

УДК 539.3;539.5

РОЛЬ КВАНТОВЫХ РОТАЦИЙ В ПЛАСТИЧНОСТИ И УПРУГОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАНА

А. Ю. Захаров¹, А. В. Леонтьева², А. Ю. Прохоров²

¹ Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

² Донецкий физико-технический институт, г. Донецк

На основании сравнения ряда физических характеристик твердых метана и аргона проанализировано влияние квантовых флуктуаций на неупругие свойства твердого метана, выражающееся в ряде аномалий как при низких, так и при высоких (выше $0.5 T_{пл}$) температурах.

Ключевые слова: скорость ползучести, пластичность, низкочастотное внутреннее трение, квантовые эффекты.

В работе Томиты [1] приведены свидетельства в пользу вращения молекул метана в кристаллическом состоянии при температурах порядка 60 К. В работах [2; 3] показано, что появление максимума на температурной зависимости теплоёмкости твёрдого метана может быть связано с проявлением квантовых эффектов в коллективных вращательных степенях свободы молекул метана. Однако и целый ряд других свойств твёрдого метана (кинетические, спектральные, пластические и упругие) вблизи 60 К проявляет аномалии. Особенно наглядно эти аномалии проявляются при сравнении пластических и упругих свойств кристаллического метана и «эталонного» криокристалла – аргона.

Термодинамические свойства метана и аргона приведены в таблице.

Крио-кристалл	Тип решетки	$T_{эф}$, К	Параметр решетки, Å	$T_{пл}$, К	$E_{св}$, кал/моль	Форма молекул	λ_{ir}	λ_{rot}
Аргон	ГЦК	---	5.3	83.75	1850	Шар	0.185	---
Метан	ГЦК	20.48	5.9	90.67	2237	тетраэдр	0.239	0.627

Здесь введены обозначения: $\lambda_{ir} = 2\pi\hbar / r_0 \sqrt{m\varepsilon_\phi}$ (r_0 и ε_ϕ – параметры потенциала Леннарда–Джонса) – трансляционный квантовый параметр де Бура, характеризующий влияние нулевых решёточных колебаний на свойства твёрдых тел, $\lambda_{rot} = 2\pi\hbar / \sqrt{IU_0}$ (I – момент инерции молекулы, U_0 – потенциальный барьер) – ротационный квантовый параметр. Как следует из таблицы,

кристаллический аргон (с центральным характером взаимодействия) и метан (тетраэдрический криокристалл) имеют сходные термодинамические параметры, а также близкие значения колебательных квантовых параметров де Бура. Однако метан отличается от аргона существенным ротационным квантовым параметром, благодаря которому CH_4 причислен к группе квантовых криокристаллов [4] (гелий, водород, метан).

Отличие метана от аргона по квантовости прежде всего было отмечено при исследованиях низкотемпературной ползучести (деформации при постоянной нагрузке) этих криокристаллов [5; 6].

На рис. 1 представлена кривая температурной зависимости скорости ползучести метана, где по мере понижения температуры ниже 9К ползучесть начинает резко увеличиваться [5] вопреки здравому смыслу, поскольку тепловые флуктуации полностью исчезают и остаются лишь нулевые ротационные колебания [4].

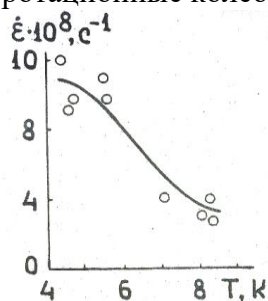


Рис. 1. Аномальное увеличение скорости стационарной ползучести $\dot{\epsilon}(T)$ кристаллического метана при $T < 9\text{K}$ [5]

Отличительной особенностью низкотемпературной ползучести аргона является нулевая скорость ползучести при всех напряжениях (рис. 2) вплоть до разрушения образца. Рост напряжения только увеличивает начальную деформацию (рис. 2).

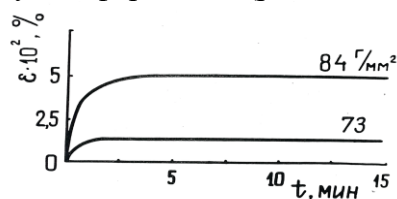
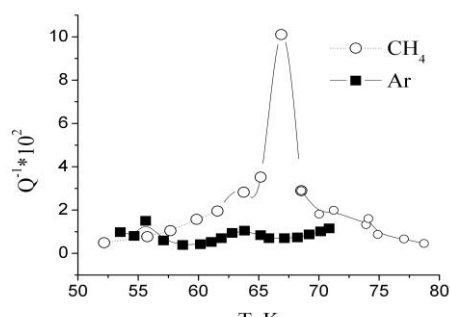


Рис. 2. Кривые ползучести кристаллического аргона при $T < 20\text{K}$

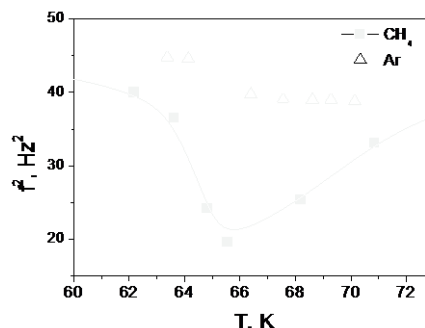
Эти же различия между классическим аргоном и квантовым метаном ещё ярче проявляются на пластических и упругих свойствах двух этих криокристаллов в области температур выше $0.5 T_{\text{пл}}$.

На рис. 3,4 показаны результаты исследований температурной зависимости НЧВТ (Q^{-1}) и квадрата частоты крутильных колебаний $f^2 \sim$

G (G – модуль сдвига) твёрдого метана и аргона в интервале 50–80 К $((0.55–0.90)T_{пл})$ [7].



Р и с .3. Температурная зависимость НЧВТ



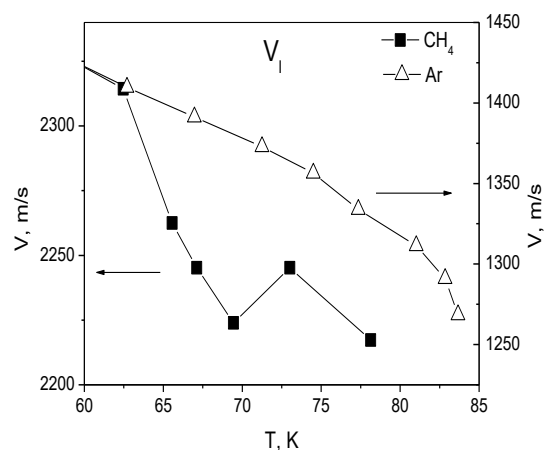
Р и с .4. Температурная зависимость квадрата частоты крутильных колебаний

Как видно из рис. 3, основной особенностью спектра НЧВТ метана является пик при $T=65$ К. Высота пика с вычетом фона ВТ составляет $Q^{-1} = 1 \cdot 10^{-1}$. Кроме того, на температурной зависимости f^2 наблюдается резко выраженный минимум, что позволяет предположить значительное изменение модуля сдвига, т. е. упругости твердого метана ($f^2 \sim G$), а также характера вращения молекул метана, рассмотренных в модели [2; 3]. Эти аномалии могут быть обусловлены тем, что при $T=65$ К происходит переход молекул от заторможенного вращения при $T < 65$ К к более свободному при $T > 65$ К. Этот переход оказывает более сильное влияние на неупругие свойства метана, чем ориентационный фазовый переход при $T_{ф.п.}=20.48$ К.

Для кристаллического аргона (нижняя кривая на рис. 3) характерно отсутствие каких-либо аномалий в НЧВТ в области температур выше $0.5 T_{пл}$ [8]. Подобной метану аномалии на зависимости $f^2(T)$ в аргоне также не наблюдается.

На рис. 5 представлена температурная зависимость продольного ультразвука аргона и метана в области высоких температур [9; 10].

В окрестности 68 К у метана имеется (подобно f^2 на рис.4) резкий минимум, полностью отсутствующий на температурной зависимости для кристаллического аргона [8]. Описанное выше аномальное поведение НЧВТ и ультразвука метана хорошо согласуется и с данными по спин-решёточной релаксации данного кристалла методом ЯМР спектроскопии [1], которые показали, что характеристики спин-решёточной релаксации и полуширина линий резонансного



Р и с . 5. Температурная зависимость скорости ультразвука

молекул метана, во всех перечисленных свойствах [2; 3].

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

поглощения в твёрдом метане приближается к соответствующим значениям для жидкого состояния только при температурах выше 60К.

Таким образом, на примере пластичности, НЧВТ и ультразвука кристаллического метана показана роль квантовых эффектов, связанных с коллективными вращательными степенями свободы

Список литературы

1. Tomita K. // Phys. Rev. 1953. V. 89. P. 429.
2. Захаров А.Ю., Леонтьева А.В., Прохоров А.Ю., Эренбург А.И. // ФТТ 2014. Т. 56. вып.7. С. 1446.
3. Leont'eva A.V., Prokhorov A.Y., Zakharov A.Y., Erenburg A.I. // J. of Exper. Phys. 2014. V. 2014, Art.ID. 127050.
4. Криокристаллы. / под ред. Б.И. Веркина, А.Ф. Прихотько/ Киев., Наук. думка, 1983. 528 с.
5. Леонтьева А.В., Романуша В.А., Прохоров А.Ю. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5, С. 305.
6. Леонтьева А.В., Фельдман Э.П., Романуша В.А. // ФТТ, 1982. Т. 24. № 4. С. 1193.
7. Леонтьева А.В., Маринин Г.А., Прохоров А.Ю. // Журнал физ. химии. 1994. Т. 68. № 6. С. 975.
8. Леонтьева А.В., Маринин Г.А., Оберемченко И.А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 8. С. 2301.
9. Moeller H.R., Skuire C.F. // Phys. Rev. 1966. V. 151. № 2. 689.
10. Stahl Frieda A., Robert P. Wolf and Michael B. Simmonds. // Phys. Lett. 1968. V. 27A. P. 482.

**ROLE OF QUANTUM ROTATIONS IN PLASTICITY
AND ELASTICITY OF SOLID METHANE**

A.Yu.Zakharov¹, A.V.Leont'eva², A.Yu.Prokhorov²

¹Novgorod State University, Russia, Velikiy Novgorod

²Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk

Influence of quantum fluctuations on non-elastic properties of solid methane, that is displaying in anomalies both at low temperatures and high (above 0.5 Tm) ones, has been analyzed on the base of comparison of number of methane parameters with corresponding parameters of solid argon.

Keywords: *creep velocity, plasticity, low frequency internal friction, quantum effects.*

Об авторах:

ЗАХАРОВ Анатолий Юрьевич – доктор физ.-мат. наук, профессор, Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, e-mail: a.yu.zakharov@gmail.com

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

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