

19,10

Аномальные свойства, проявляемые кристаллическим метаном в интервале 60–70 К

© А.Ю. Захаров¹, А.В. Леонтьева², А.Ю. Прохоров², А.И. Эренбург³

¹Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Россия

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина

³Ben-Gurion University of Negev, Beer-Sheva, Israel

E-mail: Anatoly.Zakharov@novsu.ru, vesta-news@yandex.ru, erenbura@bgu.ac.il

(Поступила в Редакцию 25 ноября 2013 г.)

В окончательной редакции 4 февраля 2014 г.)

Представлен анализ данных механических, структурных, теплофизических и спектральных свойств твердого метана в интервале температур $0.5T_{tr} - T_{tr}$ (T_{tr} — тройная точка) при равновесном давлении паров. Показано, что совокупность наблюдаемых аномалий в области температур 60–70 К может быть объяснена существованием коллективных вращательных степеней свободы в твердом метане.

1. Введение

Твердый метан является наиболее легким представителем простейших молекулярных кристаллов, образованных тетраэдрическими молекулами типа CX_4 (симметрия $4\bar{3}m$), где X — это либо изотопы водорода, либо атомы галогенов, включая их изотопы.

Развитие дальней космонавтики и открытие на некоторых планетах атмосферы стимулировало новый интерес к исследованию механических и термодинамических свойств твердых газов, в частности метана [1]. Необходимо отметить, что в случае твердого метана недостаточно хорошо исследована высокотемпературная область. Так, например, в обзорных работах по метану [2,3] проигнорированы повторяющиеся аномалии в механических, упругих, спектральных и термодинамических свойствах в окрестности температуры 65 К.

В настоящей работе представлен анализ данных механических, структурных, теплофизических и спектральных свойств твердого метана в интервале температур $0.5T_{tr} - T_{tr}$ (T_{tr} — тройная точка) при равновесном давлении паров. Показано, что во многих работах наблюдаются аномалии исследуемых свойств в области температур 60–70 К. На основании теоретического рассмотрения особенностей вращательного движения молекул в твердом метане показано, что совокупность наблюдаемых аномалий может быть объяснена существованием коллективных вращательных степеней свободы в твердом метане.

2. Некоторые термодинамические данные о свойствах твердого метана

Метан является наиболее исследованным кристаллом группы CX_4 . В обзорных работах [2,3] приведены данные

о термодинамических, структурных и механических характеристиках твердого метана. Однако аномалии ряда свойств твердого метана в области температур выше $0.5T_{tr}$ не нашли отражения в обзорных работах.

Кристаллический метан при равновесном давлении паров (тройная точка $T_{tr} = 90.67$ К [2]) претерпевает фазовое превращение λ -типа при $T_\lambda = 20.48$ К [2]. В обеих фазах — низкотемпературной (II) и высокотемпературной (I) — атомы углерода образуют ГЦК-решетку (пространственная группа $Fm\bar{3}m$ [2]). При этом предполагается, что в низкотемпературной фазе атомы водорода упорядочены в решетке (предположительная пространственная группа $Fm\bar{3}c$ или $P4\bar{3}m$ [2]) и совершают либрационные колебания относительно центра тяжести молекулы метана, а также реориентационные перескоки из одной равновесной позиции в другую. После перехода в фазу I атомы водорода полностью теряют ориентационный порядок и совершают „заторможенное сферическое вращение“ относительно центра тяжести атома углерода. Скачок объема V при фазовом переходе фаза I–фаза II равен $\sim 0.3\%$ [2].

3. Систематизация экспериментальных данных

Вероятно, первым на проблему изменения вращательного состояния молекул метана в высокотемпературной фазе обратил внимание Томита [4], который при исследовании ЯМР-спектров твердого метана обнаружил, что в области $T > 60$ К происходит резкое уменьшение полуширины линий резонансного поглощения $\Delta H_{1/2}$ (рис. 1), а также резко изменяется время спин-решеточной релаксации τ_c (рис. 2). Это, по его мнению, свидетельствует о расторможенности вращения молекул CH_4 , так как в узком интервале температур энергия активации вращательного движения молекул метана изменяется примерно в 20 раз (рис. 2).

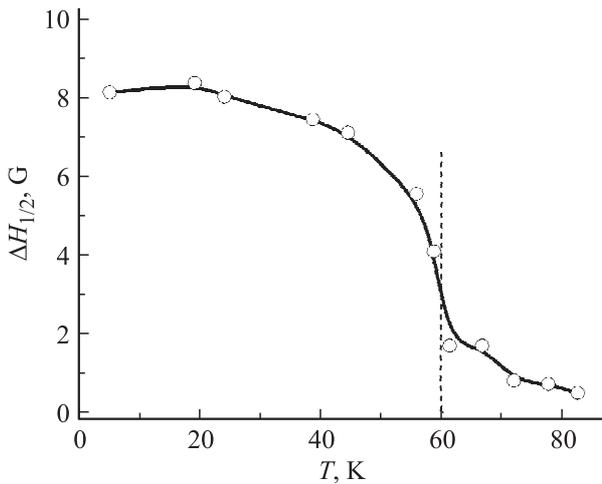


Рис. 1. Температурная зависимость полуширины линий резонансного поглощения $\Delta H_{1/2}$ динамического локального поля [4].

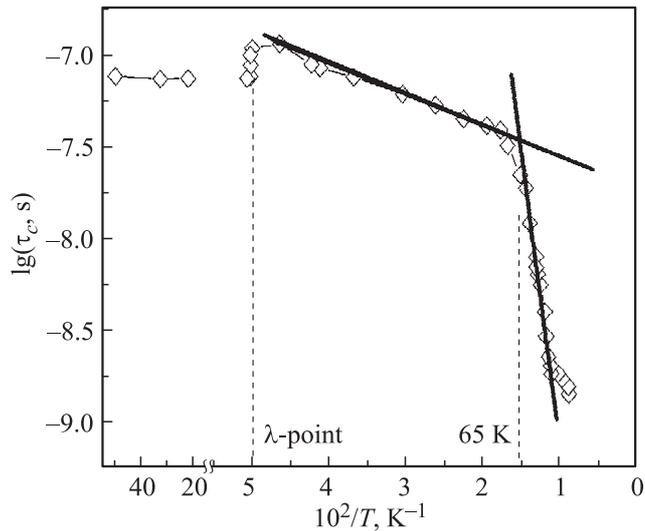


Рис. 2. Зависимость характеристического времени τ_c спин-решеточной релаксации от обратной температуры [4].

Таким образом, в работе Томиты [4] экспериментально показано, что в интервале температур 60–70 К резко изменяется вращательное состояние молекул метана. Эта идея весьма нетривиальна: трудно ожидать, что в твердом состоянии метана тетраэдрические молекулы вообще способны вращаться. Однако через 16 лет после работы Томиты была построена теория низкотемпературной диффузии в квантовых кристаллах [5] и показано, в частности, что коэффициент диффузии за счет квантовых эффектов (вместо термически активированных прыжков становится существенным туннелирование) начинает увеличиваться при понижении температуры. Отметим, что этот эффект нашел экспериментальное подтверждение в многочисленных работах (см. [5]). Таким образом, с современных позиций наличие вращательных

степеней свободы в квантовом кристалле метана не представляется абсурдным. Однако межмолекулярные взаимодействия в твердом метане с неизбежностью приводят к коллективизации вращательных степеней свободы, что, в частности, ведет к перенормировке единственного параметра — момента инерции сферического волчка, которым является молекула метана.

Следует отметить, что такое изменение характера вращательного состояния молекул метана проявляется не только в ЯМР спектрах. На рис. 3 представлена температурная зависимость акустических спектров низкочастотного внутреннего трения (НЧВТ) метана Q^{-1} , которое изучалось методом обратного крутильного маятника при частотах 5–10 Hz и амплитудах деформации $5 \cdot 10^{-5}$, а также динамического модуля сдвига G_w по частоте торсионных колебаний f ($f^2 \sim G_w$) [6].

Из рис. 3, а видно, что основной особенностью спектра НЧВТ $Q^{-1}(T)$ во всей области температур является существенная аномалия при температурах 65–70 К. Величина этой аномалии достигает значений 10^{-1} , что на порядок выше пика в районе фазового перехода фаза I–фаза II (при $T_\lambda = 20.48$ К). Такое аномальное увеличение $Q^{-1}(T)$ в CH_4 также не может быть объ-

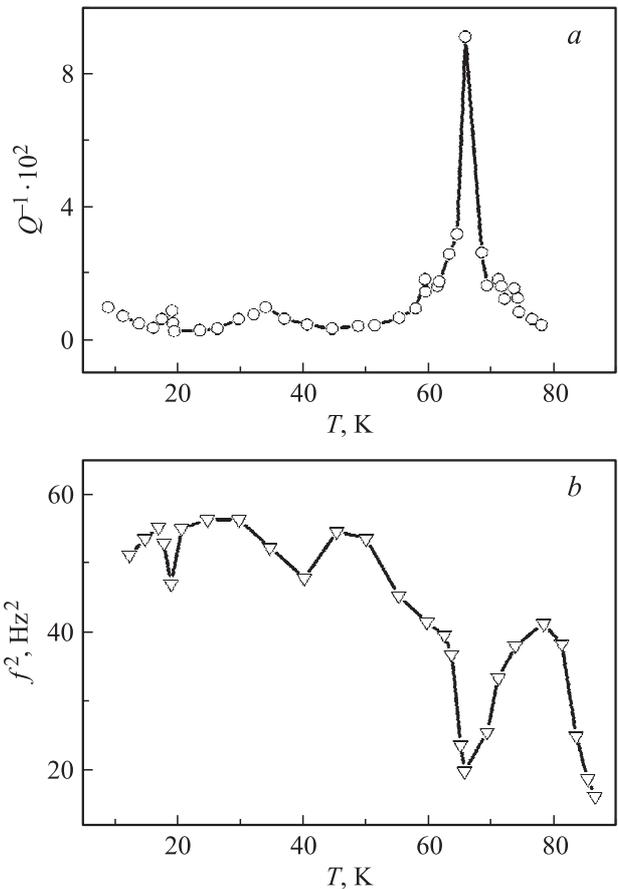


Рис. 3. Температурная зависимость низкочастотного внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ (а) и квадрата частоты торсионных осцилляций $f^2(T)$ (б) в твердом метане [6].

яснено в рамках обычных классических представлений. Необходимо отметить, что подобных по величине аномалий внутреннего трения не наблюдалось ни в одном из исследованных ранее кристаллов с центральными силами связи, в том числе в аргоне [7]. Заметим также, что поведение Q^{-1} (резкая аномалия) аналогично поведению спектров внутреннего трения в твердом кислороде [8], что позволяло предположить наличие скрытого фазового перехода в твердом метане при $T \approx 65$ К [9], связанного с резким изменением вращательного состояния молекул CH_4 .

На рис. 3, б представлена температурная зависимость квадрата частоты торсионных осцилляций $f^2(T)$ в CH_4 . Видно, что при этих температурах наблюдался ярко выраженный минимум. Это свидетельствует о значительном изменении сил межмолекулярного взаимодействия при этих температурах (в частности, об изменении динамического модуля сдвига G_w) в узком интервале температур (3–5 К). Это также, возможно, связано с изменением характера вращательного состояния молекул CH_4 в интервале температур $T = 60$ –70 К, влияющим на изменение механических свойств.

Этот вывод коррелирует с данными недавней работы [1], в которой авторы исследовали адгезию и пластичность поликристаллического твердого метана в интервале температур 10–90 К. Авторы этой работы показали, что адгезия очень сильна в области температур 50–90 К, где твердый метан является „мягким и липким“. Ближе к температуре плавления твердый метан ведет себя как очень вязкая неньютоновская жидкость. Ниже 30 К твердый метан теряет свою липкость и пластичность и ведет себя подобно обычному стеклу. Авторы [1] указывают интервал 50–90 К, в котором твердый метан характеризуется как „мягкий и липкий“; тем не менее, погружая специальные зонды в твердый метан и исследуя температурную зависимость напряжения сдвига, соответствующего нарушению точки связи между твердым метаном и зондами, авторы обнаружили, что напряжение сдвига растет с температурой до $T = 60$ К, а затем довольно быстро уменьшается с приближением к температуре плавления метана (см. [1], рис. 6). Это, вероятно, указывает на изменение характера сил взаимодействия между молекулами твердого метана, связанного с переходом молекул CH_4 к практически свободному вращению при температурах выше 60 К.

Анализ экспериментальных данных различных свойств твердого метана показал, что изменение характера вращательного состояния молекул метана проявляется не только в ЯМР и в приведенных выше механических свойствах. Как показывает проведенный анализ, в области температур 60–70 К наблюдались аномалии температурной зависимости скорости звука (см. [2], рис. 8.11, а также [3], рис. 2.70) и температурной зависимости молярного объема твердого метана [10]. Однако в обзорах [2,3] эти аномалии не обсуждались.

Таким образом, в области температур $0.5T_r$ – T_r у твердого метана имеется интервал 60–70 К, в котором

весь спектр термодинамических, механических, спектральных и упругих свойств кристаллического метана претерпевает аномалии, особенно значительные в случае механических и спектральных свойств, природа которых ранее никем не исследовалась.

Поскольку в этом же температурном интервале активированы вращательные степени свободы, целесообразно рассмотреть вклад вращательных степеней свободы в теплоемкость твердого метана и сопоставить с экспериментальными данными.

4. Вращательная температура твердого метана

Положим, что вращательные степени свободы кристаллического метана могут быть охарактеризованы единственным параметром — вращательной температурой T_r , которая связана с моментом инерции элементарного возбуждения I соотношением [11]

$$T_r = \frac{\hbar^2}{2I}. \quad (1)$$

Элементарные возбуждения вращательных степеней свободы будем называть топонами (от английского top — волчок). Величина I для топона связана с моментом инерции молекулы метана и межмолекулярными потенциалами, но реальное значение этой величины зависит также и от термодинамических условий, при которых находится кристаллический метан. Как известно, характеристические значения всех элементарных возбуждений в твердых телах (например, эффективные массы электронов в полупроводниках) существенно зависят от внешних условий.

Статистическая сумма системы топонов имеет вид

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\left(\frac{T_r}{T}\right)n(n+1)}, \quad (2)$$

где T — температура, $g_n = (2n+1)^2$ — кратность вырождения n -го состояния топона с учетом того, что направление „оси вращения“ топона не фиксировано.

Ряд (2) сходится при всех значениях температуры, причем при $T < 1.5T_r$ для вычисления с точностью порядка 10^{-2} (T/T_r) достаточно сохранить до десяти членов ряда, а при $T > 1.5T_r$ ряд может быть заменен на интеграл, который вычисляется точно аналитически [11].

Отметим, что при $T > 1.5T_r$ результаты, получаемые как заменой бесконечного ряда (2) конечной суммой первых десяти слагаемых, так и заменой ряда на интеграл, практически идентичны. Таким образом, для нахождения температурной зависимости теплоемкости топонов следует найти статистическую сумму (2), сохранив достаточное число членов этого ряда, и найти теплоемкость, пользуясь стандартными формулами статистической физики. Результат вычисления теплоемкости в безразмерных переменных представлен на рис. 4.

Эта зависимость качественно совпадает с известной зависимостью теплоемкости от температуры идеального газа системы волчков [11]. Самое существенное в ней — наличие максимума теплоемкости при $T_0/T_r \cong 0.59$. Вращательная часть теплоемкости твердого тела при $T > 1.5T_r$ прекрасно описывается классической теорией, а при $T < 1.5T_r$ проявляются существенные квантовые поправки. При дальнейшем понижении температуры образца квантовые поправки полностью подавляют классическую теплоемкость. Таким образом, точка максимума теплоемкости T_0 практически является границей между квантовыми и классическими состояниями топонов в кристалле. Вероятно, впервые оценка границы T_0 между квантовыми и классическими состояниями кристалла по отношению к вращательным степеням свободы метана была сделана Ландау и Лифшицем [11]. Согласно их оценке, величина T_0 для метана составляет ~ 50 К.

Следует отметить, что температура изменения вращательного состояния молекул метана по данным Томиты [4] 60–70 К по порядку величины совпадает с оценкой [11]. Это соответствует значению вращательной температуры кристаллического метана $T_r \approx 102$ –119 К.

Существует независимый экспериментальный метод определения вращательной температуры — определение величины T_r по спектроскопическим данным как в земных условиях, так и на планетах (и спутниках планет) Солнечной системы [12–14]. Вращательная температура твердого метана, полученная на основании спектроскопических данных для Сатурна [12], заключена между 122 и 142 К. Аналогичные измерения для Юпитера [13,14] дают значения вращательной температуры в промежутке от 150 до 230 К. Различия вращательных температур метана для Сатурна и Юпитера связаны, вероятно, с различием физических условий на этих планетах.

Таким образом, твердый метан представляется как идеальный газ элементарных возбуждений, характеризу-

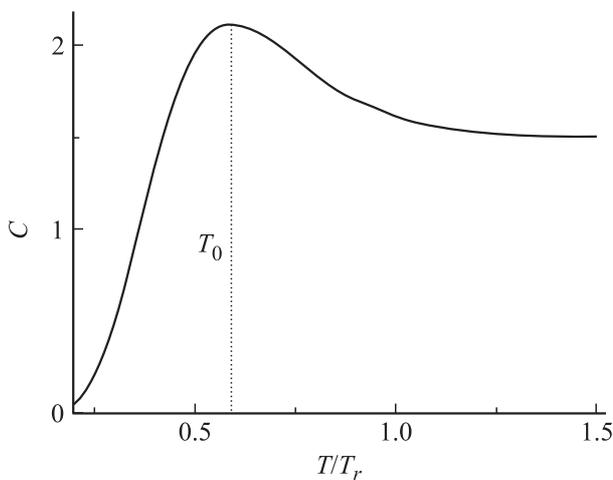


Рис. 4. Зависимость удельной теплоемкости топонов C от безразмерной температуры T/T_r . При вычислении статистической суммы (2) сохранено 100 слагаемых.

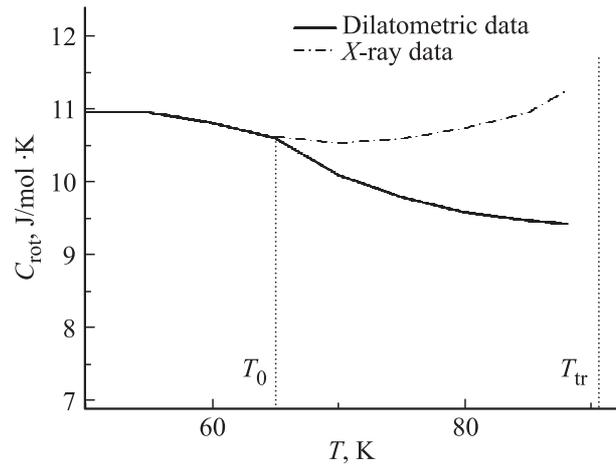


Рис. 5. Вклад вращательных степеней свободы в теплоемкость твердого метана выше 50 К.

емый единственным параметром — вращательной температурой T_r , определяемой, в частности, с помощью спектроскопических данных. Тогда совокупность различных независимых экспериментальных данных по „аномальным“ свойствам твердого метана допускает объяснение в рамках концепции топонов — коллективных возбуждений вращательных степеней свободы молекул метана.

5. Анализ вклада ротационной составляющей в теплоемкость метана

Отметим, что задача разделения вкладов в теплоемкость отдельных типов колебаний в решетке является довольно сложной. Но применительно к простейшим молекулярным кристаллам обычно используется упрощенная схема раздельного рассмотрения вкладов в теплоемкость поступательных и вращательных степеней свободы молекул. При этом для расчета колебательных вкладов в теплоемкость чаще всего используется дебаевское приближение. Разницу между теплоемкостью при постоянном объеме (C_V) и рассчитанной в дебаевском приближении принято считать вкладом в теплоемкость вращательных степеней свободы. Впервые в рамках этой концепции вклад вращательных степеней свободы в теплоемкость твердого метана был получен в работе [15]. Используя свои данные по коэффициенту объемного расширения (β) и молярному объему (V_m), а также значения скоростей продольного v_l и поперечного v_t звука, адиабатической сжимаемости χ_s [2,3] и теплоемкости при постоянном давлении C_P [2], авторы [15] рассчитали теплоемкость C_V и выделили из нее вклад вращательных степеней свободы C_{rot} . Однако в этих расчетах были использованы рентгеновские коэффициенты объемного расширения [2,15], которые при $T > 65$ К существенно меньше коэффициентов β , полученных в дилатометри-

ческих исследованиях [2], причем эта разница быстро нарастает с ростом температуры. С учетом того, что

$$C_P - C_V = \frac{\beta^2 V_m T}{\chi}, \quad (3)$$

полученные в [15] значения C_{rot} при $T > 65$ К явно завышены (рис. 5).

Как видно из рис. 5, в области температур выше 60 К температурная зависимость C_{rot} качественно согласуется с теоретической кривой рис. 4.

6. Заключение

На основании анализа обширных экспериментальных данных и теоретического рассмотрения особенностей вращательных степеней свободы твердого метана в высокотемпературной фазе предложена концепция топонов — коллективных возбуждений вращательных степеней свободы в твердом метане. Показано, что наблюдаемые во многих экспериментальных работах в области температур 60–70 К аномалии исследуемых свойств могут быть объяснены в рамках этой концепции.

Авторы приносят огромную благодарность В.Г. Манжелию и Л.П. Межову-Деглину, Э.П. Рудаевскому, Ю.А. Мамалуй за полезную дискуссию и ценные советы. Авторы признательны также Рецензенту статьи за полезные советы и замечания.

Список литературы

- [1] O. Kirichek, A.J. Church, M.G. Thomas, D. Cowdery, S.D. Higgins, M.P. Dudman, Z.A. Bowden. *Cryogenics* **52**, 325 (2012).
- [2] V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrilko, A.P. Isakina. *Handbook of Structure and thermodynamic properties of cryocrystals*. Begell House, Inc., NY–Wallingford (1999). 316 p.
- [3] A.I. Prokhvatilov. *Plasticity and elasticity of cryocrystals*. Begell House, Inc., NY–Wallingford (2001). 250 p.
- [4] K. Tomita. *Phys. Rev.* **89**, 429 (1953).
- [5] А.Ф. Андреев. *УФН* **118**, 251 (1976).
- [6] А.В. Леонтьева, Г.А. Маринин, А.Ю. Прохоров, Б.Я. Сухаревский. *ФНТ* **20**, 815 (1994).
- [7] А.В. Леонтьева, Г.А. Маринин, И.А. Оберемченко. *ФНТ* **10**, 1279 (1984).
- [8] A.I. Erenburg, A.V. Leont'eva, V.N. Varyukhin, G.A. Marinin, A.Yu. Prokhorov. *ФНТ* **37**, 539 (2011).
- [9] A.V. Leont'eva, A.Yu. Prokhorov, A.I. Erenburg. *Thesis P-46. 9th Int. Conf. on cryocrystals and quantum crystals (CC-2012)*. Ukraine, Odessa (2012). P. 106.
- [10] S.C. Greer, L. Meyer. *Z. Angew. Phys.* **27**, 198 (1969).
- [11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. Физматлит, М. (2002). С. 179–183.
- [12] J.T. Bergstralh. *Icarus* **18**, 605 (1973).
- [13] J.S. Margolis, K. Fox. *J. Atmospher. Sci.* **26**, 862 (1969).
- [14] J.S. Margolis, K. Fox. *Astrophys. J.* **157**, 935 (1969).
- [15] А.И. Прохватиллов, А.П. Исакина. *ФНТ* **9**, 419 (1983).