

doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-3-483-492

УДК 538.958, 544.174.3, 544.173

## Исследование гидратов диоксида углерода в тонких пленках методом FTIR-спектроскопии при температурах 11–180 К

Олег Юрьевич Голиков<sup>1</sup>, Дархан Есейұлы Ережеп<sup>2</sup>, Дмитрий Юрьевич Соколов<sup>3,4</sup><sup>1,2,3</sup> Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, 050038, Республика Казахстан<sup>4</sup> Алматинский технологический университет, Алматы, 050012, Республика Казахстан<sup>1</sup> [golikov@physics.kz](mailto:golikov@physics.kz), <https://orcid.org/0000-0002-6691-8346><sup>2</sup> [darhan\\_13@physics.kz](mailto:darhan_13@physics.kz), <https://orcid.org/0000-0002-2232-2911><sup>3</sup> [yasnyisokol@gmail.com](mailto:yasnyisokol@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-7966-1140>

### Аннотация

**Введение.** Исследованы инфракрасные спектры тонких пленок смеси диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) и воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), полученных методом осаждения из паровой фазы, в диапазоне температур 11–180 К. По результатам анализа спектров изучено образование гидратов и клатратов. **Метод.** Для исследования образующихся тонких пленок применены методы инфракрасной спектроскопии, масс-спектроскопии и оптического анализа. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (Fourier transform infrared, FTIR) позволила идентифицировать молекулярный состав и структурное состояние молекулярных смесей. Масс-спектроскопия и анализ интерференционной картины применены для дополнительного подтверждения образования определенных структур смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . **Основные результаты.** Показано, что в смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  происходит образование гидратных и газовой-гидратных структур  $\text{CO}_2$ . Образованные гидратные соединения удерживают молекулы  $\text{CO}_2$  в своих структурах и не позволяют ему сублимировать при температуре сублимации свободного  $\text{CO}_2$  (93 К) при давлении  $P = 0,5$  мкторр. При этом температура сублимации связанных в гидратные структуры молекул  $\text{CO}_2$  лежит в интервале 147–150 К. Для выбранного соотношения концентраций  $\text{CO}_2$  (25 %) и  $\text{H}_2\text{O}$  (75 %) показано, что изменение в спектрах и результаты масс-спектроскопии свидетельствуют о неполной гидратизации смеси. Часть молекул  $\text{CO}_2$  остаются в свободном состоянии и сублимируют при более низкой температуре. Подтверждено, что увеличение показателя преломления при уменьшении концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  в смеси от 100 % до 25 % свидетельствует об увеличении менее плотных образований в сравнении с аморфными структурами конденсатов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . **Обсуждение.** Полученные результаты расширяют знания о процессах клатратного и гидратного образований в смесях  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , о физических характеристиках их строения и изменении характеристик в зависимости от способа образования. Исследование представляет интерес для современной физики конденсированного состояния.

### Ключевые слова

FTIR-спектроскопия, метод физического осаждения из паровой фазы, гидраты, клатраты, конденсированное состояние, тонкие пленки

**Ссылка для цитирования:** Голиков О.Ю., Ережеп Д.Е., Соколов Д.Ю. Исследование гидратов диоксида углерода в тонких пленках методом FTIR-спектроскопии при температурах 11–180 К // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2023. Т. 23, № 3. С. 483–492. doi: 10.17586/2226-1494-2023- 23-3-483-492

## Researching carbon dioxide hydrates in thin films via FTIR spectroscopy at temperatures of 11–180 K

Oleg Yu. Golikov<sup>1</sup>, Darkhan E. Yerezhep<sup>2</sup>, Dmitry Yu. Sokolov<sup>3,4</sup><sup>1,2,3</sup> Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050038, Kazakhstan<sup>4</sup> Almaty Technological University, Almaty, 050012, Kazakhstan<sup>1</sup> [golikov@physics.kz](mailto:golikov@physics.kz), <https://orcid.org/0000-0002-6691-8346><sup>2</sup> [darhan\\_13@physics.kz](mailto:darhan_13@physics.kz), <https://orcid.org/0000-0002-2232-2911><sup>3</sup> [yasnyisokol@gmail.com](mailto:yasnyisokol@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-7966-1140>

© Голиков О.Ю., Ережеп Д.Е., Соколов Д.Ю., 2023

**Abstract**

The IR spectra of thin films of a mixture of carbon dioxide and water were obtained using the physical vapor deposition method. They were researched in the temperature range of 11–180 K. Based on the results of the research; the formation of hydrates and clathrates was investigated. Several methods were used in the course of this research. These methods are mass spectroscopy, IR spectroscopy, and optical analysis of the thin films formed. Not only the molecular composition but also the state of the structure of molecular mixtures can be determined via Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Additional data were needed to confirm the emergence of certain structures of carbon dioxide and water mixtures. The mass spectroscopy method and interference pattern analysis were utilized to obtain that data. Hydrate and gas hydrate structures of CO<sub>2</sub> do form in the mixture of carbon dioxide and water. This was confirmed in the course of the experiments. The CO<sub>2</sub> molecules are contained in their structures by the hydrate compounds formed, which prevents CO<sub>2</sub> from sublimating at the sublimation temperature of free CO<sub>2</sub> (93 K) under the pressure of  $P = 0.5 \mu\text{Torr}$ . Meanwhile, the sublimation temperature of CO<sub>2</sub> molecules bound in hydrate structures becomes equal to 147–150 K. The ratio of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O concentrations was chosen to be 25 % and 75 %, respectively. For this ratio, the changes in the spectra and the results obtained via mass spectroscopy indicate incomplete hydration of the mixture. Still, some CO<sub>2</sub> molecules remain free and sublime at a lower temperature. It was found that the concurrent increase in the refractive index and decrease in the concentration of H<sub>2</sub>O from 100 % to 25 % indicate the growth of the formations that are less dense compared with the amorphous structures of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O condensates. The results obtained in the course of this research broaden the knowledge of the processes of clathrate and hydrate formation in mixtures of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, the physical characteristics of their structures, and the changes in their characteristics depending on the way they are formed.

**Keywords**

FTIR spectroscopy, physical vapor deposition method, hydrates, clathrates, condensed state, thin films

**For citation:** Golikov O.Yu., Yezhep D.E., Sokolov D.Yu. Researching carbon dioxide hydrates in thin films via FTIR spectroscopy at temperatures of 11–180 K. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 483–492 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-3-483-492

**Введение**

Захват и хранение молекул диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) является одной из наиболее перспективных стратегий по борьбе с глобальным потеплением, угрожающим экологической катастрофой [1–3]. Известно, что молекулы CO<sub>2</sub>, залегающие на глубине свыше 400 метров под водой (H<sub>2</sub>O), изменяют свою структуру и образуют газовый гидрат, который блокирует его испарение на поверхность H<sub>2</sub>O и в атмосферу, что, в свою очередь, позволяет избежать образования парниковых газов. Данная концепция легла в основу одного из ключевых факторов снижения выбросов CO<sub>2</sub> [4]. Кроме этого, газогидратные образования содержат большое количество относительно чистой энергии в сравнении с другими традиционными источниками углеводородов [5]. В научных работах, посвященных ряду передовых технологий добычи полезных ископаемых [6, 7], описано, что из газовых гидратов также может быть получен природный газ. Также важно знать условия, при которых молекулы CO<sub>2</sub> способны создавать и оставаться в структурах газовых гидратов.

Газовые гидраты представляют собой соединения, образованные молекулами H<sub>2</sub>O, связанными водородной связью в сферическую форму, которая стабилизируется за счет молекулы-гостя (NO<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>). Молекула-гость во время стабилизации «запирается» внутри решетки H<sub>2</sub>O и хранится внутри нее продолжительное время, пока целостность водородной связи не будет нарушена [8]. Уникальной физической особенностью газовых гидратов является гостевая избирательность [9, 10], которая имеет особую важность при создании технологии отделения и хранения определенных газов. Можно сказать, что улавливание молекул CO<sub>2</sub> или любых других гостевых молекул может легко достигаться даже в смешанных газах. Газовые гидраты

также показывают очень хорошие показатели хранения газа в созданной структуре [11–13].

Концепция хранения молекул CO<sub>2</sub> в так называемой гидратной герметизации была предложена в работе [14]. Позже данный эффект был подробнее описан в работе [15], а его применение в [16–18], где описана возможность и техническая осуществимость по хранению молекул CO<sub>2</sub> с использованием газогидратного захвата.

Ряд работ, изучающих газовые гидраты, направлен на более фундаментальные исследования, например на исследования: скорости образования гидратной структуры [19, 20]; клатратного (газово-гидратного) разделения на основе технологии улавливания в интегрированном комбинированном цикле газификации углерода [21, 24]; влияния температуры и давления на образования газовых гидратов [25]. Изучение поведения и особенностей образования гидратных и газогидратных структур не прекращается и по сей день, являясь одним из актуальных направлений в области экологии и энергетики [26–29].

Настоящая работа включает в себя исследование процесса образования, а также исследование основных спектральных характеристик тонких пленок и газогидратных структур молекул CO<sub>2</sub>, полученных при помощи метода осаждения из газовой фазы. Основные инструменты, с помощью которых выполнен анализ полученных образцов: инфракрасная (ИК) спектроскопия с преобразованием Фурье (Fourier transform infrared, FTIR-спектроскопия) среднего ИК диапазона (400–4200 см<sup>-1</sup>), а также масс-спектроскопия. Выбор FTIR обусловлен несколькими факторами: данный метод используется исследователями и хорошо зарекомендовал себя во многих отраслях науки, в том числе при исследовании тонких пленок и криоконденсатов [30–32]; в среднем ИК диапазоне можно заметить большую часть

спектральных пиков [33–35]. Масс-спектропия как метод в настоящей работе применяется для верификации данных.

### Методология

Тонкие пленки исследуемых соединений  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  получены методом криовакуумной конденсации из газовой фазы (метод физического осаждения из паровой фазы, PVD [36]). Выполнено осаждение при  $T = 11 \text{ K}$  на специальную, покрытую золотом, подложку полуавтоматической установки криовакуумного спектрофотометра (рис. 1). Метод осаждения из газовой фазы является одним из наиболее эффективных способов получения тонких пленок криоконденсатов в хорошо контролируемых структурно-фазовых состояниях [37–39]. Он также широко применяется в исследованиях физических свойств соединений при низких и сверхнизких температурах [39–43].

Газоанализатор Extorr XT100 («Extorr Inc.», США) представляет собой квадруольный анализатор остаточных газов и имеет в составе встроенный в подложку элемент нагрева, позволяющий количественно определять компоненты при их сублимации. Диапазон температур, при котором производилось снятие значений спек-

тров, составил 11–200 K при давлении  $P = 0,5$  мкторр. Толщина создаваемых пленок оставалась одинаковой для всех экспериментов в пределах всего температурного диапазона конденсации.

Важной особенностью установки является наличие автоматизированного модуля контроля температуры, выполненного с помощью программного комплекса LabView («National Instruments», США). Данный модуль связывает между собой охлаждающую подложку, машину Гиффорда–МакМагона, нагреватель, термодатчик DT-670 и PID-регулятор термоконтроллера LakeShore 325 («LakeShore», США). С его помощью осуществлено более быстрое достижение необходимых температур и дальнейшая стабилизация температуры вблизи контрольной точки снятия спектральных характеристик [44]. Кроме этого, при достижении контрольной точки модуль выполняет отключение машины Гиффорда–МакМагона, создающей вибрационные колебания во время своей работы, что позволяет уменьшить искажения в ИК спектрах.

Спектральные характеристики образцов детектированы с помощью FTIR-спектрометра ФСМ 2203 («ИНФРАСПЕК», Россия), обладающего максимальным спектральным разрешением равным  $0,125 \text{ см}^{-1}$  и имеющего спектральный диапазон  $370\text{--}7800 \text{ см}^{-1}$ .

Коэффициент преломления и толщина нанесенной на подложку тонкой пленки измерены при помощи интерференционных картин, полученных с двух лучей полупроводникового лазера в результате деления, которые детектированы фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) P25A («Sens-Tech», Великобритания). Углы падения двух лучей составляют  $\alpha_1 = 0^\circ$  и  $\alpha_2 = 45^\circ$ . Длина волны лазера  $\lambda = 406 \text{ нм}$ , максимальная чувствительность фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) около  $400 \text{ нм}$ , что важно для получения качественных интерференционных картин. Расчет коэффициентов преломления выполним по формуле [45]:

$$n = \sqrt{\frac{\sin^2 \alpha_2 - \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^2 \sin^2 \alpha_1}{1 - \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^2}}$$

где  $t_1$  и  $t_2$  — периоды;  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — углы падения лучей первого и второго лазеров.

Формирование и ход лазерного луча в ходе эксперимента показаны в виде 3D-модели (рис. 2). С помощью данных, регистрируемых с лазеров, проверено направление испарения: действительно ли сублимация происходит с подложки, на которой расположен образец, или это выход остаточных газов из какой-то другой части вакуумной камеры. При сублимации исследуемой смеси с подложки напряжение сигнала, поступающее на ФЭУ, увеличивается в разы из-за сублимата, влияющего на ход луча.

В ходе исследований созданы смеси в различных концентрационных соотношениях  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Для этого использована система натекания 11 (рис. 1). При создании необходимых пропорций  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  применен

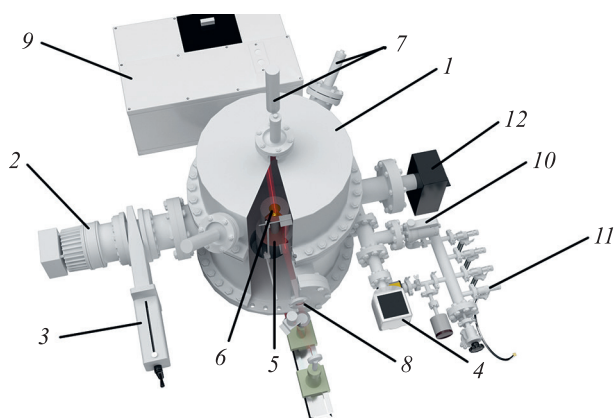


Рис. 1. 3D-модель экспериментальной установки криовакуумного спектрофотометра.

- 1 — вакуумная камера; 2 — вакуумный насос Turbo-V-301;
- 3 — вакуумная задвижка CFF-100; 4 — датчик давления FRG-700; 5 — машина Гиффорда–МакМагона; 6 — подложка;
- 7 — фотоумножитель, лазерный интерферометр; 8 — источник света, оптический канал; 9 — инфракрасный спектрометр;
- 10 — высокоточная система напуска газа в камеру;
- 11 — система напуска в систему производства смеси;
- 12 — масс-спектрометр Extorr XT100

Fig. 1. A 3D model of the experimental cryovacuum spectrophotometer apparatus.

- 1 — vacuum chamber; 2 — Turbo-V-301 vacuum pump;
- 3 — CFF-100 vacuum gate valve; 4 — FRG-700 pressure sensor; 5 — Gifford-McMahon machine; 6 — substrate;
- 7 — photomultiplier, laser interferometer; 8 — light source, optical channel; 9 — infrared spectrometer; 10 — a high-precision system of injecting gas into the chamber; 11 — a system of injecting the mixture into the production system; 12 — Extorr XT100 mass spectrometer

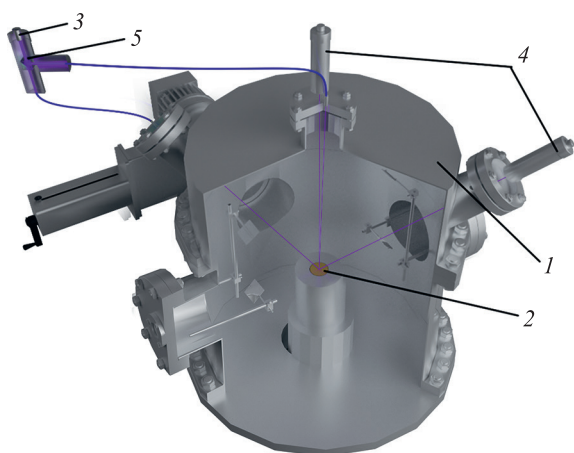


Рис. 2. 3D-модель формирования лазерного пучка при криовакуумной конденсации.

1 — вакуумная камера; 2 — подложка; 3 — лазер;  
4 — фотоумножители; 5 — оптический сплиттер

Fig. 2. A 3D model of laser beam formation in the process of cryovacuum condensation:

1 — vacuum chamber; 2 — substrate; 3 — laser;  
4 — photomultipliers; 5 — optical splitter

закон Дальтона о парциальном давлении газовой смеси. Последовательность создания образца состоит в следующем:

- создание области низкого давления путем откачки воздуха и остаточных паров из небольшого объема системы натекания, в котором будет производиться дальнейшее создание смеси для получения чистой среды;
- подача в откачанный объем вещества будущей смеси, обладающее меньшим давлением насыщенных паров ( $H_2O$ );
- подача второго вещества ( $CO_2$ ). При этом по значениям давления после напуска первого и второго веществ определим их соотношение;
- подача созданной смеси в вакуумную камеру с последующим осаждением на подложку.

В экспериментах использованы:  $CO_2$  чистотой 99,999 % (ТОО «ИСХАН ТЕХНО-ГАЗ», г. Алматы, Казахстан) с максимальной объемной долей кислорода не более 0,0005 %; пары  $H_2O$  не более 0,0007 %; дистиллированная вода с массовой долей остатка после выпаривания не более 0,005 % от объема.

## Результаты и обсуждение

### Коэффициент преломления и скорость роста.

В ходе эксперимента определены скорость роста конденсата и показатели преломления для ряда различных концентраций  $CO_2$  и  $H_2O$  при температурах  $T$  равных 11, 45, 80 и 110 К. Данные, полученные с помощью интерференционных картин двух лазерных лучей для смесей  $H_2O$  и  $CO_2$ , представлены в табл. 1 и 2. Видно, что по мере приближения концентрации  $H_2O$  в смеси к 25 % ( $H_2O$  (25 %) +  $CO_2$  (75 %), табл. 2) наблюдается увеличение показателя преломления. Полученная закономерность свидетельствует о росте более плотных структур, чем аморфные конденсаты  $CO_2$  или аморфный лед  $H_2O$ . Данная закономерность проявляется и в других газиво-гидратных смесях [42].

По данным табл. 1 заметно, что по мере увеличения температуры конденсации коэффициент преломления для смеси  $H_2O$  (85 %) +  $CO_2$  (15 %) увеличивается до 80 К, а затем становится меньше при 110 К. Вероятно это связано с тем, что температура сублимации свободных молекул  $CO_2$  при данном давлении  $P = 0,5$  мкторр составляет 93 К.

**FTIR-спектры.** Значения частот ассиметричных колебаний (мода  $\nu_3$ ) чаще других используются для идентификации и описания газовых, твердых, гидратных и газогидратных образований  $CO_2$  в различных соединениях [33–35]. В настоящей работе на данном факте сосредоточено основное внимание. На рис. 3 изображены колебательные моды двух диапазонов. Первый диапазон 2265–2295  $cm^{-1}$  (рис. 3, а) характерен для ассиметричных колебаний изотопа  $O^{16}C^{13}O^{16}$ , а второй — 2310–2390  $cm^{-1}$  (рис. 3, б) — для молекул чистого диоксида углерода  $O^{16}C^{12}O^{16}$ . Колебания на более высоких частотах ( $\nu$ ) (2279 и 2283  $cm^{-1}$ ) для молекул  $O^{16}C^{13}O^{16}$  можно отнести к колебаниям мелких структур диоксида углерода ( $5^{12}$ ), а колебания на частоте 2275  $cm^{-1}$  к колебаниям больших структур ( $5^{12}6^2$ ).

Ассиметричные колебательные спектры на частотах 2275 и 2279  $cm^{-1}$  отражают корреляцию с FTIR-спектрами газовых гидратов  $O^{16}C^{13}O^{16}$  sI типа [46]. Отметим, что кроме самого наличия пиков, коррелируют также и наличие сдвига в сторону уменьшения волнового числа при увеличении температуры подложки. Интересной особенностью является наличие раздвоенности основного пика на дополнительную

Таблица 1. Зависимость коэффициента преломления и скорости роста от температуры

Table 1. Dependence of the refractive index and growth rate vs. the temperature

Состав	Температура, К	Скорость роста, мкм/с	Коэффициент преломления
$H_2O$ (85 %) + $CO_2$ (15 %)	11	0,0167	1,2567
	45	0,0141	1,3293
	80	0,0110	1,4044
	110	0,0052	1,2875
$CO_2$ (100 %)	11	0,0230	1,2320
	45	0,0138	1,3935
$H_2O$ (100 %)	11	0,0167	1,2231



Таблица 2. Зависимость коэффициента преломления и скорости роста от концентрации, при температуре  $T = 11$  К

Состав	Скорость роста, мкм/с	Коэффициент преломления
CO <sub>2</sub> (100 %)	0,0118	1,2320
H <sub>2</sub> O (25 %) + CO <sub>2</sub> (75 %)	0,0114	1,3381
H <sub>2</sub> O (50 %) + CO <sub>2</sub> (50 %)	0,0176	1,2860
H <sub>2</sub> O (75 %) + CO <sub>2</sub> (25 %)	0,0181	1,2760
H <sub>2</sub> O (80 %) + CO <sub>2</sub> (20 %)	0,0166	1,2703
H <sub>2</sub> O (85 %) + CO <sub>2</sub> (15 %)	0,0166	1,2708
H <sub>2</sub> O (90 %) + CO <sub>2</sub> (10 %)	0,0155	1,2539
H <sub>2</sub> O (95 %) + CO <sub>2</sub> (5 %)	0,0173	1,2330
H <sub>2</sub> O (100 %)	0,0167	1,2231

частоту 2283 см<sup>-1</sup>. Эту частоту также можно отнести к колебаниям молекул изотопа O<sup>16</sup>C<sup>13</sup>O<sup>16</sup> [47]. Заметим, что с повышением температуры интенсивность данного колебания ослабевает, а после 94 К исчезает. Это можно связать с тем, что данный пик относится к колебаниям свободных молекул O<sup>16</sup>C<sup>13</sup>O<sup>16</sup>, которые не организовали водородную связь с молекулами H<sub>2</sub>O, из-за чего при достижении температуры сублимации чистого CO<sub>2</sub> они испаряются. О том, что данный пик относится к частотам колебаний газообразного и льда O<sup>16</sup>C<sup>13</sup>O<sup>16</sup>, также говорится в работе [33].

Спектры ассиметричных мод растягивания  $\nu_3$  для молекул O<sup>16</sup>C<sup>12</sup>O<sup>16</sup>, которые наблюдались в ходе экспериментов, расположены на рис. 3, b (частоты 2340 и 2357 см<sup>-1</sup>). В работе [33] колебательный пик на частоте 2357 см<sup>-1</sup> относят к колебаниям чистого газообразного

O<sup>16</sup>C<sup>12</sup>O<sup>16</sup>. Колебательный пик на частоте 2340 см<sup>-1</sup> в разных источниках интерпретируют по-разному, так как и газ, и лед, и гидрат O<sup>16</sup>C<sup>12</sup>O<sup>16</sup> демонстрируют ассиметричные колебания на данной частоте [33, 48, 49]. Авторы данной работы предполагают, что полученный пик относится к газовому гидрату O<sup>16</sup>C<sup>12</sup>O<sup>16</sup> sI-типа, так как наблюдается наличие молекул CO<sub>2</sub> после температуры сублимации, привычной для льдов и газов CO<sub>2</sub>. Пик на частоте 2379 см<sup>-1</sup> является несвойственным пиком изотопа O<sup>16</sup>C<sup>13</sup>O<sup>16</sup> [47] и относится к газовой структуре несвязанных с H<sub>2</sub>O молекул CO<sub>2</sub>.

В ходе экспериментов колебания второго резонанса Ферми не наблюдались. Однако в работе [33] показано их ожидаемое местоположение. Отсутствие данных пиков в ходе настоящих экспериментов предположительно связано с тем, что водяной лед демонстрирует высокую интенсивность поглощения в данном диапазоне, тем самым не позволяя обнаружить более слабые пики на частотах 3580–3620 см<sup>-1</sup>.

На рис. 4 представлены пики поглощения первого резонанса Ферми. Как и в случае с колебательным пиком на частоте 2340 см<sup>-1</sup>, данный участок представляет значительные сложности в интерпретации из-за большой схожести колебательных спектров газовых, гидратных и клатратных соединений CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. На основе работ [33, 35, 46] можно предположить, что пики на частоте 3709 см<sup>-1</sup> относятся к характерным пикам гидрата CO<sub>2</sub>, как и поглощение на частоте 3704 см<sup>-1</sup>.

Уникальная зависимость видна на трехмерном представлении колебательных спектров  $\nu_3$  (рис. 5). Отметим, что началом сублимации свободных молекул CO<sub>2</sub> при давлении  $P = 0,5$  мкторр является температура  $T = 94$  К [50]. Ассиметричные колебания  $\nu_3$  для молекул CO<sub>2</sub> на частоте 2340 см<sup>-1</sup> присутствуют вплоть до 150 К. Это наблюдение может говорить о том, что часть молекул CO<sub>2</sub> остается в составе смеси после преодоле-

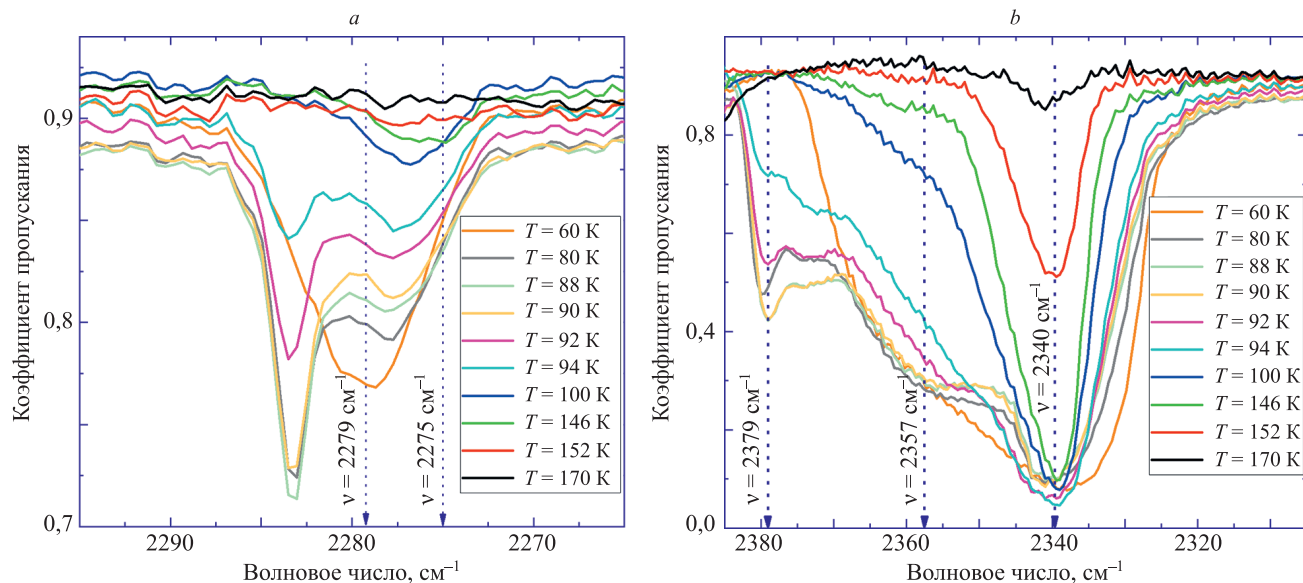


Рис. 3. FTIR-спектр диоксида углерода в зависимости от температуры в колебательных зонах: 2265–2295 см<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ) изотопа O<sup>16</sup>C<sup>13</sup>O<sup>16</sup> (a) и 2310–2380 см<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ) изотопа O<sup>16</sup>C<sup>12</sup>O<sup>16</sup> (b)

Fig 3. FTIR spectrum of the carbon dioxide vs. the temperature in the oscillation zones of: 2265–2295 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ) of the O<sup>16</sup>C<sup>13</sup>O<sup>16</sup> isotope (a) and 2310–2380 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ) of the O<sup>16</sup>C<sup>12</sup>O<sup>16</sup> isotope (b)

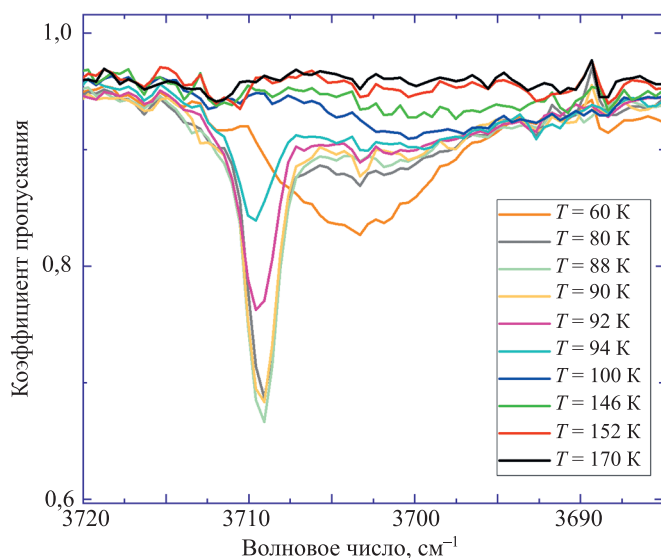


Рис. 4. FTIR-спектр диоксида углерода в зависимости от температуры в диапазоне первого резонанса Ферми  
 Fig 4. FTIR spectrum of the carbon dioxide vs. the temperature in the range of the first Fermi resonance

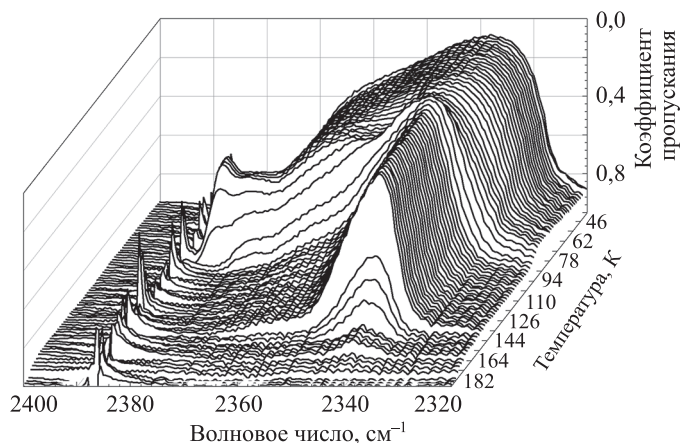


Рис. 5. Температурная эволюция колебательный моды  $\nu_3$  молекулы диоксида углерода в диапазоне частот 2320–2400  $\text{cm}^{-1}$   
 Fig. 5. Thermal evolution of the  $\nu_3$  vibrational mode of the carbon dioxide molecule in the frequency range 2320–2400  $\text{cm}^{-1}$

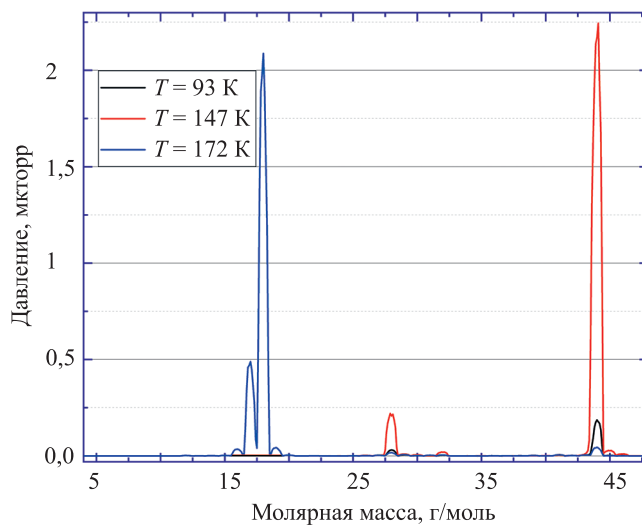


Рис. 6. Масс-спектры конденсационной смеси воды и диоксида углерода при разных температурах  
 Fig. 6. The mass spectra of the condensation mixture of the water and the carbon dioxide at different temperatures

ния температуры сублимации, задерживаясь, по всей видимости, в газовой-гидратных структурах.

Заметим, что форма колебательного пика на частотном диапазоне 2320–2380 см<sup>-1</sup> претерпевает изменения после достижения температуры в 94 К. Вероятнее всего, это связано с испарением молекул свободного изотопа O<sup>16</sup>C<sup>13</sup>O<sup>16</sup> или заключенного в мелких структурах (5<sup>12</sup>). Требуется провести еще ряд исследований для того чтобы с уверенностью заявлять, что данные пики принадлежат изотопу O<sup>16</sup>C<sup>13</sup>O<sup>16</sup>.

**Масс-спектры.** Масс-спектры смеси H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>, снятые во время сублимационных процессов, показаны на рис. 6. Полученные результаты в первую очередь связаны с идентификацией сублимирующего вещества по его молярной массе. Видно, что частично сублимация молекул CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O протекает при их привычных для давления P = 0,5 мкторр температурах: для CO<sub>2</sub> — около 93 К (наблюдается незначительная сублимация), для H<sub>2</sub>O — около 172 К (полная сублимация молекул H<sub>2</sub>O).

При этом на рис. 6 видно, что часть молекул CO<sub>2</sub> остается в составе смеси и после преодоления температуры его сублимации. Единственным возможным описанием данного явления считается образование гидратных структур, которые препятствуют сублимации части молекул CO<sub>2</sub>, задерживая их в составе смеси. Предполагается, что данные структуры являются газовыми гидратами, и молекулы CO<sub>2</sub> «застревают» в сферически-связанных молекулах H<sub>2</sub>O, которые удерживают их и не позволяют сублимировать при температуре 93 К. Представленные выше FTIR-спектры также указывают на сохранение CO<sub>2</sub> в составе смеси после преодоления температуры сублимации.

## Заключение

Исследованы структурные образования в смеси диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) и воды (H<sub>2</sub>O), полученные методом PVD. Для достижения поставленных целей использованы несколько методов: масс-спектропия, оптические исследования и FTIR-спектропия.

На основе полученных данных сделаны следующие выводы. В ходе экспериментов в смеси происходит образование гидратных и газовой-гидратных структур CO<sub>2</sub>. Образованные гидратные соединения удерживают молекулы CO<sub>2</sub> в своих структурах, не позволяя сублимировать при температуре 93 К (температура сублимации свободного CO<sub>2</sub> при давлении P = 0,5 мкторр). При этом сублимационная температура связанных в гидратные структуры молекул CO<sub>2</sub> равна 147–150 К. Для выбранной концентрации CO<sub>2</sub> (25 %) — H<sub>2</sub>O (75 %) изменения в снятых спектрах и данные, полученные с помощью масс-спектропии, говорят о неполной гидратизации смеси. Часть молекул CO<sub>2</sub> остается в свободном состоянии и сублимирует ранее. Увеличение показателя преломления при приближении концентрации H<sub>2</sub>O в смеси к 25 % свидетельствует о росте более плотных по сравнению с аморфными конденсатами CO<sub>2</sub> и аморфным льдом H<sub>2</sub>O структур.

В дальнейшем для более точного изучения условий образования гидратных и газовой-гидратных соединений CO<sub>2</sub> требуется провести большее количество исследований. Исследования в области гидратных и клатратных структур не обладают достаточным количеством данных о физических характеристиках их строения и зависимости определенных характеристик от способа образования гидрата или клатрата. По этой причине важно исследовать данную область с разных сторон, применяя различные методы получения гидратов, в том числе в тонких пленках, полученных с помощью методов криовакуумного осаждения из газовой среды.

## Литература

1. Smith S.J., Wigley M.L. Global warming potentials: 1. Climatic implications of emissions reductions // *Climatic Change*. 2000. V. 44. N 4. P. 445–457. <https://doi.org/10.1023/A:1005584914078>
2. Pierrehumbert R.T. Short-lived climate pollution // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2014. V. 42. N 1. P. 341–379. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060313-054843>
3. Edwards M.R., McNerney J., Trancik J.E. Testing emissions equivalency metrics against climate policy goals // *Environmental Science & Policy*. 2016. V. 66. P. 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2016.08.013>
4. Schrag D.P. Storage of carbon dioxide in offshore sediments // *Science*. 2009. V. 325. N 5948. P. 1658–1659. <https://doi.org/10.1126/science.1175750>
5. Kvenvolden K.A. Gas hydrates-geological perspective and global change // *Reviews of Geophysics*. 1993. V. 31. N 2. P. 173–187. <https://doi.org/10.1029/93rg00268>
6. Konno Y., Fujii T., Sato A., Akamine K., Naiki M., Masuda Y., Yamamoto K., Nagao J. Key findings of the world's first offshore methane hydrate production test off the coast of Japan: Toward future commercial production // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. N 3. P. 2607–2616. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03143>
7. Li J., Ye J., Qin X., Qiu H., Wu N., Lu H., Xie W., Lu J., Peng F., Xu Z., Lu C., Kuang Z., Wei J., Liang Q., Lu H., Kou B. The first offshore natural gas hydrate production test in South China Sea // *China Geology*. 2018. V. 1. N 1. P. 5–16. <https://doi.org/10.31035/cg2018003>

## References

1. Smith S.J., Wigley M.L. Global warming potentials: 1. Climatic implications of emissions reductions. *Climatic Change*, 2000, vol. 44, no. 4, pp. 445–457. <https://doi.org/10.1023/A:1005584914078>
2. Pierrehumbert R.T. Short-lived climate pollution. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2014, vol. 42, no. 1, pp. 341–379. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060313-054843>
3. Edwards M.R., McNerney J., Trancik J.E. Testing emissions equivalency metrics against climate policy goals. *Environmental Science & Policy*, 2016, vol. 66, pp. 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2016.08.013>
4. Schrag D.P. Storage of carbon dioxide in offshore sediments. *Science*, 2009, vol. 325, no. 5948, pp. 1658–1659. <https://doi.org/10.1126/science.1175750>
5. Kvenvolden K.A. Gas hydrates-geological perspective and global change. *Reviews of Geophysics*, 1993, vol. 31, no. 2, pp. 173–187. <https://doi.org/10.1029/93rg00268>
6. Konno Y., Fujii T., Sato A., Akamine K., Naiki M., Masuda Y., Yamamoto K., Nagao J. Key findings of the world's first offshore methane hydrate production test off the coast of Japan: Toward future commercial production. *Energy & Fuels*, 2017, vol. 31, no. 3, pp. 2607–2616. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03143>
7. Li J., Ye J., Qin X., Qiu H., Wu N., Lu H., Xie W., Lu J., Peng F., Xu Z., Lu C., Kuang Z., Wei J., Liang Q., Lu H., Kou B. The first offshore natural gas hydrate production test in South China Sea. *China Geology*, 2018, vol. 1, no. 1, pp. 5–16. <https://doi.org/10.31035/cg2018003>



8. Sloan Jr. E.D., Koh C.A., Koh C.A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. CRC Press, 2007. 752 p. <https://doi.org/10.1201/9781420008494>
9. Ricaurte M., Dicharry Ch., Renaud X., Torr  J.-Ph. Combination of surfactants and organic compounds for boosting CO<sub>2</sub> separation from natural gas by clathrate hydrate formation // *Fuel*. 2014. V. 122. P. 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.025>
10. Tomita S., Akatsu S., Ohmura R. Experiments and thermodynamic simulations for continuous separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> gas mixture utilizing hydrate formation // *Applied Energy*. 2015. V. 146. P. 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.088>
11. Mimachi H., Takahashi M., Takeya S., Gotoh Y., Yoneyama A., Hyodo K., Takeda T., Murayama T. Effect of long-term storage and thermal history on the gas content of natural gas hydrate pellets under ambient pressure // *Energy & Fuels*. 2015. V. 29. N 8. P. 4827–4834. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00832>
12. Malla B.K., Vishwakarma G., Chowdhury S., Selvarajan P., Pradeep T. Formation of ethane clathrate hydrate in ultrahigh vacuum by thermal annealing // *Journal of Physical Chemistry C*. 2022. V. 126. N 42. P. 17983–17989. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06264>
13. Li M., Li K., Yang L., Su Y., Zhao J., Song Y. Evidence of guest–guest interaction in clathrates based on in situ Raman spectroscopy and density functional theory // *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2022. V. 13. N 1. P. 400–405. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c03857>
14. Koide H., Takahashi M., Tsukamoto H., Shindo Y. Self-trapping mechanisms of carbon dioxide in the aquifer disposal // *Energy Conversion and Management*. 1995. V. 36. N 6–9. P. 505–508. [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(95\)00054-h](https://doi.org/10.1016/0196-8904(95)00054-h)
15. Tohidi B., Yang J., Salehabadi M., Anderson R., Chapoy A. CO<sub>2</sub> hydrates could provide secondary safety factor in subsurface sequestration of CO<sub>2</sub> // *Environmental Science & Technology*. 2010. V. 44. N 4. P. 1509–1514. <https://doi.org/10.1021/es902450j>
16. Zheng J., Chong Z.R., Qureshi M.F., Linga P. Carbon dioxide sequestration via gas hydrates: a potential pathway toward decarbonization // *Energy & Fuels*. 2020. V. 34. N 9. P. 10529–10546. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02309>
17. Qureshi M.F., Dhamu V., Usadi A., Barckholtz T.A., Mhadeshwar A.B., Linga P. CO<sub>2</sub> Hydrate formation kinetics and morphology observations using high-pressure liquid CO<sub>2</sub> applicable to sequestration // *Energy & Fuels*. 2022. V. 36. N 18. P. 10627–10641. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03840>
18. Takahashi T., Sato T. Inclusive environmental impact assessment indices with consideration of public acceptance: Application to power generation technologies in Japan // *Applied Energy*. 2015. V. 144. P. 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.053>
19. Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates // *Chemical Engineering Science*. 1987. V. 42. N 11. P. 2647–2658. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)87015-x](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)87015-x)
20. Ribeiro C.P., Lage P.L.C. Gas-liquid direct-contact evaporation: A review // *Chemical Engineering & Technology*. 2005. V. 28. N 10. P. 1081–1107. <https://doi.org/10.1002/ceat.200500169>
21. Linga P., Kumar R., Englezos P. Gas hydrate formation from hydrogen/carbon dioxide and nitrogen/carbon dioxide gas mixtures // *Chemical Engineering Science*. 2007. V. 62. N 16. P. 4268–4276. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.04.033>
22. Cai J., Zhang Y., Xu C.-G., Xia Z.-M., Chen Z.-Y., Li X.-S. Raman spectroscopic studies on carbon dioxide separation from fuel gas via clathrate hydrate in the presence of tetrahydrofuran // *Applied Energy*. 2018. V. 214. P. 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.055>
23. Li X.-S., Xu C.-G., Chen Z.-Y., Wu H.-J. Hydrate-based pre-combustion carbon dioxide capture process in the system with tetra-n-butyl ammonium bromide solution in the presence of cyclopentane // *Energy*. 2011. V. 36. N 3. P. 1394–1403. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.01.034>
24. Liu H., Wang J., Chen G., Liu B., Dandekar A., Wang B., Zhang X., Sun C., Ma Q. High-efficiency separation of a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixture via hydrate formation in W/O emulsions in the presence of cyclopentane and TBAB // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. N 15. P. 7910–7918. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.094>
25. Kumar R., Wu H., Englezos P. Incipient hydrate phase equilibrium for gas mixtures containing hydrogen, carbon dioxide and propane //
8. Sloan Jr. E.D., Koh C.A., Koh C.A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. CRC Press, 2007. 752 p. <https://doi.org/10.1201/9781420008494>
9. Ricaurte M., Dicharry Ch., Renaud X., Torr  J.-Ph. Combination of surfactants and organic compounds for boosting CO<sub>2</sub> separation from natural gas by clathrate hydrate formation. *Fuel*, 2014, vol. 122, pp. 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.025>
10. Tomita S., Akatsu S., Ohmura R. Experiments and thermodynamic simulations for continuous separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> gas mixture utilizing hydrate formation. *Applied Energy*, 2015, vol. 146, pp. 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.088>
11. Mimachi H., Takahashi M., Takeya S., Gotoh Y., Yoneyama A., Hyodo K., Takeda T., Murayama T. Effect of long-term storage and thermal history on the gas content of natural gas hydrate pellets under ambient pressure. *Energy & Fuels*, 2015, vol. 29, no. 8, pp. 4827–4834. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00832>
12. Malla B.K., Vishwakarma G., Chowdhury S., Selvarajan P., Pradeep T. Formation of ethane clathrate hydrate in ultrahigh vacuum by thermal annealing. *Journal of Physical Chemistry C*, 2022, vol. 126, no. 42, pp. 17983–17989. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06264>
13. Li M., Li K., Yang L., Su Y., Zhao J., Song Y. Evidence of guest–guest interaction in clathrates based on in situ Raman spectroscopy and density functional theory. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, vol. 13, no. 1, pp. 400–405. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c03857>
14. Koide H., Takahashi M., Tsukamoto H., Shindo Y. Self-trapping mechanisms of carbon dioxide in the aquifer disposal. *Energy Conversion and Management*, 1995, vol. 36, no. 6–9, pp. 505–508. [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(95\)00054-h](https://doi.org/10.1016/0196-8904(95)00054-h)
15. Tohidi B., Yang J., Salehabadi M., Anderson R., Chapoy A. CO<sub>2</sub> hydrates could provide secondary safety factor in subsurface sequestration of CO<sub>2</sub>. *Environmental Science & Technology*, 2010, vol. 44, no. 4, pp. 1509–1514. <https://doi.org/10.1021/es902450j>
16. Zheng J., Chong Z.R., Qureshi M.F., Linga P. Carbon dioxide sequestration via gas hydrates: a potential pathway toward decarbonization. *Energy & Fuels*, 2020, vol. 34, no. 9, pp. 10529–10546. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02309>
17. Qureshi M.F., Dhamu V., Usadi A., Barckholtz T.A., Mhadeshwar A.B., Linga P. CO<sub>2</sub> Hydrate formation kinetics and morphology observations using high-pressure liquid CO<sub>2</sub> applicable to sequestration. *Energy & Fuels*, 2022, vol. 36, no. 18, pp. 10627–10641. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03840>
18. Takahashi T., Sato T. Inclusive environmental impact assessment indices with consideration of public acceptance: Application to power generation technologies in Japan. *Applied Energy*, 2015, vol. 144, pp. 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.053>
19. Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science*, 1987, vol. 42, no. 11, pp. 2647–2658. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)87015-x](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)87015-x)
20. Ribeiro C.P., Lage P.L.C. Gas-liquid direct-contact evaporation: A review. *Chemical Engineering & Technology*, 2005, vol. 28, no. 10, pp. 1081–1107. <https://doi.org/10.1002/ceat.200500169>
21. Linga P., Kumar R., Englezos P. Gas hydrate formation from hydrogen/carbon dioxide and nitrogen/carbon dioxide gas mixtures. *Chemical Engineering Science*, 2007, vol. 62, no. 16, pp. 4268–4276. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.04.033>
22. Cai J., Zhang Y., Xu C.-G., Xia Z.-M., Chen Z.-Y., Li X.-S. Raman spectroscopic studies on carbon dioxide separation from fuel gas via clathrate hydrate in the presence of tetrahydrofuran. *Applied Energy*, 2018, vol. 214, pp. 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.055>
23. Li X.-S., Xu C.-G., Chen Z.-Y., Wu H.-J. Hydrate-based pre-combustion carbon dioxide capture process in the system with tetra-n-butyl ammonium bromide solution in the presence of cyclopentane. *Energy*, 2011, vol. 36, no. 3, pp. 1394–1403. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.01.034>
24. Liu H., Wang J., Chen G., Liu B., Dandekar A., Wang B., Zhang X., Sun C., Ma Q. High-efficiency separation of a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixture via hydrate formation in W/O emulsions in the presence of cyclopentane and TBAB. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, no. 15, pp. 7910–7918. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.094>
25. Kumar R., Wu H., Englezos P. Incipient hydrate phase equilibrium for gas mixtures containing hydrogen, carbon dioxide and propane.



- Fluid Phase Equilibria, 2006. V. 244. N 2. P. 167–171. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.04.008>
26. Wang X., Zhang F., Lipiński W. Research progress and challenges in hydrate-based carbon dioxide capture applications // *Applied Energy*. 2020. V. 269. P. 114928. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114928>
  27. Uchida T. Physical property measurements on CO<sub>2</sub> clathrate hydrates. Review of crystallography, hydration number, and mechanical properties // *Waste Management*. 1998. V. 17. N 5–6. P. 343–352. [https://doi.org/10.1016/s0956-053x\(97\)10047-2](https://doi.org/10.1016/s0956-053x(97)10047-2)
  28. Lee Y.-J., Han K.W., Jang J.S., Jeon T.-I., Park J., Kawamura T., Yamamoto Y., Sugahara T., Vogt T., Lee J.-W., Lee Y., Yoon J.-H. Selective CO<sub>2</sub> trapping in guest-free hydroquinone clathrate prepared by gas-phase synthesis // *ChemPhysChem*. 2011. V. 12. N 6. P. 1056–1059. <https://doi.org/10.1002/cphc.201001047>
  29. Arismendi-Arrieta D.J., Valdés Á., Prosmi R. A systematic protocol for benchmarking guest-host interactions by first-principles computations: capturing CO<sub>2</sub> in clathrate hydrates // *Chemistry — A European Journal*. 2018. V. 24. N 37. P. 9353–9363. <https://doi.org/10.1002/chem.201800497>
  30. Aldiyarov A., Aryutkina M., Drobyshev A., Kurnosov V. IR spectroscopy of ethanol in nitrogen cryomatrices with different concentration ratios // *Low Temperature Physics*. 2011. V. 37. N 6. P. 524–531. <https://doi.org/10.1063/1.3622633>
  31. Sanz-Hervás A., Iborra E., Clement M., Sangrador J., Aguilar M. Influence of crystal properties on the absorption IR spectra of polycrystalline AlN thin films // *Diamond and Related Materials*. 2003. V. 12. N 3–7. P. 1186–1189. [https://doi.org/10.1016/s0925-9635\(02\)00228-5](https://doi.org/10.1016/s0925-9635(02)00228-5)
  32. Karamancheva I., Stefov V., Šoptrajanov B., Danev G., Spasova E., Assa J. FTIR spectroscopy and FTIR microscopy of vacuum-evaporated polyimide thin films // *Vibrational Spectroscopy*. 1999. V. 19. N 2. P. 369–374. [https://doi.org/10.1016/s0924-2031\(99\)00011-9](https://doi.org/10.1016/s0924-2031(99)00011-9)
  33. Oancea A., Grasset O., Le Menn E., Bollengier O., Bezacier L., Le Mouélic S., Tobie G. Laboratory infrared reflection spectrum of carbon dioxide clathrate hydrates for astrophysical remote sensing applications // *Icarus*. 2012. V. 221. N 2. P. 900–910. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.09.020>
  34. Myshakin E.M., Saidi W.A., Romanov V.N., Cygan R.T., Jordan K.D. Molecular dynamics simulations of carbon dioxide intercalation in hydrated na-montmorillonite // *Journal of Physical Chemistry C*. 2013. V. 117. N 21. P. 11028–11039. <https://doi.org/10.1021/jp312589s>
  35. Valdés Á., Arismendi-Arrieta D.J., Prosmi R. Quantum dynamics of carbon dioxide encapsulated in the cages of the si clathrate hydrate: Structural guest distributions and cage occupation // *Journal of Physical Chemistry C*. 2015. V. 119. N 8. P. 3945–3956. <https://doi.org/10.1021/jp5123745>
  36. Tylinski M., Chua Y.Z., Beasley M.S., Schick C., Ediger M.D. Vapor-deposited alcohol glasses reveal a wide range of kinetic stability // *Journal of Chemical Physics*. 2016. V. 145. N 17. P. 174506. <https://doi.org/10.1063/1.4966582>
  37. Shinbayeva A., Drobyshev A., Drobyshev N. The standardization and certification procedures of cryogenic equipment in Kazakhstan // *Low Temperature Physics*. 2015. V. 41. N 7. P. 571–573. <https://doi.org/10.1063/1.4927050>
  38. Aldiyarov A., Nurmukan A., Sokolov D., Korshikov E. Investigation of vapor cryodeposited glasses and glass transition of tetrachloromethane films // *Applied Surface Science*. 2020. V. 507. P. 144857. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144857>
  39. Drobyshev A., Aldiyarov A., Nurmukan A., Sokolov D., Shinbayeva A. Structure transformations in thin films of CF<sub>3</sub>-CFH<sub>2</sub> cryodeposits. Is there a glass transition and what is the value of T<sub>g</sub>? // *Applied Surface Science*. 2018. V. 446. P. 196–200. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.270>
  40. Drobyshev A., Aldiyarov A., Sokolov D., Shinbayeva A. Refractive indices and density of cryovacuum-deposited thin films of methane in the vicinity of the  $\alpha$ - $\beta$ -transition temperature // *Low Temperature Physics*. 2017. V. 43. N 6. P. 724–727. <https://doi.org/10.1063/1.4985981>
  41. Aldiyarov A.U., Sokolov D.Y., Nurmukan A.Y., Ramos M.A. Refractive index at low temperature of tetrachloromethane and tetrafluoroethane cryovacuum condensates // *ACS Omega*. 2020. V. 5. N 20. P. 11671–11676. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00969>
  42. Sokolov D.Y., Yerezhap D., Vorobyova O., Ramos M.A., Shinbayeva A. Optical studies of thin films of cryocondensed *Fluid Phase Equilibria*, 2006, vol. 244, no. 2, pp. 167–171. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.04.008>
  26. Wang X., Zhang F., Lipiński W. Research progress and challenges in hydrate-based carbon dioxide capture applications. *Applied Energy*, 2020, vol. 269, pp. 114928. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114928>
  27. Uchida T. Physical property measurements on CO<sub>2</sub> clathrate hydrates. Review of crystallography, hydration number, and mechanical properties. *Waste Management*, 1998, vol. 17, no. 5–6, pp. 343–352. [https://doi.org/10.1016/s0956-053x\(97\)10047-2](https://doi.org/10.1016/s0956-053x(97)10047-2)
  28. Lee Y.-J., Han K.W., Jang J.S., Jeon T.-I., Park J., Kawamura T., Yamamoto Y., Sugahara T., Vogt T., Lee J.-W., Lee Y., Yoon J.-H. Selective CO<sub>2</sub> trapping in guest-free hydroquinone clathrate prepared by gas-phase synthesis. *ChemPhysChem*, 2011, vol. 12, no. 6, pp. 1056–1059. <https://doi.org/10.1002/cphc.201001047>
  29. Arismendi-Arrieta D.J., Valdés Á., Prosmi R. A systematic protocol for benchmarking guest-host interactions by first-principles computations: capturing CO<sub>2</sub> in clathrate hydrates. *Chemistry — A European Journal*, 2018, vol. 24, no. 37, pp. 9353–9363. <https://doi.org/10.1002/chem.201800497>
  30. Aldiyarov A., Aryutkina M., Drobyshev A., Kurnosov V. IR spectroscopy of ethanol in nitrogen cryomatrices with different concentration ratios. *Low Temperature Physics*, 2011, vol. 37, no. 6, pp. 524–531. <https://doi.org/10.1063/1.3622633>
  31. Sanz-Hervás A., Iborra E., Clement M., Sangrador J., Aguilar M. Influence of crystal properties on the absorption IR spectra of polycrystalline AlN thin films. *Diamond and Related Materials*, 2003, vol. 12, no. 3–7, pp. 1186–1189. [https://doi.org/10.1016/s0925-9635\(02\)00228-5](https://doi.org/10.1016/s0925-9635(02)00228-5)
  32. Karamancheva I., Stefov V., Šoptrajanov B., Danev G., Spasova E., Assa J. FTIR spectroscopy and FTIR microscopy of vacuum-evaporated polyimide thin films. *Vibrational Spectroscopy*, 1999, vol. 19, no. 2, pp. 369–374. [https://doi.org/10.1016/s0924-2031\(99\)00011-9](https://doi.org/10.1016/s0924-2031(99)00011-9)
  33. Oancea A., Grasset O., Le Menn E., Bollengier O., Bezacier L., Le Mouélic S., Tobie G. Laboratory infrared reflection spectrum of carbon dioxide clathrate hydrates for astrophysical remote sensing applications. *Icarus*, 2012, vol. 221, no. 2, pp. 900–910. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.09.020>
  34. Myshakin E.M., Saidi W.A., Romanov V.N., Cygan R.T., Jordan K.D. Molecular dynamics simulations of carbon dioxide intercalation in hydrated na-montmorillonite. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, vol. 117, no. 21, pp. 11028–11039. <https://doi.org/10.1021/jp312589s>
  35. Valdés Á., Arismendi-Arrieta D.J., Prosmi R. Quantum dynamics of carbon dioxide encapsulated in the cages of the si clathrate hydrate: Structural guest distributions and cage occupation. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, no. 8, pp. 3945–3956. <https://doi.org/10.1021/jp5123745>
  36. Tylinski M., Chua Y.Z., Beasley M.S., Schick C., Ediger M.D. Vapor-deposited alcohol glasses reveal a wide range of kinetic stability. *Journal of Chemical Physics*, 2016, vol. 145, no. 17, pp. 174506. <https://doi.org/10.1063/1.4966582>
  37. Shinbayeva A., Drobyshev A., Drobyshev N. The standardization and certification procedures of cryogenic equipment in Kazakhstan. *Low Temperature Physics*, 2015, vol. 41, no. 7, pp. 571–573. <https://doi.org/10.1063/1.4927050>
  38. Aldiyarov A., Nurmukan A., Sokolov D., Korshikov E. Investigation of vapor cryodeposited glasses and glass transition of tetrachloromethane films. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 507, pp. 144857. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144857>
  39. Drobyshev A., Aldiyarov A., Nurmukan A., Sokolov D., Shinbayeva A. Structure transformations in thin films of CF<sub>3</sub>-CFH<sub>2</sub> cryodeposits. Is there a glass transition and what is the value of T<sub>g</sub>? *Applied Surface Science*, 2018, vol. 446, pp. 196–200. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.270>
  40. Drobyshev A., Aldiyarov A., Sokolov D., Shinbayeva A. Refractive indices and density of cryovacuum-deposited thin films of methane in the vicinity of the  $\alpha$ - $\beta$ -transition temperature. *Low Temperature Physics*, 2017, vol. 43, no. 6, pp. 724–727. <https://doi.org/10.1063/1.4985981>
  41. Aldiyarov A.U., Sokolov D.Y., Nurmukan A.Y., Ramos M.A. Refractive index at low temperature of tetrachloromethane and tetrafluoroethane cryovacuum condensates. *ACS Omega*, 2020, vol. 5, no. 20, pp. 11671–11676. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00969>
  42. Sokolov D.Y., Yerezhap D., Vorobyova O., Ramos M.A., Shinbayeva A. Optical studies of thin films of cryocondensed

- mixtures of water and admixture of nitrogen and argon // *Materials (Basel)*, 2022, V. 15, N 21, P. 7441. <https://doi.org/10.3390/ma15217441>
43. Sokolov D.Y., Yerezhpe D., Vorobyova O., Golikov O., Aldiyarov A.U. Infrared analysis and effect of nitrogen and nitrous oxide on the glass transition of methanol cryofilms // *ACS Omega*, 2022, V. 7, N 50, P. 46402–46410. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05090>
  44. Golikov O.Y., Yerezhpe D., Sokolov D.Y. Improvement of the automatic temperature stabilisation process in the cryovacuum unit // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, 2023, Т. 23, № 1, С. 62–67. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-1-62-67>
  45. Tempelmeyer K.E., Mills D.W. Refractive index of carbon dioxide cryodeposit // *Journal of Applied Physics*, 1968, V. 39, N 6, P. 2968–2969. <https://doi.org/10.1063/1.1656707>
  46. Dartois E., Schmitt B. Carbon dioxide clathrate hydrate FTIR spectrum // *Astronomy & Astrophysics*, 2009, V. 504, N 3, P. 869–873. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200911812>
  47. Rothman L.S., Young L.D.G. Infrared energy levels and intensities of carbon dioxide—II // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1981, V. 25, N 6, P. 505–524. [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(81\)90026-1](https://doi.org/10.1016/0022-4073(81)90026-1)
  48. Bernstein M., Cruikshank D., Sandford S. Near-infrared laboratory spectra of solid H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH/CO<sub>2</sub> ice mixtures // *Icarus*, 2005, V. 179, N 2, P. 527–534. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2005.07.009>
  49. Sandford S.A., Allamandola L.J. The physical and infrared spectral properties of CO<sub>2</sub> in astrophysical ice analogs // *Astrophysical Journal*, 1990, V. 355, P. 357. <https://doi.org/10.1086/168770>
  50. Bryson C.E., Cazcarra V., Levenson L.L. Sublimation rates and vapor pressures of water, carbon dioxide, nitrous oxide, and xenon // *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1974, V. 19, N 2, P. 107–110. <https://doi.org/10.1021/jc60061a021>

#### Авторы

**Голиков Олег Юрьевич** — младший научный сотрудник, докторант, Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, 050038, Республика Казахстан, [sc 57843805800](https://orcid.org/0000-0002-6691-8346), <https://orcid.org/0000-0002-6691-8346>, [golikov@physics.kz](mailto:golikov@physics.kz)

**Ережеп Дархан Есейұлы** — PhD, старший научный сотрудник, Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, 050038, Республика Казахстан, [sc 57194012596](https://orcid.org/0000-0002-2232-2911), <https://orcid.org/0000-0002-2232-2911>, [darhan\\_13@physics.kz](mailto:darhan_13@physics.kz)

**Соколов Дмитрий Юрьевич** — PhD, ассоциированный профессор, Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, 050038; Алматинский технологический университет, Алматы, 050012, Республика Казахстан, [sc 55318960400](https://orcid.org/0000-0001-7966-1140), <https://orcid.org/0000-0001-7966-1140>, [yasnyisokol@gmail.com](mailto:yasnyisokol@gmail.com)

Статья поступила в редакцию 26.01.2023

Одобрена после рецензирования 15.03.2023

Принята к печати 25.05.2023

#### Authors

**Oleg Yu. Golikov** — Doctoral Student, Junior Researcher, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050038, Kazakhstan, [sc 57843805800](https://orcid.org/0000-0002-6691-8346), <https://orcid.org/0000-0002-6691-8346>, [golikov@physics.kz](mailto:golikov@physics.kz)

**Darkhan E. Yerezhpe** — PhD, Senior Researcher, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050038, Kazakhstan, [sc 57194012596](https://orcid.org/0000-0002-2232-2911), <https://orcid.org/0000-0002-2232-2911>, [darhan\\_13@physics.kz](mailto:darhan_13@physics.kz)

**Dmitry Yu. Sokolov** — PhD, Associated Professor, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050038, Kazakhstan; Almaty Technological University, Almaty/ 050012, Kazakhstan, [sc 55318960400](https://orcid.org/0000-0001-7966-1140), <https://orcid.org/0000-0001-7966-1140>, [yasnyisokol@gmail.com](mailto:yasnyisokol@gmail.com)

Received 26.01.2023

Approved after reviewing 15.03.2023

Accepted 25.05.2023



Работа доступна по лицензии  
Creative Commons  
«Attribution-NonCommercial»