Соколов Д. Ю., Шинбаева А. К., Нурмукан А. Е., Дуйсебаев Т.С. Плотность тонких пленок криовакуумных конденсатов метана // Вестник КазНУ им Аль-Фараби. Серия физическая. – 2017. – №3(62). – С. 10–16.

Материалы диссертационной работы докладывались на следующих международных конференциях:

1. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, A. Shinbayeva. IR-investigation of glass transition in thin films of CF3-CFH2 cryodeposites. //15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14th European Society of Glass Conference, Saint-Malo, France. – 2018. – P.545.

2. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, A. Shinbayeva. Structure transformations in thin films of CF3-CFH2 cryodeposites. Is there a glass transition and what is the value of Tg? // 12th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT), Paris, France. – 2017. – P. 133–134

3. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, A. Shinbayeva. IR-studies of thermally stimulated structural phase transformations in cryovacuum deposited films of Freon 134A. // 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Wisla, Poland. – 2017. – P.447

4. A. Drobyshev, A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, N.Tokmoldin, A. Shinbayeva. Spin-nuclear relaxation processes in the vicinity of α-β-transition in cryodeposits of methane and weak solutions of methane in nitrogen // International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES), Prague, Czech Republic. – 2017. – P. 122

5. Дробышев А. С., Алдияров А. У., Соколов Д. Ю., Шинбаева А. К., Нурмукан А. Е. ИК- спектрометрические исследования структурно-фазовых превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов простейших органических молекул // V международная научная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологии и наноматериалов (Сарсембиновские чтения), Алматы, Казахстан. – 2018. – С. 11

6. Шинбаева А. К., Дробышев А. С., Рамос М., Соколов Д. Ю. ИК-спектрометрические исследования криовакуумных конденсатов метана и тетрахлорометана. // 9th International Scientific Conference «Modern Achievements of Physics and Fundamental Physical Education», Almaty, Kazakhstan. – 2016. – P. 147

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа содержит список обозначений и сокращений, введение, основную часть из пяти разделов, заключение, список использованных источников и четыре приложения. Объем диссертации составляет 123 страниц машинописного текста, включая 52 рисунков, и 143 источников использованной литературы.