

УДК 539.6;534.6;539.3

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КВАНТОВО-КЛАССИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ МЕТАНЕ

А. Ю. Захаров¹, О.Е. Киричек², А. В. Леонтьева³, А. Ю. Прохоров³

¹Новгородский государственный университет

²Rutherford Appleton Laboratory, United Kingdom

³Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк

Проведен анализ экспериментальных данных механических, структурных, спектральных, термодинамических и других свойств твердого метана в интервале температур выше $0.5T_{tr}$ при равновесном давлении паров. Показано, что в большинстве работ в области температур 60 – 70 К наблюдаются аномалии исследуемых свойств или отсутствуют надежные данные в этой области температур. На основании анализа 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, что дало возможность впервые в термодинамике произвести оценку вращательной температуры для твердого метана. Предполагается, что температурная область 60–70 К является областью квантово-классического перехода в кристаллическом метане.

Ключевые слова: твердый метан, пластичность, адгезия, низкочастотное внутреннее трение, квантово-классический переход.

К началу данного столетия создалось впечатление, что твердый метан досконально изучен как теоретическими, так и экспериментальными методами. Но акцент у экспериментаторов был направлен на температурный интервал ниже $0.5T_{tr}$, где расположен фазовый переход ($T_{\alpha\beta}$ при 20.48 К) и где можно обнаружить квантовые аномалии этого криокристалла.

Однако периодически возникали разрозненные работы, указывающие, что и в области температур выше $0.5 T_{tr}$ кристаллический метан ведёт себя аномально. Это работы Томиты (ЯМР, 1953) [1], Безуглого и Миняфаева (ультразвук, 1965г) [2], Леонтьевой, Прохорова (НЧВТ, 1994г) [3], Киричека и др. (адгезия, 2012г) [4]. Однако в большинстве других исследований эти аномалии были просто пропущены [5; 6].

Данная работа посвящена указанным высокотемпературным аномалиям кристаллического метана и попыткам теоретического их объяснения.

Твёрдый метан является наиболее лёгким представителем простейших молекулярных кристаллов, образованных

тетраэдрическими молекулами типа CH_4 (симметрия $4-3m$ [7]). «Молекула метана имеет форму тетраэдра и относится к типу шарового волчка» (Ландау, [8]). В работах [5; 6] приведены наиболее подробные данные о термодинамических и структурных свойствах твердого метана.

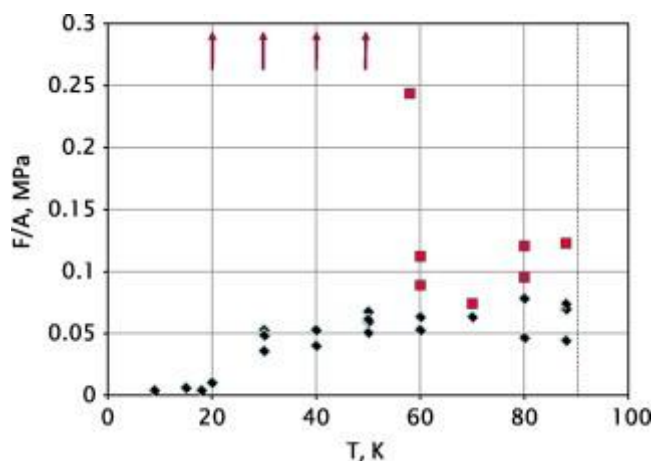
Кристаллический метан при равновесном давлении паров (тройная точка $T_{tr}=90.67$ К) претерпевает фазовое превращение при $T=20.48$ К из упорядоченной по атомам водородов (атомы углерода образуют ГЦК решетку) низкотемпературной кубической фазы (пространственная группа $Pm\bar{3}m$ или $P4-3m$) в ориентационно-разупорядоченную по атомам H_2 ГЦК фазу (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), в которой атомы водорода медленно вращаются вокруг атома углерода. При этом скорость вращения возрастает с ростом температуры.

Параметр решетки a при $T=18$ К равен 5.863Å и при $T=50$ К $a=5.920\text{Å}$. Скачок объема V при фазовом переходе $\Delta V \approx 0.1 \text{ см}^3/\text{моль}$ [5].

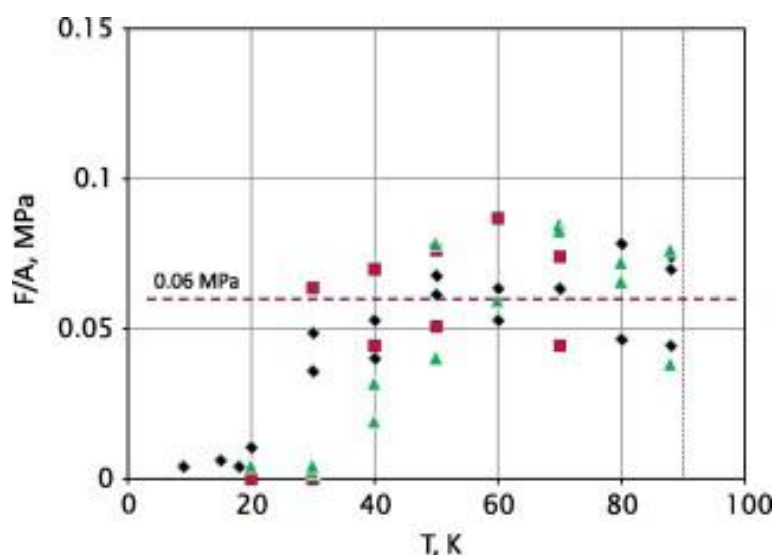
Самая интересная особенность метана – это его квантовость за счёт высокого значения параметра нулевых ротационных колебаний. Ещё в 1930-е годы метан уже называли квантовым ротатором при теоретических расчётах вращательной теплоёмкости. Как квантовый ротатор его выделял и Ландау [8] при расчётах статистических сумм для получения вращательной теплоёмкости метана. Однако во всех этих расчётах (включая Ландау [8]) рассматривался метан только в предельно разреженном газообразном состоянии:

В настоящее время установлена важность метана в практических задачах. Так, он незаменим в импульсных источниках, как лучший замедлитель холодных нейтронов. Причём в этом направлении требуется детальная информация о его термодинамических и механических свойствах, а также его особенностях во всём интервале температур, особенно там, где метан находится в твёрдом состоянии.

В работе [4] по адгезии и пластичности твёрдого метана (в интервале 10–90 К) самый важный результат был получен вблизи температуры 60 К, где температурная зависимость напряжения сдвига, соответствующего нарушению точки связи между твёрдым метаном и зондами, резко меняет свою направленность. Это следует из рис. 1 и особенно, рис. 2.



Р и с . 1. Напряжения сдвига, соответствующие точке разрыва связи между твердым метаном и алюминиевым зондом при различных температурах. Квадратики относятся к связи, установленной при 70 К, и испытанию на разрыв, проведенному при исследуемой температуре. Ромбы соответствуют экспериментам с установлением связи и испытанием на разрыв при одной и той же температуре



Р и с . 2. Температурная зависимость сдвиговых напряжений, соответствующих точке разрыва связи между твердым метаном и зондом, изготовленным из различных материалов: ромбы – алюминиевый сплав 7075; квадратики – нержавеющая сталь; треугольники – РТФЕ

Эта зависимость при $T=60$ К, как уже говорилось, резко меняет свою направленность, но, главное, эта температура не зависит от материала, на котором измерялась адгезия метана, т.е. она отражает

именно внутреннее критическое изменение механических свойств самого метана.

Этот результат удивительным образом коррелирует с результатами исследований температурных зависимостей низкочастотного внутреннего трения (НЧВТ), где вблизи той же температуры ($T \sim 60$ К) обнаружен аномально высокий пик НЧВТ [3]. Необходимо отметить, что НЧВТ – довольно тонкий метод исследований, когда на основе простейшей модели затухания колебаний системы с одной степенью свободы обнаружена такая высокая чувствительность измерений, которая позволяет, например, по реперам твёрдых газов определять их наличие в порах метеоритов и горных пород [19].

На рис 3 показан чёткий пик НЧВТ и резкое уменьшение квадрата частоты f^2 при температуре фазового перехода в метане при $T=20.48$ К. С такой же точностью по пикам низкотемпературного НЧВТ можно определить температуры тройных точек и фазовых переходов всех имеющихся в образце газов [19].

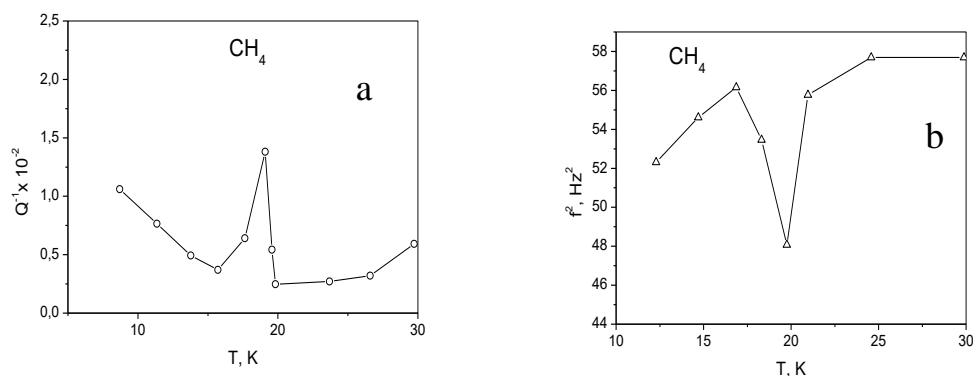


Рис. 3. Высокая чувствительность метода НЧВТ обеспечивает чёткую фиксацию реперных точек криокристаллов, например, фазового перехода в кристаллическом метане: а – температурная зависимость НЧВТ метана в интервале температур 8–30 К; б – температурная зависимость квадрата частоты крутильных колебаний метана в том же температурном интервале

На рис. 4 показаны аномалии в твёрдом метане – значительный пик НЧВТ и резкое падение f^2 при $T= 65$ К. Такое аномальное увеличение низкочастотного внутреннего трения Q^{-1} не может быть объяснено в рамках обычных классических представлений. Высота пика с вычетом фона внутреннего трения может достигать значения $Q^{-1} \sim 10^{-1}$. Необходимо отметить, что подобных по величине аномалий не наблюдалось ни в одном из исследованных ранее криокристаллов [3].

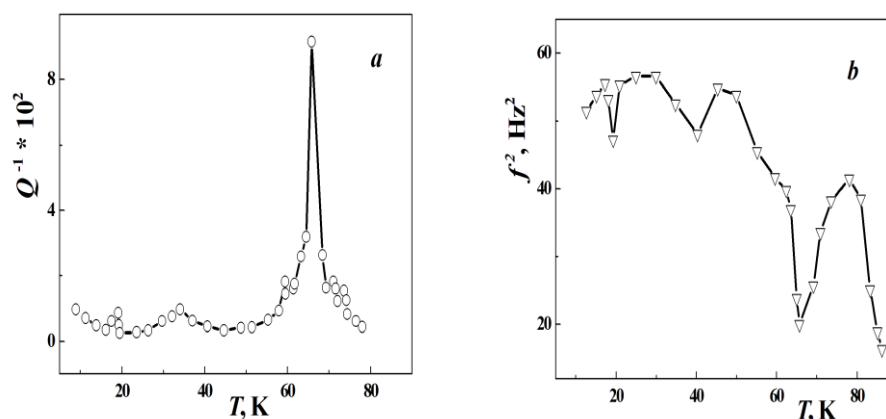
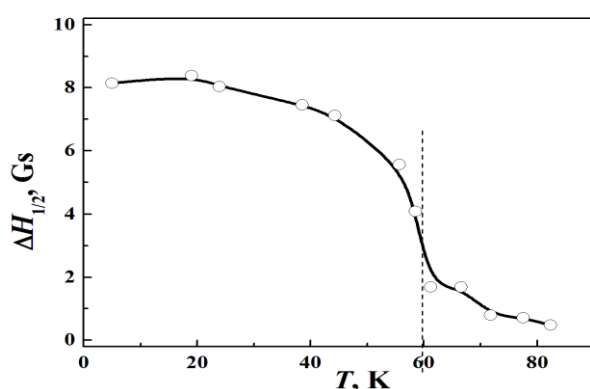


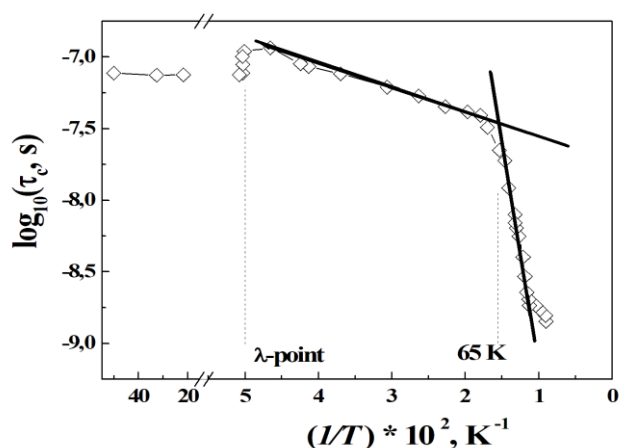
Рис. 4. Температурные зависимости НЧВТ Q^{-1} (a) и квадрата частоты крутильных колебаний f^2 (b) твердого метана [3]

На зависимости $f^2(T)$ при этой температуре наблюдается ярко выраженный минимум, что позволяет предположить значительное изменение сил межмолекулярного взаимодействия в метане (в частности, изменение модуля сдвига $G \sim f^2$) в узком интервале температур (3-5К). Возможной причиной такого эффекта в CH_4 может быть переход молекул метана от заторможенного вращения после фазового перехода (20.48 К) к более свободному вращению при температуре выше 65К, как будет показано ниже.

На изменения вращательного состояния молекул метана в высокотемпературной фазе впервые обратил внимание Томита [1], который при исследовании ЯМР спектров твердого метана обнаружил, что в области $T > 60K$ происходит резкое уменьшение полуширины линий резонансного поглощения $H_{1/2}$ (рис. 5), а также резко изменяется время спин-решеточной релаксации τ_c (рис. 6). 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.



Р и с . 5. Температурная зависимость полуширины линий резонансного поглощения $\Delta H_{1/2}$ динамического локального поля [1]



Р и с . 6. Зависимость характерного времени спин-решёточной релаксации τ_c от обратной температуры [1]

К сожалению, физики-криокристаллы почему-то не обратили внимание на работу Томита (1953г) [1], который фактически является пионером в экспериментальных доказательствах КВАНТОВОСТИ метана, подтверждённой в дальнейшем теоретическими работами Андреева и Лифшица [10; 11].

В работе Томиты [1] экспериментально показано, что в интервале температур 60 – 70 К резко изменяется вращательное состояние молекул метана. Эта идея весьма нетривиальна: трудно ожидать, что в твёрдом состоянии метана тетраэдрические молекулы вообще способны вращаться. Однако через 16 лет после работы Томиты была построена теория низкотемпературной диффузии в квантовых кристаллах [10; 11] и показано, в частности, что коэффициент диффузии за счёт квантовых

эффектов начинает увеличиваться при понижении температуры. Ранее считалось, что при понижении температуры коэффициент диффузии должен понижаться из-за нехватки кинетической энергии для преодоления активационных барьеров. Однако Андреев и Лифшиц [10; 11] показали, что при понижении температуры активационный механизм уступает место квантовому туннелированию, что приводит к увеличению коэффициента диффузии. Поэтому и появилась идея, что с понижением температуры в кристаллическом метане происходит смена режима термически активированных скачков при вращении молекул на квантовое туннелирование – КВАНТОВО-КЛАССИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД (если идти по температуре снизу вверх).

Данная концепция получила экспериментальное подтверждение в работах Леонтьевой [20], Романуши [21], Маринина [22] и Прохорова [3] при исследовании пластичности и НЧВТ твёрдого водорода (квантового кристалла, у которого энергия нулевых колебаний составляет половину от энергии связи), и твёрдого метана, обладающего наиболее высоким среди твёрдых газов ротационным квантовым параметром. Пластичность и НЧВТ этих кристаллов начинали увеличиваться по мере приближения к 0 К.

На рис. 7 показано аномальное повышение фона НЧВТ кристаллического водорода [22] по мере приближения к 0 К. На рис 8. представлено увеличение пластичности кристаллического метана при понижении температуры [21]. Для наглядности приведены данные по пластичности представителя классических криоцисталлов аргона, у которого при понижении температуры исчерпывается кинетическая энергия, поэтому НЧВТ и пластичность стремятся к нулю, т. к. квантовой поддержки у аргона нет (квантовый параметр де-Бура близок к нулю).

Аналогичное повышение фона внутреннего трения при понижении температуры наблюдается и в НЧВТ кристаллического метана (см. рис. 3,а).

На рис. 5 на примере уменьшения полуширины линий резонансного поглощения и резкого изменения времени спин решёточной релаксации впервые была установлена температура резкого изменения характера вращения молекул метана вблизи 60–65 К.

Необходимо отметить, что аномальное поведение в интервале 60–70К также было выявлено на температурных зависимостях таких свойств твёрдого метана, как скорость поперечного и продольного ультразвука [2], молярного объёма [12], теплоёмкости [13], пластичности (3) и др.

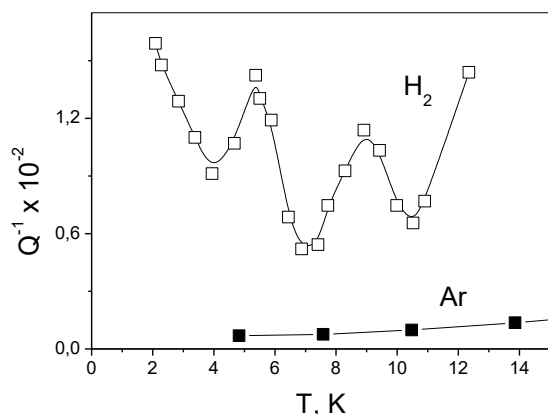


Рис.7 Зависимости НЧВТ кристаллических водорода и аргона от температуры в области температур 2–14 К

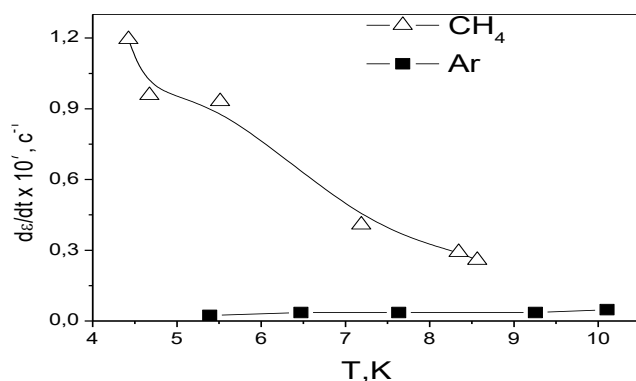


Рис.8. Температурные зависимости скорости стационарной ползучести твердых метана и аргона в интервале температур 4–10 К

В дальнейшем была сделана попытка разобраться в механизмах указанных аномалий. В связи с работой Томиты возникает необходимость анализа вращательных степеней свободы молекул в кристаллическом метане. Оценка вращательной температуры разреженного газа метана по известному моменту инерции молекулы метана даёт величину порядка 7 К. Эта оценка неприменима к кристаллическому метану из-за межмолекулярных взаимодействий, включая заторможенность вращений из-за несферичности молекул метана. Однако при понижении температуры становится возможным переход от классического активационного механизма вращений молекул к квантовому туннелированию. В работе Томиты это интерпретировалось как 20-кратное снижение активационного барьера. За счёт туннельного эффекта происходит коллективизация

вращательных степеней свободы и соответствующие квазичастицы (топоны, от английского tor – волчок) характеризуются единственным параметром – эффективным моментом инерции. При этом максимум теплоёмкости топонов должен иметь место при температуре порядка 60 К.

В работе [14] предложена теоретическая модель существования интервала температур (60 – 70 К), в котором за счёт туннельного эффекта происходит высвобождение и коллективизация вращательных степеней свободы молекул метана в твёрдой фазе. Существенно, что эффективный момент инерции элементарных возбуждений на порядок меньше, чем момент инерции свободной молекулы метана – это согласуется с измерениями вращательной температуры твёрдого метана, полученными из спектроскопических данных Юпитера и Сатурна [15–17] (см. ниже).

Будем предполагать, что вращательные степени свободы кристаллического метана могут быть охарактеризованы единственным параметром – вращательной температурой T_r , которая связана с моментом инерции элементарного возбуждения I соотношением [8]

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

Величина I 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 твёрдых телах (например, эффективные массы электронов в полупроводниках) зависят от внешних условий.

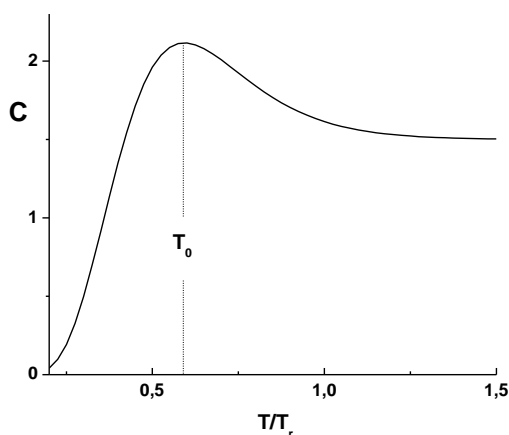
Статистическая сумма системы топонов имеет вид

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

где T – температура, $g_n = (2n+1)^2$ – кратность вырождения n -го состояния топона с учётом того, что направление «оси вращения» топона не фиксировано.

Ряд (2) сходится при всех значениях температуры, причём при $T < 1.5T_r$ для вычисления с точностью порядка 10^{-2} $\left(\frac{T}{T_r}\right)$ достаточно сохранить до 10 членов ряда, а при $T > 1.5T_r$ ряд может быть заменён на интеграл, который вычисляется точно аналитически [8].

Отметим, что при $T > 1.5T_r$ результаты, получаемые заменой бесконечного ряда (2) конечной суммой первых десяти слагаемых и заменой ряда на интеграл, практически идентичны. Таким образом, для нахождения температурной зависимости теплоёмкости топонов следует найти статистическую сумму (2), сохранив достаточное число членов этого ряда, и найти теплоёмкость, пользуясь стандартными формулами статистической физики. Результат вычисления теплоёмкости в безразмерных переменных представлен на рис. 9.



Р и с . 9. Зависимость удельной теплоёмкости топонов C от безразмерной температуры $\frac{T}{T_r}$. При вычислении статистической суммы (2) сохранено 100 слагаемых

Этот график качественно совпадает с известной зависимостью теплоёмкости от температуры идеального квантового газа системы волчков. Самое существенное в этом графике – наличие максимума теплоёмкости при $\frac{T_0}{T_r} \cong 0.59$. Как известно [11], в классическом приближении вращательная теплоёмкость системы волчков постоянна и равна $1.5R$, поэтому всякие отклонения теплоёмкости системы независимых волчков от этой константы обусловлены квантовыми эффектами. Как видно из рис. 9, вращательная часть теплоёмкости твёрдого 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 теплоёмкость. Таким образом, точка $T_0 = T_{max}$ практически является границей между квантовыми и классическими состояниями топонов в кристалле, другими словами – температурой квантово-классического перехода в кристаллическом метане.

Принимая во внимание, что температура изменения вращательного состояния молекул метана, по данным Томиты [1] 60–70 К, эти температуры можно принять как T_0 , что соответствует значениям вращательной температуры кристаллического метана $T_r \approx 102–119\text{К}$.

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. Так, вращательная температура твёрдого метана, полученная на основании спектроскопических данных для Сатурна, заключена между 122К и 142К. Аналогичные измерения для Юпитера дают значения вращательной температуры в промежутке от 150 К до 230 К [15–17].

Сопоставление данных критических температур для трех планет дано в таблице.

	T_0 , К	T_r ,К
Земля	60 – 70 [5]	102 – 119
Сатурн	72 – 84	122 – 142[17]
Юпитер	88 – 136	150 – 250 [18; 19]

Расчётные различия вращательных температур метана для Сатурна и Юпитера связаны, вероятно, с различием физических условий на этих планетах [15–17]. Но отсюда вытекает и очень важная гипотеза. Всё время ведутся споры, в каком состоянии находится метан на этих планетах. Большинство склоняется, что в газообразном, т.к. спектроскопически метан обнаружен в атмосфере этих планет. Но тогда бы не было такого различия во вращательных температурах, т.к. газ – это газ, он не связан с физическими условиями планеты, следовательно, на трёх этих планетах должен был бы иметь одинаковую вращательную температуру.

Таким образом, из таблицы вытекает, что на Юпитере и Сатурне метан находится, по-видимому, в конденсированном состоянии.

Таким образом, твёрдый метан представляется как идеальный газ элементарных возбуждений, характеризуемых единственным параметром – вращательной температурой T_r , определяемой, в частности, из спектроскопических данных. Тогда совокупность различных независимых экспериментальных данных по «аномальным» свойствам твёрдого метана допускает объяснение в рамках концепции топонов – коллективных возбуждений вращательных степеней свободы молекул метана.

Как было отмечено выше, в области анализируемых нами температур $0.5 T_{tr} - T_{tr}$ имеются данные всего трех работ [12; 13; 18]. Хотя в этих работах имеются определенные нестыковки, тем не менее для оценки вклада в общую теплоемкость вращательной составляющей возможно использование усредненных данных трех вышеуказанных работ.

Отметим, что задача разделения вкладов в теплоемкость отдельных типов колебаний в решетке представляет довольно сложную проблему. 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 теплоемкостями 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 [19]. 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) и теплоемкости при постоянном давлении (C_P), авторы работы [19] рассчитали теплоемкость C_V и выделили из нее вклад вращательных степеней свободы C_{rot} . Однако, в этих расчетах были использованы рентгеновские коэффициенты объемного расширения, которые при $T > 65K$ существенно меньше коэффициентов β , полученных в дилатометрических исследованиях, причем эта разница быстро нарастает с ростом температуры (рис.10).

Учитывая, что

$$C_P - C_V = \beta^2 V_m T / \chi$$

полученные в [19] значения C_{rot} при $T > 65K$ явно завышены.

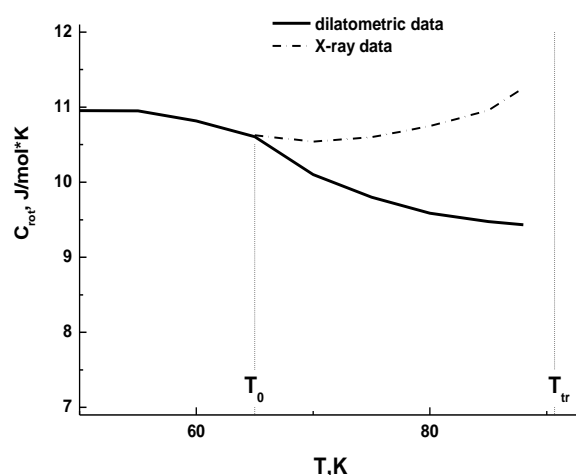


Рис. 10. Вклад вращательных степеней свободы в теплоемкость твердого метана при температурах выше 50К

Как видно из рис. 10, в области температур выше 60К температурная зависимость C_{rot} качественно согласуется с теоретической кривой рис. 9.

Итак, нами проведен анализ экспериментальных данных механических, структурных, спектральных, термодинамических и других свойств твердого метана в интервале температур выше $0.5 T_{tr}$ при равновесном давлении паров. Показано, что в большинстве работ в области температур 60 – 70 К наблюдаются аномалии исследуемых свойств или отсутствуют надежные данные в этой области температур, что, однако, не нашло отражения в ряде обзорных работ [5; 6].

На примере вращательной части теплоёмкости, на основании анализа экспериментальных данных и теоретического рассмотрения особенностей вращательных степеней свободы твёрдого метана в высокотемпературной фазе предложена концепция топонов – коллективных возбуждений вращательных степеней свободы в твёрдом метане, что дало возможность впервые в термодинамике произвести оценку вращательной температуры для твёрдого метана (до этого во всех работах по вращательной теплоёмкости метана, вплоть до Ландау, рассматривался только газ).

Возможно, что наблюдаемые во многих экспериментальных работах в области температур 60 – 70 К аномалии исследованных свойств могут быть объяснены в рамках этой концепции, но для доказательства этого нужны дополнительные исследования.

Предполагается, что температурная область 60–70 К является областью квантово-классического перехода в кристаллическом метане.

Как следует из литературных данных, начиная с 1930 г. и по 2002 г. [8] при расчётах вращательной теплоёмкости рассматривались только газы. Применительно к метану, свободные молекулы метана располагали значительными (по сравнению с одноатомными благородными газами) моментами инерции, поэтому их вращательные температуры были довольно низкими (у метана T_r всего ~ 7 К).

Нами впервые была сделана попытка оценить значение вращательной температуры для твёрдого метана $T_r \cong 102 - 119$ К ($T_0 \sim 60 - 70$ К). Кроме того, температура максимума вращательной теплоёмкости T_0 обрела важный физический смысл, как особая температура, вблизи которой вращательная теплоёмкость твёрдого метана, а возможно, и большое число физических, термодинамических, пластических и упругих свойств этого криокристалла претерпевают аномалии, обусловленные квантово-классическим переходом.

Полученная оценка вращательной температуры кристаллического метана неожиданно обрела важное значение. В сравнении с имеющимися спектроскопическими расчётами вращательной температуры твёрдого метана, находящегося на газовых планетах-гигантах Солнечной системы, она явилась индикатором состояния метана на планетах. Если бы он находился в состоянии только газа, то вращательные температуры на всех указанных планетах были бы одинаковыми.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке (А.Ю.Захаров) Министерства образования и науки РФ в рамках государственного заказа (проект №1755).

Авторы благодарят Л.П. Питаевского, С.А. Гредескула и Э.П. Фельдмана за ценные советы.

Список литературы

1. Tomita R. // Phys. Rev. 1953. V. 89. P. 429.
2. Безуглый П.А., Бурма Н.Г., Миняфаев Р.Х. // Физика твердого тела. 1966. Т. 8. С. 744.
3. Леонтьева А.В., Маринин Г.А., Прохоров А.Ю., Сухаревский Б.Я. // Физика низких температур. 1994. Т.20. С. 815.
4. Kirichek O., Church A.J., Thomas M.G., Cowdery D., Higgins S.D., Dudman M.P., and Bowden Z.A. // Cryogenics. 2012. V. 52. P. 325.
5. Manzhelii V.G., Prokhvatilov A.I., Gavrillo V.G., and Isakina A.P. Structure and thermodynamic properties of cryocrystals: Handbook. 1998, Begell House, Ink., New York, Wallingfort, U.K.
6. Prokhvatilov A.I. Plasticity and elasticity of cryocrystals: Handbook. 2001, Begell House, Ink., New York, Wallingfort, U.K.

7. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Физматлит. 2002. с.179-183.
9. Niederer J. M. G. The Infrared Spectrum of Methane. ETN, Zürich, 2011.
10. Андреев А.Ф., Лифшиц И.М.// ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 2057.
11. Андреев А.Ф. // УФН. 1976. Т. 118. С. 251.
12. Greer S.C., Meyer L.// Z. Angew. Phys. 1969. V. 27. №3. P.198-199.
13. Colwell J.H., Gill E.K., Morrison J.A. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 3144.
14. Захаров А.Ю., Леонтьева А.В., Прохоров А.Ю., Эренбург А.И. // Физика твердого тела. 2014. Т.56. С. 1446.
15. Bergstrahl J.T.// Icarus. 1973. V. 18. P. 605.
16. Margolis J.S. , Fox K. // J. Atmospheric Sciences. 1969 V. 26. P. 862.
17. Margolis J.S., Fox K. // The Astrophysical J. 1969. V. 157. P. 935.
18. Прохвятилов А.И., Исакина А.П. //Физика низких температур. Т. 9. С. 419.
19. Erenburg A.I., Zakharov A.Yu., Leont'eva A.V., Prokhorov A.Yu. // Cryogenics. 2016. V.78. P. 51.
20. Леонтьева А.В., Крупский И.Н. и др.// Письма в ЖЭТФ. Т. 24. С. 297.
21. Леонтьева А.В., Романуша В.А., Прохоров А.Ю. // Физика низких температур. 1988. Т. 12. С. 545.
22. Леонтьева А.В., Маринин Г.А. и др.// Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. С. 255.

HIGH-TEMPERATURE QUANTUM-CLASSICAL TRANSITION IN CRYSTALLINE METHANE

A.Yu. Zakharov¹, O. Kirichek², A.V. Leont'eva³, A.Yu. Prokhorov³

¹Novgorod State University, Russia, Velikiy Novgorod

²Rutherford Appleton Laboratory, United Kingdom

³Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk

An analysis of experimental data for mechanical, structural, spectral, thermodynamic and other properties of solid methane has been conducted in temperature interval $0.5 T_{tr} - T_{tr}$ under equilibrium vapor pressure. It has been shown that most papers contain anomalies of the studied parameters at temperatures 60-70 K, or lack of reliable data at these temperatures. On the basis of experimental data analysis and theoretical approach to peculiarities of rotational degrees of freedom of methane molecules for high-temperature phase, a concept of topons (collective excitations of degrees of freedom in solid methane is proposed. firstly This allows us to evaluate the rotational temperature for solid methane. We suppose that temperature range 60-70 K represent a range of quantum-classical transition in solid methane.

Keywords: *Solid methane, plasticity, adhesion, low frequency internal friction, quantum-classical transition.*

Об авторах:

ЗАХАРОВ Анатолий Юльевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и экспериментальной физики Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого, e-mail: a.yu.zakharov@gmail.com

КИРИЧЕК Олег Евгеньевич – доктор физико-математических наук, ведущий специалист, *Rutherford Appleton Laboratory, United Kingdom*, e-mail: oleg.kirichek@stfc.ac.uk

ЛЕОНТЬЕВА Антонина Владимировна – доктор физико-математических наук, профессор, Донецкий Физико-технический институт им. А.А. Галкина, e-mail: tonya.leont@gmail.com

ПРОХОРОВ Андрей Юрьевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Донецкий Физико-технический институт им. А.А. Галкина, e-mail: vesta-news@yandex.ru