

Термодесорбционное и ИК спектрометрическое исследование полиаморфных и полиморфных превращений в криовакуумных конденсатах 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 сентября 2006 г., после переработки 27 ноября 2006 г.

Одновременно проведены термодесорбционное и ИК спектрометрическое исследования термостимулированных превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов воды. Показано, что в интервале температур 12–36 К существует область высокоплотной формы аморфных льдов. Переход аморфного высокой плотности льда в низкоплотное аморфное состояние начинается при $T \approx 39$ К и завершается в интервале температур 60–70 К. Этот процесс сопровождается образованием пор и достигает своей максимальной интенсивности при $T \approx 42$ К. Определена температура перехода от стеклообразного аморфного льда в состояние сверхвязкой жидкости $T_g = (137 \pm 2)$ К. Дальнейшее повышение температуры приводит к трансформациям в слое, которые имеют ступенчатый характер. Это может быть связано с конкурирующими процессами кристаллизации вследствие роста кубических и гексагональных зародышей, а также с непосредственной кристаллизацией жидкой сверхвязкой воды, образовавшейся при T_g и существующей совместно с кристаллической фазой вплоть до температур ~ 200 К. Обнаружен аномальный характер поведения образцов при температурах, предшествующих сублимации. Это подтверждает то, что многокомпонентная система, состоящая из аморфных и кристаллических компонентов, имеет различные значения равновесных давлений газовой фазы, соответствующие парциальным энергиям активации сублимации, т.е. при высоких температурах аморфная вода испарится на более раннем этапе, а затем реконденсируется на кристаллических компонентах.

Одночасно проведено термодесорбційне та ІЧ спектрометричне дослідження термостимульованих перетворень у тонких плівках криовакуумних конденсатів води. Показано, що в інтервалі температур 12–36 К існує область високощільної форми аморфних льодів. Перехід аморфного високої щільності льоду у низькощільний аморфний стан починається при $T \approx 39$ К і завершується в інтервалі температур 60–70 К. Цей процес супроводжується утворенням пор, що досягає своєї максимальної інтенсивності при $T \approx 42$ К. Визначено температуру переходу від склоподібного аморфного льоду в стан надв'язкої рідини $T_g = (137 \pm 2)$ К. Подальше підвищення температури призводить до трансформацій у шарі, які мають східчастий характер. Це може бути пов'язане з конкуруючими процесами кристалізації внаслідок росту кубічних і гексагональних зародків, а також з безпосередньою кристалізацією рідкої надв'язкої води, що утворилася при T_g та існує разом із кристалічною фазою аж до температур ~ 200 К. Виявлено аномальний характер поведінки зразків при температурах, які передують сублимації. Це підтверджує те, що багатокомпонентна система, яка складається з аморфних і кристалічних компонентів, має різні значення рівноважних тисків газовой фазы, що відповідають парціальним енергіям активації сублимації, тобто при високих температурах аморфна вода випарується на більш ранньому етапі, а потім реконденсується на кристалічних компонентах.

PACS: **78.30.-j** Инфракрасные и рамановские спектры;
61.50.-f Кристаллическое состояние;
78.30.Nv Другие неметаллические и органические материалы.

Ключевые слова: криовакуумные конденсаты воды, термодесорбция, ИК спектры, полиаморфные и полиморфные превращения.

1. Введение

Современное состояние исследований полиаморфных и полиморфных криовакуумных конденсатов льдов воды представляет собой огромный массив экспериментальных и расчетно-теоретических данных, зачастую противоречащих друг другу. Во всяком случае, общепризнанных точек соприкосновения между ними много меньше, чем контрапунктов [1–5]. Общим является очевидное признание того факта, что свойства образующихся льдов зависят от условий их образования и существования: температуры подложки и ее морфологии, скорости конденсации и отогрева образцов, состояния газовой фазы (направленная конденсация или рост из пространственно однородной газовой фазы), толщины пленки [6–8].

Низкотемпературная форма криовакуумных конденсатов воды (ASW) в ходе постепенного отогрева переходит в состояние супервязкой сверхпереохлажденной жидкости («Вода А»). Является ли «Вода А» самостоятельным конденсированным состоянием воды, или она представляет собой конечное звено в непрерывной последовательности состояний: вода—переохлажденная вода—«Вода А» [9–12]? Ответ на этот фундаментальный вопрос должны дать исследования структуры аморфных форм воды и их трансформаций. В качестве ключевых дебатлируемых положений можно отметить следующие.

1. Существование низкотемпературной высокоплотной формы (hda) ASW ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$), образующейся в ходе газозаполненного криосождения при температурах подложки ниже 30 К. Видимо, впервые такое предположение сделано А.Н. Narten для эпитаксиальных слоев с температурой конденсации ниже 10 К [8]. Позже было показано [1–3,9], что hda образуется на подложке при температуре 15 К и существует вплоть до температуры 38 К. Дальнейшее повышение температуры до 70 К приводит к постепенному переходу льда высокой плотности в так называемый аморфный лед низкой плотности (lda) с $\rho = 0,94 \text{ г/см}^3$. Несмотря на добротный экспериментальный материал, лежащий в основе этих выводов, они постоянно подвергаются критическому анализу. В частности, в работе [13] в результате проведенных и модельных исследований вакуумно-конденсированных аморфных льдов сделан вывод об отсутствии доказательств образования hda при очень низких температурах конденсации. Вместе с тем, показано, что угловые искажения сети водородных связей для аморфных низкотемпературных слоев воды сходны с соответствующими искажениями при аморфизации кристаллических льдов под давлением, результатом чего является образование высокоплотных льдов. Таким образом, вопрос о существовании высокоплотных низкотемпературных криовакуумных конденсатов воды еще не закрыт.

2. Является ли термостимулированная последовательность полиаморфных превращений в ASW дискретной с вполне определенными значениями температур трансформаций, или аморфная форма воды представляет собой непрерывный континуум последовательно и постепенно меняющихся состояний? Учитывая известную зависимость свойств ASW от условий образования, полагалось [1–4], что существует конечный набор различных по структуре ближнего порядка состояний и соответствующих им температурных интервалов существования. Вместе с тем, проведенные в последние годы структурные исследования метастабильных форм аморфных льдов свидетельствуют о существовании большого числа аморфных форм ASW. В частности, в [14] методом нейтронной и рентгеновской дифракции исследовано, по меньшей мере, пять различаемых аморфных состояний, а также предполагается существование еще большего их числа. Авторы резонно предполагают, что возможно непрерывное распределение обратимых форм между hda- и lda-состояниями.

3. Каково значение температуры стеклоперехода T_g ? Благодаря многочисленным экспериментальным исследованиям, например, с использованием метода дифференциального сканирующего калориметра [15–17] найдено значение температуры стеклоперехода T_g около 136 К с разбросом в 2 градуса. Однако существует ряд исследований, в которых по-иному трактуются полученные экспериментальные данные [18,19]. В основе их критического анализа значения T_g лежит тот известный факт, что экзотермический процесс кристаллизации и эндотермический переход из стеклообразного состояния в состояние сверхвязкой жидкости осуществляются в одном достаточно узком интервале температур, при этом перекрываясь друг с другом. Существуют достаточно распространенные методы разделения экспериментальных данных, одним из которых является метод изотермического отжига образцов. Тем не менее дебаты продолжаются [20], вопрос нельзя считать закрытым, хотя большинство склонно признать температуру стеклоперехода равной 136 К [5].

4. Каковы термодинамические границы существования «Воды А» от температуры стеклоперехода до температуры кристаллизации? Этот вопрос тесно связан с тем, какова структура ASW и как это сказывается на кинетических закономерностях полиаморфных и полиморфных превращений, а также процессов сублимации. Именно соотношение между кристаллическими и аморфными формами в изучаемом образце во многом определит его поведение, особенно при температурах существенно выше T_g . В ряде работ [3,21] указывается на существенную роль различия в энергиях активации сублимации аморфной и кристалли-

ческой составляющей в процессе сублимации льдов воды, а в области существования кристаллических (кубических) льдов присутствует материя в виде сверхвязкой жидкости, существующая до температур выше 200 К. Такого рода исследования имеют не только фундаментальное значение при изучении физики и химии воды, но очевидное астрофизическое применение, способствуя пониманию процессов, происходящих на водосодержащих поверхностях естественных космических объектов.

2. Эксперимент

Постановка задачи

Приведенные выше положения являются, очевидно, незамкнутыми, но и изложенное предоставляет достаточно серьезное основание для продолжения детальных экспериментальных исследований процессов термостимулированных трансформаций в криовакуумных конденсатах воды. Суть проведенных нами исследований (более подробно схема экспериментальной установки изложена в соответствующем разделе) заключается в следующем. На металлическое зеркало (медная посеребренная подложка), расположенное на верхнем фланце микрокриогенной системы, осадили тонкую пленку криоконденсата воды. Температура конденсации варьируется от $T = 12$ К и выше. Давление конденсации устанавливалось натекателем в интервале 10^{-6} – 10^{-4} Торр. Таким образом, реализовалась схема с пространственно однородным угловым распределением падающих на подложку молекул воды (background condensation). Толщину пленки, ее коэффициент преломления и скорость конденсации измеряли с помощью двухлучевого лазерного интерферометра. Толщина пленки составляла 0,5–10 мкм, что позволяло проводить измерения при более высоких температурах. После проведения измерений ИК спектров отражения при температуре криоосаждения начинался постепенный нагрев подложки с одновременным измерением выбранных параметров.

Традиционная схема эксперимента, конденсация—анализ—отогрев—анализ, учитывала следующие возможности.

1. Непрерывное измерение выбранного параметра, по крайней мере, двумя независимыми методами. Это дает возможность точного определения температурных интервалов существования и трансформаций полиаморфных и полиморфных состояний льда.

2. Методическое разделение параллельно протекающих процессов в образцах, таких как экзотермическая кристаллизация и эндотермический «стеклопереход». Так, использование дифференциального сканирующего калориметра [15–17] дает богатейшую информацию, однако исследования с его помощью в

интервале температур стеклоперехода T_g сопряжено с необходимостью вмешательства в естественные термостимулированные процессы трансформаций в ASW. Это вмешательство заключается в предварительном отогреве исследуемого образца, что не является вполне корректным, так как нивелирует особенности, приобретенные пленками в процессе криоосаждения, которые могут доминировать в ходе релаксационных процессов в исследуемых криовакуумных конденсатах [1,2].

3. Возможность проведения измерений одним методом в широком интервале температур — от конденсации до сублимации.

Методы измерения

С учетом поставленной задачи и требований к методам измерений в процессе роста и отогрева пленки измеряли следующие величины.

1. Измерение скорости роста, толщины и коэффициента преломления криодепозитов с помощью двухлучевого лазерного интерферометра.

2. Изменение сигнала ИК спектрометра на фиксированной частоте наблюдения. Частота наблюдения составляла 3015 см^{-1} — низкочастотный край полосы поглощения связи О–Н. Проведенные нами ранее [22–24] многочисленные исследования показали, что именно эта область спектра (наряду с либрационными колебаниями) особенно чувствительна к изменениям полиморфных и полиаморфных состояний пленки.

3. Измерение термодесорбционного изменения давления в вакуумной камере в процессе отогрева. В наших измерениях мы не использовали масс-спектрометр, справедливо полагая, что основным компонентом, сорбированным на поверхности пор ASW, будет азот. Это подтверждается тем фактом, что резкое увеличение вакуума в камере наблюдается при достижении температуры криопанелей насоса примерно $T = 23$ – 24 К, а именно для азота в этом интервале температур равновесное давление уменьшается от $\approx 10^{-7}$ Торр до $\approx 10^{-8}$ Торр [25].

Кроме того, ставилось целью использование этого метода для определения температурных границ существования модификаций льда воды. Для этого измеряли интегральное давление в вакуумной камере и его изменение, связанное с десорбцией молекул азота в ходе полиаморфных и полиморфных превращений.

4. Измерение отражательной способности подложки с пленкой криоконденсата воды на частоте He–Ne лазера (638 нм). Этот метод использовали для анализа изменения морфологии поверхности пленки в ходе отогрева, а также контроля над возможной паразитной конденсацией (или переконденсацией) воды в ходе отогрева.

5. Измерение ИК спектров отражения при фиксированных температурах подложки с образцом. Эти измерения проводили периодически с целью установления взаимосвязи между изменением сигнала интерферометра на частоте 3015 см^{-1} и характером изменения ИК спектра.

Одновременное использование ИК спектрометрического и термодесорбционного методов позволяет более надежно интерпретировать полученные результаты. Кроме того, такой подход дает возможность выявлять особенности кривой отогрева, которые ранее можно было отнести к погрешности измерений.

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка, на которой проводили измерения, описана нами неоднократно и подробно (см., в частности, [22]). Однако для изучения термостимулированных превращений в ASW в конструкцию установки были введены усовершенствования, направленные в основном на обеспечение стабильности условий проведения измерений. На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки. Над подложкой с помощью магнитного привода (10) может устанавливаться и убираться пластина из KBr (6), в задачу которой входит перекрытие рабочей поверхности (7) как от неконтролируемых процессов предконденсации, так и защита ее от вторичных процессов в ходе отогрева. Расстояние между подложкой и защитной пластиной составляет 5 мм.

Кроме того, на верхнем низкотемпературном фланце микрорефрижератора Мак-Магона размещены дополнительные медные пластины (8), играющие роль криоконденсационных насосов. Для криооткачки в защитном кожухе (12) имеются отверстия, которые могут перекрываться с помощью цилиндрической за-

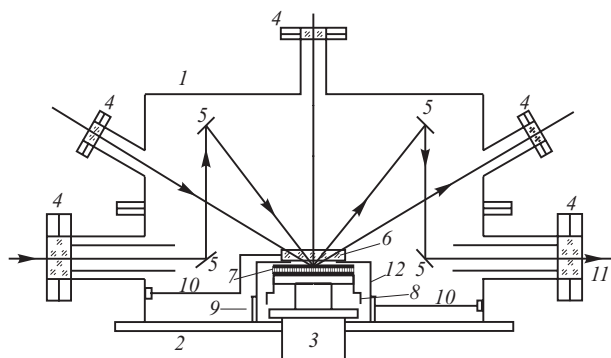


Рис. 1. Схема вакуумной камеры экспериментальной установки и измерительной ячейки: 1 — корпус вакуумной камеры; 2 — основание вакуумной камеры; 3 — микрорефрижератор Мак-Магона; 4 — оптические окна; 5 — световоды; 6 — защитная пластина KBr; 7 — подложка; 8 — крионасос; 9 — заслонка; 10 — магнитопровод; 11 — оптическое окно KBr; 12 — защитный кожух.

движки (9) и магнитопривода (10). Это позволяет повысить базовый уровень вакуума в камере до $5 \cdot 10^{-8}$ Торр. Более того, перекрытие подложки защитной пластиной в сочетании с защитным кожухом создает в окрестностях подложки замкнутый объем, давление в котором много ниже внешнего давления в вакуумной камере. Использование в качестве защитной пластины KBr позволяет проводить измерения в широком ИК диапазоне, не нарушая этих условий.

Основные рабочие параметры экспериментальной установки и соответствующее оборудование следующие:

- размеры вакуумной камеры — цилиндр диаметром и высотой 450 мм (нержавеющая сталь);
- диаметр верхнего фланца вакуумной камеры — 60 мм, диаметр рабочей поверхности — 40 мм (медная посеребренная подложка);
- предельный вакуум в камере — $5 \cdot 10^{-8}$ Торр (цеолитовые и магниторазрядные насосы, конденсационный насос);
- минимальная температура подложки — 12 К (рефрижератор Мак-Магона). Температура измеряется термпарой (Au + 0,07 % Fe)–Cu с точностью измерения не ниже 0,5 град в диапазоне низких температур;
- диапазон частот ИК спектрометра — $400\text{--}4200 \text{ см}^{-1}$ (ИКС-29);
- интервал толщин пленок — 0,2–20 мкм (двухлучевой лазерный интерферометр).

Порядок проведения экспериментов

После откачки вакуумной камеры цеолитовыми и магниторазрядными насосами до давления 10^{-6} Торр поверхность конденсации перекрывали пластиной из KBr и включали микрорефрижераторную систему (3). По мере охлаждения верхнего фланца в результате криооткачки вакуум в камере улучшался и при $T = 16 \text{ К}$ составлял $5 \cdot 10^{-8}$ Торр. Далее вакуумную камеру перекрывали от системы откачки, включая крионасос. После этого защитную пластинку (6) с помощью магнитопривода отводили в сторону, и в камеру через натекаль напускали пары воды. Источник паров воды — бидистиллированная жидкая вода, находящаяся в ампуле, расположенной непосредственно в корпусе вентиля напуска. Давление в камере поднималось до экспериментальных значений (в интервале $10^{-6}\text{--}10^{-4}$ Торр), и на подложке конденсировался образец заданной толщины (контроль осуществляли лазерным интерферометром). Натекание паров воды в камеру перекрывали, открывали вентиль откачки магниторазрядными насосами, а также заслонку криооткачки (9). В камере устанавливался вакуум не хуже 10^{-7} Торр. Далее, в зависимости от задачи, подложка оставалась открытой или перекрывалась пластинкой (6).

Измерение ИК спектра отражения проводили при фиксированной температуре подложки. Поддержание температуры выше 16 К осуществляли с помощью нагревателя. Все измерения проведены в автоматическом режиме с использованием аналого-цифрового преобразователя Е14–140. Это также касается всех последующих измерений.

После измерения ИК спектров спектрометр устанавливали на частоте 3015 см^{-1} и проводили одновременные измерения изменений сигналов интерферометра, вакуумметра и лазерного интерферометра в ходе отогрева образца при выключенной микрокриогенной системе. Скорость отогрева образцов составляла $V_{\text{ann}} \approx 0,03\text{ К/с}$ в интервале температур 16–60 К и $V_{\text{ann}} \approx 0,01\text{ К/с}$ при температурах от 60 К и выше. При достижении температуры подложки более 165 К предотвращения интенсивного испарения образца откачку камеры перекрывали и последующие измерения проводили при равновесном давлении газовой фазы.

3. Результаты

Целью проведенных исследований являлось непрерывное в ходе отогрева пленки ASW измерение выбранных параметров, изменение которых коррелирует с полиаморфными и полиморфными превращениями в образце. Широко известна взаимосвязь между видом и положением пика поглощения О–Н-связи и степенью водородосвязанности молекул воды, которая определяется структурным состоянием льда. ИК спектрометрия является одним из наиболее широко используемых инструментов для анализа процессов, происходящих в различных физических системах. В настоящей работе, как и во многих предшествующих наших исследованиях, этот метод был дополнен измерениями при фиксированной частоте ИК спектрометра. Сочетание этих методов дает представление об изменениях характера и положения полосы валентных колебаний и непрерывную картину этих изменений.

На рис. 2 приведены ИК спектры образца ASW толщиной $0,75\text{ мкм}$, осажденного при температуре 16 К и в дальнейшем отогретого до температур 100, 150, 175 и 200 К, при которых включалась система термостабилизации. При этом толщина пленки $d = 0,75\text{ мкм}$, температура конденсации $T = 16\text{ К}$, скорость отогрева $V_{\text{ann}} \approx 0,03\text{ К/с}$ в интервале 16–60 К и $V_{\text{ann}} \approx 0,01\text{ К/с}$ при $T > 60\text{ К}$. На рис. 2,а нанесена линия постоянной частоты, которая наглядно демонстрирует качественное изменение сигнала ИК спектрометра на этой частоте в ходе отогрева.

На рис. 2 видно, к каким существенным изменениям характера и положения полосы поглощения приводит нагрев пленки и соответствующие превращения в ней. Существенное смещение валентной полосы поглощения с повышением температуры в область более

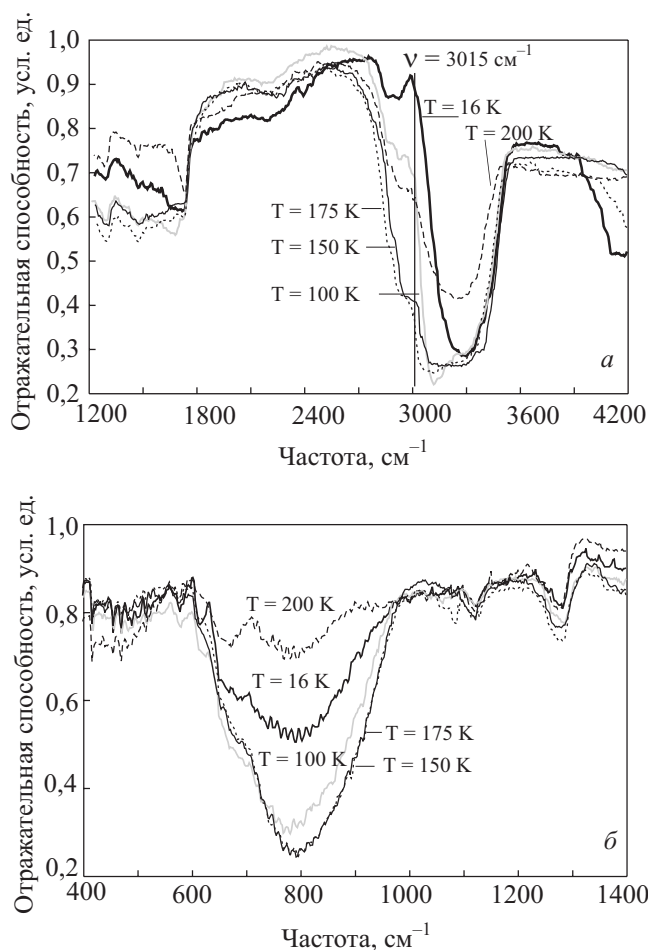


Рис. 2. ИК спектры пленки ASW и кристаллических образцов при различных температурах в интервале частот, см^{-1} : 1200–4200 (а), 400–1400 (б).

низких частот означает усиление межмолекулярного взаимодействия по сети водородных связей. При этом очевидное различие в спектрах $\text{ASW}_{16\text{ К}}$ и $\text{ASW}_{100\text{ К}}$ может быть интерпретировано как различные аморфные состояния твердой воды.

ИК спектры пленки при температурах 150 и 175 К практически идентичны и максимально смещены в диапазон более низких частот. С полным основанием можно предположить, что эти образцы находятся в кристаллическом (возможно, I_c) состоянии. Слабое их отличие незначительно влияет на полосу поглощения О–Н-связи (межмолекулярное взаимодействие), и никак не сказывается на внутримолекулярном протонном туннелировании (либрациях), как это хорошо видно на рис. 2,б.

Дальнейшее повышение температуры приводит к значительному изменению спектра поглощения. При температуре 200 К полоса поглощения О–Н-связи смещается в более высокие частоты при уменьшении амплитуды поглощения. Последнее явно связано с частичным испарением образца, что особенно наглядно проявляется в либрационных колебаниях (рис. 2,б).

А вот смещение полосы и исчезновение тонкой структуры, характерной для кристаллических образцов, возможно, связано с процессами переконденсации аморфное–кристаллическое состояние вследствие более высокого давления насыщенных паров у аморфной фазы [26,27].

Анализ рис. 2 приводит к естественному желанию определить более точно температуры наблюдаемых изменений и соответствующих им структурных превращений. Результаты таких измерений приведены на рис. 3 и 4. Однако, предваряя их детальное обсуждение, отметим следующее. Данные, приведенные на рис. 2 и рис. 4 относятся к одному и тому же эксперименту. Мы не могли одновременно измерять и ИК спектры, и отогрев на фиксированной частоте. Таким образом, рис. 2 дает только качественное представление о возможных изменениях спектров отражения в ходе отогрева ASW. Кроме того, проведенные нами специальные исследования стабильности процессов отогрева показали следующее. Образцы ASW одной и той же толщины, образованные при одинаковых (с учетом экспериментальных возможностей) условиях, могут иметь различный характер отогрева. Мы полагаем, что это является следствием стохастического характера формирования образцов при низких температурах, что сказывается на соотношении между кубическими и гексагональными кристаллитами в «матрице» аморфной твердой воды [1,2,28].

На рис. 3 приведены результаты одного из таких экспериментов, которые в определенной степени можно сравнивать с представленными на рис. 2 ИК спектрами. Несмотря на близость условий конденсации (незначительно отличаются только скорости осаждения), характер отогрева в интервале температур от 60 К до температуры «стеклоперехода» различается. Нахо-

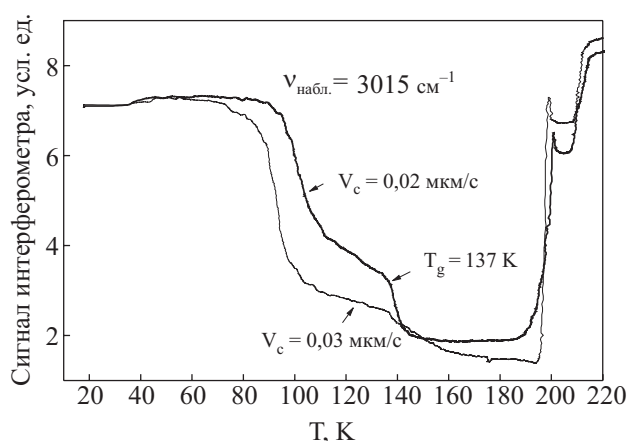


Рис. 3. Изменение сигнала интерферометра при отогреве тонких пленок ASW толщиной $d = 0,75$ мкм, образованных при температуре конденсации $T = 16$ К. Частота наблюдения $\nu_{\text{набл}} = 3015 \text{ см}^{-1}$, время отогрева $\tau = 6$ час.

дясь в рамках предположений и терминологии, выдвинутых Р. Jenniskens с сотрудниками, можно сказать, что в одном из экспериментов ($V_c = 0,03$ мкм/с) переход от низкоплотного аморфного состояния к заторможенному состоянию (га) начинается значительно раньше, а дальнейшие превращения проходят более плавно, чем для пленки, образованной со скоростью $V_c = 0,02$ мкм/с. При этом мы убеждены, что это обстоятельство не является следствием различия в скоростях криоосаждения, а указания на скорости использованы для идентификации кривых по тексту. Обе кривые можно разделить условно на несколько температурных интервалов, в границах которых поведение образцов единообразно.

Интервал 16–36 К — постоянное значение сигнала интерферометра, т.е. полоса поглощения не меняет положения и формы.

Интервал 40–60 К — слабое постепенное увеличение сигнала, что может свидетельствовать о незначительном сужении полосы поглощения.

Интервал от 60 К до ≈ 70 –90 К — образец существенно не меняется.

Интервалы 90–110 К и 110–135 К соответствуют двум режимам смещения полосы поглощения в более низкие частоты.

$T = 137$ К — переход стеклообразное состояние–сверхвязкая жидкость.

Интервал 142–190 К — отсутствие изменений.

Интервал 190–220 К — сублимационно-переконденсационные процессы.

Еще в большей степени различаются от данных рис. 3 кривые отогрева, представленные на рис. 4. Однако в настоящей статье не сравнивали кривые отогрева, образованные при примерно одинаковых экспериментальных условиях. Эти исследования представлены в [29]. В данных исследованиях мы акцентируем внимание на анализе результатов измерений термостимулированных превращений в ASW, осуществленных одновременно различными методами.

Итак, на рис. 4 приведены данные, полученные в ходе отогрева образцов ASW, конденсированных при температуре подложки 16 К в режиме «background condensation». Представлены результаты двух экспериментов, отличающихся скоростью криоконденсации. Толщина образцов составляла 0,75 мкм. Верхние две кривые отображают изменение сигнала ИК спектрометра на частоте 3015 см^{-1} (левая координата). Нижние кривые соответствуют верхним кривым изменения давления в вакуумной камере в ходе отогрева образцов (правая ось — данные, которые нормированы по начальному давлению в камере, составляющему 10^{-7} Торр, при $T = 16$ К). В правом нижнем углу на вставке приведено изменение давления в камере при высоких температурах, предшествующих сублимации

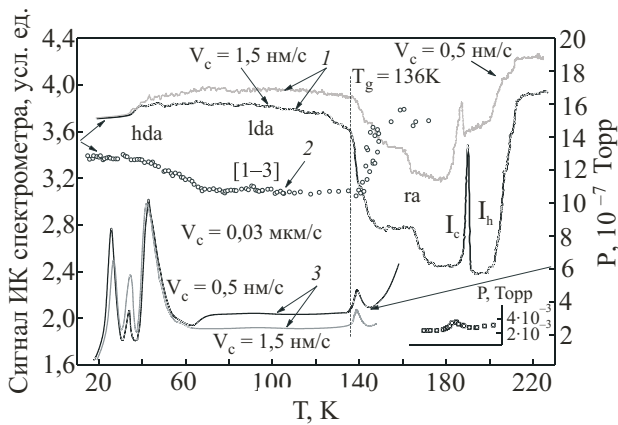


Рис. 4. Изменение сигнала ИК спектрометра при отогреве пленки ASW толщиной $d = 0,75$ мкм, образованной при температуре конденсации $T = 16$ К. Изменение сигнала на частоте $\nu = 3015$ см⁻¹ (1); сравнение с данными [1–3] (2); термодесорбционные кривые ASW (нормированы по начальному давлению $P = 10^{-7}$ Торр) (3). Вставка в правом нижнем углу – изменение давления при возможной переконденсации аморфное состояние–кристалл.

образца. Все данные получены при открытой подложке, т.е. защитная пластина (6) из KBr отведена в сторону (рис. 1). В центре кружками для сравнения отмечены результаты исследований, проведенных Р. Jenniskens с сотрудниками в [1–3] (левая ось координат в условных единицах). Сокращениями hda, lda, ra, I_c , I_h обозначены приблизительные температурные области существования высокоплотных форм аморфных льдов, низкоплотных аморфных льдов, заторможенного, кубического и гексагонального кристаллического состояний соответственно. T_g — температура перехода стеклообразного аморфного льда в состояние сверхвязкой суперпереохлажденной жидкости.

Прежде необходимо прояснить ситуацию с десорбционными кривыми, в частности, с происхождением первых двух низкотемпературных пиков. Проведенные нами специальные исследования показали, что они существуют вне зависимости от того, имеется ли на подложке пленка ASW или подложка чистая. Мы склонны согласиться с мнением, изложенным в [30], что эти два пика отражают процесс десорбции азота с поверхности кристата и частично с поверхности льда. Первый пик ($T_{\max} \approx 26$ К) соответствует десорбции полислоев азота, а второй ($T_{\max} \approx 34$ К) связан с десорбцией монослоя азота. Достаточно резкое разделение этих пиков говорит о детерминированности энергий активации десорбции монослоя и полислоев азота.

Третий десорбционный пик с максимумом при $T_{\max} \approx 42$ К — результат освобождения образца от азота. Мы считаем, что этот процесс нельзя в полной

мере характеризовать как десорбцию (хотя в дальнейшем мы будем этим термином пользоваться). Скорее всего, молекулы азота были захвачены слоями льда в процессе роста пленки, т.е. в нашем случае молекулы азота остаточных газов иммобилизованы в криоматрице воды. Причем, данная система является существенно метастабильной, так как максимум десорбции соответствует самому началу низкотемпературных превращений в ASW.

Итак, перейдем к непосредственному анализу данных, приведенных на рис. 4. Сравним изменения сигнала ИК спектрометра на частоте 3015 см⁻¹ и показания вакуумметра с данными структурных измерений [1–3], представляющих собой изменение интенсивности дифракционного максимума, связанного с аморфной фазой. Видно, что эти результаты находятся в прекрасном согласовании, что дает возможность сделать следующие заключения, опирающиеся на данные Р. Jenniskens с сотрудниками.

1. В интервале температур от 16 К до 36–40 К исследуемые образцы находятся в hda-состоянии. Дальнейшее повышение температуры в интервале 40–60 К сопровождается постепенным переходом от hda к lda. Самому началу этого перехода соответствует наступление процесса десорбции ($T = 36$ К), максимум которого соответствует температуре 42 К. Дальнейшее повышение температуры сопровождается постепенным спадом десорбционного пика, который завершается при $T \approx 63$ К, что согласуется как с нашими ИК измерениями, так и с данными Р. Jenniskens. Полагаем, что наблюдаемый процесс десорбции связан с возникновением пор в низкоплотных аморфных пленках воды, через которые криозахваченные молекулы азота выходят из объема образца к его поверхности и десорбируются. Небольшой минимум при $T = 63$ К можно связать с тем, что в процессе одновременного образования пор и диффузии азота по ним часть азота сорбируется на внутренней поверхности этих пор. При завершении перехода от hda к lda при $T = 70$ К достигается равновесное состояние между сорбентом и сорбатом.

2. Как видно на рис. 4, в интервале температур 70–120 К отсутствуют яркие признаки превращений в аморфном состоянии льдов. Вместе с тем существуют некие особенности, которые можно интерпретировать, как отклик на трансформации в слое. В частности, вблизи температуры 90 К нижняя кривая сигнала ИК спектрометра начинает постепенно опускаться вниз, что соответствует плавному смещению валентной полосы поглощения в область более низких частот. Это же, но в значительно более резкой форме, можно наблюдать на рис. 3. С этими данными можно связать и наличие небольшого максимума ($T = 90$ К) в данных Р. Jenniskens. Кроме того, кривые десорбции,

приведенные на рис. 6, также имеют вполне выраженный максимум при этих температурах.

3. Область температур вблизи температуры стеклоперехода $T_g \approx 136$ К. В этом диапазоне наблюдаются резкие изменения всех наблюдаемых параметров. Показания ИК спектрометра на частоте 3015 см^{-1} резко уменьшаются, что означает существенное уширение валентной полосы поглощения и смещение ее в область более низких частот, т.е. резкое увеличение степени водородосвязанности.

Началу стеклоперехода однозначно соответствует возрастание давления в камере, максимум которого достигает при $T \approx 138$ К. Этот пик связан, скорее всего, с резким уменьшением степени пористости льда при превращении ASW в супервязкую жидкость, что приводит к вытеснению азота, сорбированного на внутренних поверхностях пор. Рассматриваемые в этой области температур процессы находятся в прекрасном согласовании с данными Р. Jenniskens.

4. Необходимо отметить, что по данным ИК спектрометра процесс превращения стеклообразного состояния в квазижидкое имеет очевидный ступенчатый характер. Мы это отмечали в большом числе экспериментов. На рис. 4 это особенно ярко демонстрируется в интервале температур от 146–150 К до ≈ 165 К. Возможно, это связано с достаточно устойчивым существованием в этой области супервязкой жидкости [3,31] с «растворенными» в ней зародышами кубической и гексагональной фаз льда [1,2]. Рост кубической фазы тормозится наличием энергетически более выгодных, но «переохлажденных» гексагональных зародышей. Это состояние Р. Jenniskens [1,2] определяет, как «restrained amorphous».

5. Выше $T \approx 165$ К наблюдается резкий переход, который мы интерпретируем как частичное превращение га-состояния в кубическую модификацию кристаллического льда. Далее до температуры $T \approx 180$ –185 К это состояние остается практически неизменным, а вот последующее повышение температуры сопровождается резкими изменениями значений сигнала ИК спектрометра. Увеличение сигнала начинается при температурах от 180 до 185 К и достигает максимума для рассматриваемых кривых при 187 и 190 К. Далее наблюдается резкий спад и относительная стабилизация до температуры около 200 К. При $T > 200$ К образец начинает испаряться. Наблюдаемый процесс сопровождается увеличением давления в камере с последующим его уменьшением.

Рассматриваемая совокупность экспериментальных данных может быть интерпретирована следующим образом. Неоднородная система, состоящая из аморфных и кристаллических компонентов, обладает различными парциальными значениями равновесных давлений. По данным [32] энергии активации десорб-

ции аморфных и кристаллических криоконденсатов воды равны 46,9 и 48,3 кДж/моль соответственно. Тогда наблюдаемое поведение кривой отогрева является следствием перекоонденсации аморфной составляющей в кристаллическую. Так как равновесное давление аморфной компоненты выше кристаллической, то это приводит к первоочередному ее испарению, что сопровождается как уменьшением толщины пленки, так и увеличением степени ее прозрачности (рост сигнала ИК спектрометра). Сублимация молекул аморфной воды вызывает увеличение давления в камере (правая нижняя вставка рис. 4). Ввиду достаточно больших размеров камеры процесс испарения аморфной составляющей разделен во времени с процессом ее перекоонденсации в кристаллическую, видимо, гексагональную фазу.

Для проверки рассматриваемых положений нами была проведена серия экспериментов с закрытой защитной пластинкой (б) из KBr (рис. 1). Предполагалось, что в замкнутом пространстве подложка—пластинка процессы испарения аморфной составляющей и ее перекоонденсации в кристаллическую форму будут протекать практически одновременно. Это, с одной стороны, должно затян timer процесс испарения образца в целом, с другой стороны, особенности в интервале температур 180–200 К (рис. 4) должны исчезнуть. Эти данные приведены на рис. 5. Видно, что наши предположения относительно перекоонденсационных пиков подтвердились. Более того, с перекрытой подложкой становится очевидным ступенчатый характер превращений при температурах выше T_g . Это связано, скорее всего, с тем, что для малого объема пленка содержит достаточное количество вещества для обеспечения равновесного значения давления газовой фазы в более широком интервале температур.

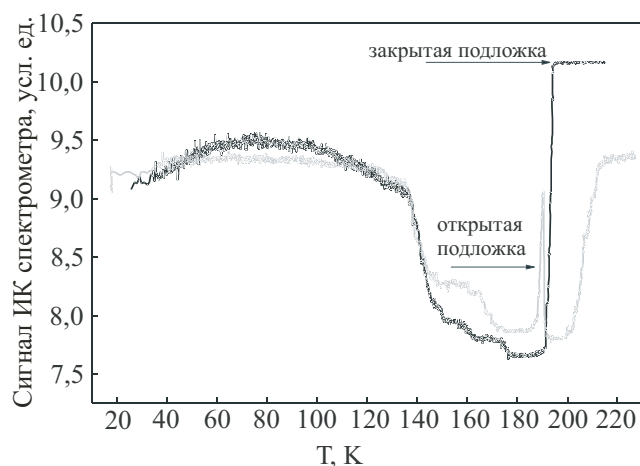


Рис. 5. Изменение сигнала ИК спектрометра на частоте 3015 см^{-1} в положении с открытой и закрытой подложкой. Толщина пленки $d = 0,75$ мкм, температура конденсации $T = 16$ К, скорость конденсации $V_c = 0,5$ нм/с.

Более детально были проведены исследования процессов десорбции в пленках криоконденсатов воды, образованных при различных температурах. Эти данные могут косвенно предоставить информацию о структуре пленки, включая состояние ее поверхности. Исследовали образцы равной толщины ($d = 0,75$ мкм). Они образовывались при указанных температурах, после чего защитная пластина (6) (рис. 1) перекрывала подложку, и в таком состоянии образец охлаждался до $T = 16$ К. После стабилизации температуры и выдержки в течение 10 мин защитную пластинку убрали, и начинался процесс отогрева с одновременным измерением температуры и давления в камере. Откачка камеры при этом уменьшалась настолько, чтобы начальное давление (10^{-7} Торр) не повышалось. По достижении температуры 165 К откачку камеры полностью перекрывали.

На рис. 6 и 7 приведены экспериментальные данные по зависимости давления в камере (нормировано по начальному давлению $P = 10^{-7}$ Торр) от температуры подложки при различных температурах конденсации. Для сравнения на рисунках приведены результаты термодесорбции подложки, свободной от криоконденсата. Данные сгруппированы по двум интервалам температур конденсации.

Первый интервал (рис. 6) 16–70 К характеризуется наличием четырех ярко выраженных десорбционных максимумов и одного слабого увеличения давления. Первые два максимума при $T = 24$ и 34 К соответствуют десорбции поверхностных поли- и монослоев азота. Как уже отмечалось, эти пики есть всегда, включая опыты с чистой подложкой. Третий резкий пик с максимумом при $T = 42$ К соответствует процессу десорбции азота через возникающие поры в результате перехода от высокоплотного аморфного состояния к низкоплотному. При этом процесс десорбции достигает максимума в самом начале этого перехода, что говорит о существенно неустойчивом равновесии между молекулами азота и hda-матрицей при этих температурах. Кроме того, наблюдается слабое смещение в более низкие температуры максимума десорбции при повышении температуры конденсации. Например, при температуре конденсации $T_c = 16$ К положение максимума определяется температурой $T_{max} = 42,7$ К, в то время как для образца, конденсированного при $T_c = 70$ К, $T_{max} = 40,3$ К. Что касается амплитуды пика десорбции, то для данных условий она меняется очень незначительно в сторону уменьшения с ростом температуры конденсации.

В интервале температур 80–100 К рассматриваемые кривые имеют небольшой максимум, который мог бы быть воспринят как погрешность измерений, если бы не его регулярное проявление. Видимо, в ASW при этих температурах происходят изменения,

которые, вместе с тем, не влияют заметно на степень пористости. При этом мы знаем (рис. 3), что ИК измерения при фиксированной частоте обнаруживают при этих температурах характерные и значительные изменения.

Ярко выраженные максимумы в области $T \approx 140$ К, очевидно, связаны с переходом от стеклообразного состояния ASW в состояние сверхвязкой жидкости. Здесь также наблюдается корреляция между положением максимума и температурой конденсации. Чем выше температура конденсации пленок, тем ниже температура расположения максимума десорбции. При этом начало пика расположено при одной и той же температуре — 136 К, что соответствует $T_g = 136$ К. Кроме того, температура конденсации $T = 70$ К является, видимо, максимальной, при которой обнаруживается слабая особенность термодесорбции при температуре стеклоперехода. При этом десорбционный пик при $T = 42$ К, соответствующий hda→lda-переходу, еще значителен.

Для выяснения характера поведения термодесорбционной кривой в высокотемпературном диапазоне конденсации образцов нами были проведены измерения при температурах конденсации в интервале 100–165 К. Эти данные приведены на рис. 7.

Видно, что на рисунке отсутствуют пики, соответствующие структурным изменениям в слое криоконденсата воды. Имеющиеся два пика соответствуют десорбции полислоев и монослоя азота с поверхности криостата и собственно льда. Правда, видно, что положение первого пика смещено в более низкие температуры, максимум его находится при $T_{max} \approx 20$ К, по сравнению с $T_{max} \approx 24$ К для более низких температур

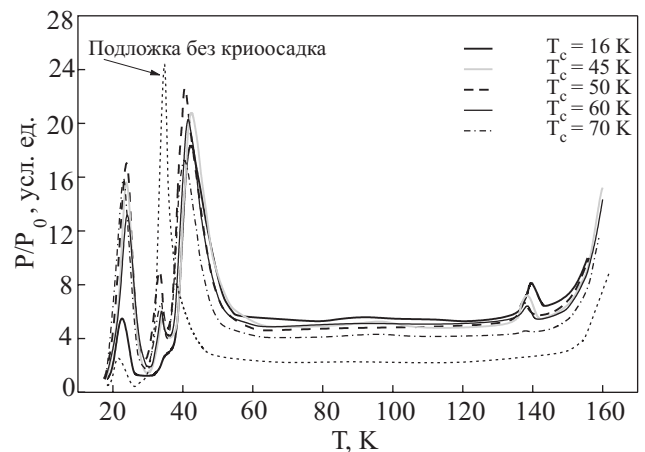


Рис. 6. Термодесорбционные кривые образцов ASW толщиной $d = 0,75$ мкм, образованных при температурах в интервале 16–70 К, охлажденных до $T = 16$ К и отогретых со скоростью $V_{ann} \approx 0,03$ К/с в интервале 16–60 К и $V_{ann} \approx 0,01$ К/с при $T > 60$ К.

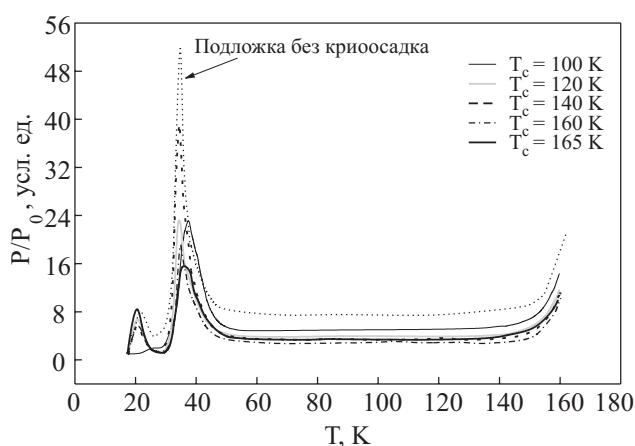


Рис. 7. Термодесорбционные кривые образцов ASW толщиной $d = 0,75$ мкм, образованных при температурах в интервале 100–165 К, охлажденных до $T = 16$ К и отогретых со скоростью $V_{\text{ann}} \approx 0,03$ К/с в интервале 16–60 К и $V_{\text{ann}} \approx 0,01$ К/с при $T > 60$ К. Для сравнения приведена термодесорбционная кривая чистой подложки (смещена вверх на 4 усл. ед.).

конденсации. Таким образом, можно сделать вывод, что при температурах конденсации выше ≈ 100 К слои твердой воды не могут удерживать молекулы азота ни по механизму криозахвата, ни по механизму криосорбции.

Обращает на себя внимание также и аномально высокая амплитуда десорбционного пика при $T = 34$ К образца, конденсированного при $T = 140$ К, т.е. на границе стеклоперехода. Одним из объяснений этого факта может быть следующее. Если при данной температуре на подложке образуется квазижидкое состояние, то глубина проникновения молекул азота из газовой фазы в слой резко увеличивается благодаря значительно возросшему коэффициенту диффузии [31]. При охлаждении эти молекулы как бы вмораживаются в приповерхностный слой, а при нагреве дают существенную прибавку в амплитуду десорбции по сравнению со стеклообразным и кристаллическим состояниями образцов при температурах конденсации выше или ниже 140 К.

Выводы

Проведенные одновременные ИК спектрометрические и термодесорбционные измерения термостимулированных процессов в ASW, а также их сравнение с данными Р. Jenniskens с сотрудниками позволяют сделать следующие заключения.

1. Интервал температур 12–36 К является областью существования высокоплотной формы ASW (hda). В абсолютном большинстве проведенных экспериментов наблюдаются характерные для этого состояния аморфного вещества особенности в ИК спектрах и

кривых отогрева. Переход аморфного высокой плотности льда в низкоплотное аморфное состояние (lda) начинается при $T \approx 39$ К и завершается в интервале температур 60–70 К. Этот процесс сопровождается образованием пор. Анализ термодесорбционных данных позволяет предположить, что процесс образования пор достигает своей максимальной интенсивности при температуре ≈ 42 К. Кроме того, резкий максимум десорбционного пика при данной температуре свидетельствует о том, что эти поры имеют преимущественное направление, перпендикулярное пленке, что обеспечивает одновременное начало десорбционных процессов по всей толщине образца.

2. Переход от hda к lda сопровождается резким смещением валентного пика поглощения в область более низких частот (рис. 2,а) и полосы либрационных колебаний (рис. 2,б) в сторону увеличения частоты колебаний. Это свидетельствует об увеличении степени упорядоченности системы. Причиной этого является неравномерная перестройка образца в целом, а процесс порообразования, что приводит к увеличению числа поверхностных молекул и, как следствие, к большей степени их упорядочения в сравнении с молекулами, расположенными внутри объема образца. Данный вывод согласуется с результатами большого числа исследований, в частности, представленных в [9].

3. Температурный диапазон существования низкоплотной формы ASW не вполне детерминирован. Для различных образцов, конденсированных при экспериментально контролируемых постоянных условиях, наблюдаются особенности, которые могут свидетельствовать о превращениях в слое. При этом проявление этих превращений может быть при различных температурах. На наш взгляд, это связано со стохастическими процессами формирования аморфного льда при низких температурах, при которых установление соотношения между кубическими и гексагональными зародышами кристаллической фазы носит неопределенный характер. Вместе с тем проведенные нами одновременные ИК спектрометрические и термодесорбционные исследования позволяют сделать вывод, что в интервале температур 80–100 К начинается переход от низкоплотной формы ASW к, скорее всего [1–3], состоянию «restrained amorphous».

4. В соответствии с нашими данными можно утверждать, что температура перехода от стеклообразного аморфного льда в состояние сверхвязкой жидкости $T_g = (137 \pm 2)$ К градуса. Дальнейшее повышение температуры приводит к трансформациям в слое, имеющим ступенчатый характер. Это может быть связано с конкурирующими процессами кристаллизации в результате роста кубических и гексагональных зародышей, а также непосредственной кристаллизацией

жидкой сверхвязкой воды, образовавшейся при T_g и существующей совместно с кристаллической фазой вплоть до температур порядка 200 К [3,9].

5. Проведенные исследования выявили аномальный характер поведения образцов при температурах, предшествующих сублимации. Это заключается в скачкообразном поведении кривой отогрева, что сопровождается экстремумом величины давления в камере. Эти экспериментальные данные подтверждают точку зрения, высказанную в работах [3,9,31,32]. Речь идет о том, что многокомпонентная система, состоящая из аморфных и кристаллических компонентов, при фиксированной температуре должна иметь различные значения равновесных давлений газовой фазы, соответствующие парциальным энергиям активации сублимации, так как значение энергии активации аморфной формы льда ($E_a = 46,9$ кДж/моль) меньше соответствующих значений для кристаллических модификаций ($E_a = 48,3$ кДж/моль) [3], а это приведет к тому, что при высоких температурах аморфная вода испарится на более раннем этапе и далее реконденсируется на кристаллических компонентах в кристаллическую форму. Данные на рис. 4 и 5 наглядно подтверждают такой механизм.

6. Резкий пик кривой десорбции с максимумом при $T = 42$ К (рис. 6) соответствует процессу десорбции азота через возникающие поры в результате перехода от высокоплотного аморфного состояния к низкоплотному. Тот факт, что процесс десорбции достигает максимума в самом начале этого перехода, говорит о существенно неустойчивом равновесии между молекулами азота и hda-матрицей при этих температурах. Кроме того, наблюдается слабое смещение в более низкие температуры максимума десорбции при повышении температуры конденсации. Например, при температуре конденсации $T_c = 16$ К положение максимума определяется температурой $T_{max} = 42,7$ К, в то время как для образца, конденсированного при $T_c = 70$ К, температура $T_{max} = 40,3$ К.

При температуре конденсации выше 90–100 К (рис. 7) образование пленки криоконденсата воды не сопровождается захватом газообразного азота. На это указывает отсутствие пиков десорбции как в области полиаморфных превращений, так и при температурах стеклоперехода. Практически, образец ведет себя, как чистая подложка. Можно сделать вывод, что при этих температурах криоконденсаты воды растут в виде гладких пленок с малым содержанием пор.

7. Обнаружено, что образец, конденсированный при $T = 140$ К, т.е. на границе стеклоперехода, обладает аномально высоким десорбционным пиком, соответствующим десорбции монослоя азота. Мы рассматриваем это как возможное подтверждение существования при этих температурах жидкого состо-

яния воды. Если это так, то глубина проникновения молекул азота из газовой фазы в слой резко увеличивается благодаря значительно возросшему коэффициенту диффузии азота в слое. При охлаждении эти молекулы вмораживаются в приповерхностный слой, а при нагреве дают существенную прибавку в амплитуду десорбции по сравнению со стеклообразным и кристаллическим состояниями образцов при температурах конденсации выше или ниже 140 К.

1. P. Jenniskens and D. Blake, *Science* **265**, 5, 753 (1994).
2. P. Jenniskens and D. Blake, *Astrophys. J.* **473**, 1104 (1996).
3. P. Jenniskens, S.F. Banham, D.F. Blake, and M.R.S. McCoustra, *J. Chem. Phys.* **107**, 1232 (1997).
4. V.F. Petrenko and R.W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, New York (1999).
5. P.J. Debenedetti, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1669 (2003).
6. E.F. Burton and W.F. Oliver, *Nature (London)* **135**, 505 (1935).
7. S.A. Rice and A.G. Scaats, *J. Chem. Phys.* **69**, 3468 (1978).
8. A.H. Narten, C.G. Venkatesh, and S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* **64**, 1106 (1976).
9. Ph. Parent, C. Laffon, C. Mangeney, F. Bournel, and M. Tronc, *J. Chem. Phys.* **117**, 10842 (2002).
10. C.A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
11. P.J. Debenedetti, *Nature* **392**, 127 (1998).
12. G.P. Johari, A. Hallbrucker, and E. Mayer, *Science* **273**, 90 (1996).
13. B. Guillot and Y. Gussani, *J. Chem. Phys.* **120**, 4366 (2004).
14. C.A. Tulk, C.J. Benmore, J. Urquidi, D.D. Klug, J. Neufeind, B. Tomberli, and P.A. Egelstaff, *Science* **297**, 1320 (2002).
15. A. Hallbrucker, E. Mayer, and G.P. Johari, *J. Phys. Chem.* **93**, 4986 (1989).
16. C.A. Tulk, D.D. Klug, R. Brandenhorst, P. Sharp, and J.A. Ripmeester, *J. Chem. Phys.* **109**, 8478 (1998).
17. A. Hallbrucker, E. Mayer, and G.P. Johari, *Phylos. Mag.* **B60**, 179 (1989).
18. C.A. Angell, *Science* **267**, 3, 1924 (1995).
19. Y. Yue and C. Angell, *Nature* **427**, 717, (2004).
20. G.P. Johari, *J. Chem. Phys.* **119**, 2935 (2003).
21. N.J. Sack and R.A. Baragiola, *Phys. Rev.* **B48**, 9973 (1993).
22. A.S. Drobyshev and T.A. Prokhotseva, *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. М.П. Малков, *Справочник по физико-техническим основам криогеники*, Энергия, Москва (1973).
26. N.J. Sack and R.A. Baragiola, *Phys. Rev.* **B48**, 9973 (1993).
27. A. Kouchi, *J. Cryst. Growth* **99**, 1220 (1990).

28. G.A. Kimmel, K.P. Stevenson, Z. Dohnalek, R.S. Smith, and B.D. Kay, *J. Chem. Phys.* **114**, 5295 (2001).
29. А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Жумагалиулы, В. Курносов, Н. Токмолдин, *ФНТ* **33**, 479 (2007).
30. G.A. Kimmel, Z. Dohnalek, K.P. Stevenson, R.S. Smith, and B.D. Kay, *J. Chem. Phys.* **114**, 5284 (2001).
31. R.S. Smith and B.D. Kay, *Nature* **398**, 788 (1999).
32. R.J. Speedy, P.J. Debenedetti, R.S. Smith, C.Huang, and B.D. Kay, *Chem. Phys.* **105**, 240 (1996).

Thermodesorption and IR spectrometry studies
of polyamorphous and polymorphous
transformations in cryovacuum condensates
of water

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

Thermodesorption and IR studies of thermally stimulated transitions in thin films of cryovacuum water condensates were conducted simultaneous. It is shown that the temperature interval 12–36 K is the region of existence of a high-density amorphous solid water state. The high density — low density amorphous state transition onsets at $T \approx 39$ K and completes in the interval from 60 to 70 K. This process is accompanied by the pore formation

which reaches its maximum intensity at $T \approx 42$ K. It is found that the temperature of transition from glassy amorphous ice to super-viscous liquid state is $T_g = (137 \pm 2)$ K. Further increase of the temperature leads to step-like transformations in the layer. This may be related to the competing processes of crystallisation through the growth of cubic and hexagonal nuclei and direct crystallisation of liquid super-viscous water, formed at T_g and co-existing with the crystalline phase up to temperatures of approximately 200 K. The studies revealed an anomalous behavior of the samples at temperatures below sublimation. This confirms the idea that a multi-component system, which consists of amorphous and crystalline constituents, has various values of the gas phase equilibrium pressure, corresponding to partial activation energies of sublimation. This results in evaporation of amorphous water at an earlier stage and its recondensation on the crystalline components into the corresponding crystalline phase.

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

Keywords: cryovacuum water condensates, thermodesorption, IR spectra, polyamorphous and polymorphous transformations.