

УДК 539.3; 534.6

## ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАНА

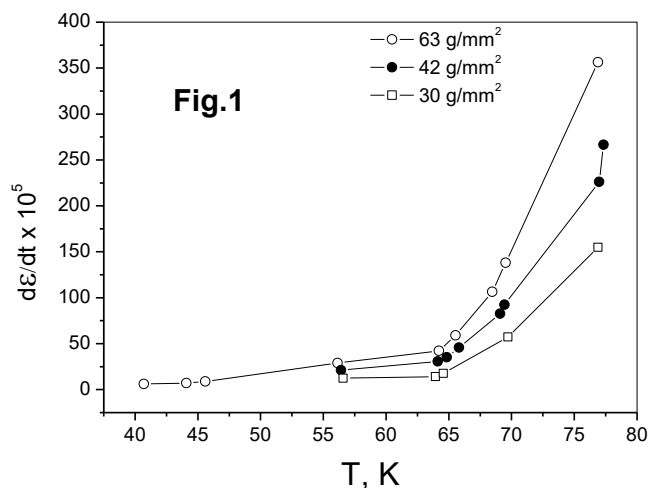
А.Ю.Прохоров, А.В.Леонтьева, Г.А.Маринин

Донецкий физико-технический институт, г. Донецк

Исследованы аномалии скорости ползучести и низкочастотного внутреннего трения в кристаллическом метане при температурах 60-70 К. Показана их связь с резким изменением характера вращения молекул метана при этой температуре, что подтверждается данными ЯМР.

**Ключевые слова:** пластичность, низкочастотное внутреннее трение, вращение молекул метана.

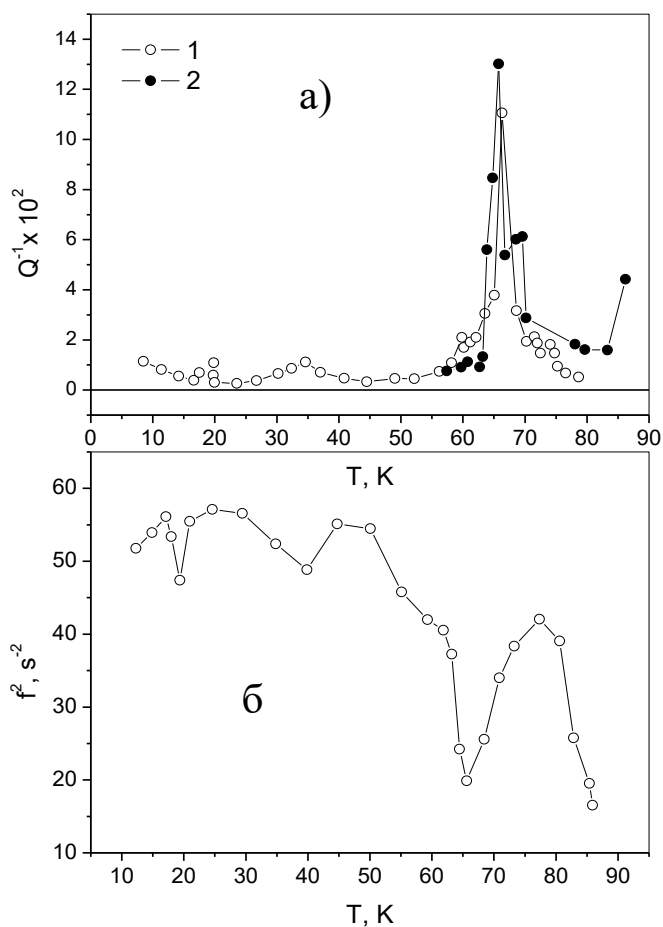
В работах [1; 2] отмечалось, что в случае твёрдого метана недостаточно хорошо исследована высокотемпературная область. Показано, что во многих обзорных работах, например [3; 4], полностью проигнорированы повторяющиеся аномалии в упругих, спектральных, термодинамических, а также в механических свойствах кристаллического метана вблизи  $T=65$  К. В [1; 2] подробно описаны данные аномалии, однако что касается механических свойств, таких, как ползучесть и низкочастотное внутреннее трение (НЧВТ)  $\text{CH}_4$ , то на них необходимо остановиться подробнее.



Р и с . 1. Скорость установившейся ползучести кристаллического метана

На рис.1 представлена температурная зависимость скорости установившейся ползучести  $d\epsilon/dt$  (растяжение при постоянно действующей нагрузке) кристаллического метана [5] при различных напряжениях в интервале 40–80 К. Хорошо видно различие хода этой зависимости ниже и выше той критической температуры 65К, которая широко обсуждалась в [1; 2]. Так, при напряжении  $\sigma=63 \text{ Гс/мм}^2$  значение производной  $d\epsilon/dt$  изменяется при переходе через указанную выше  $T=65 \text{ К}$  в 20 раз!

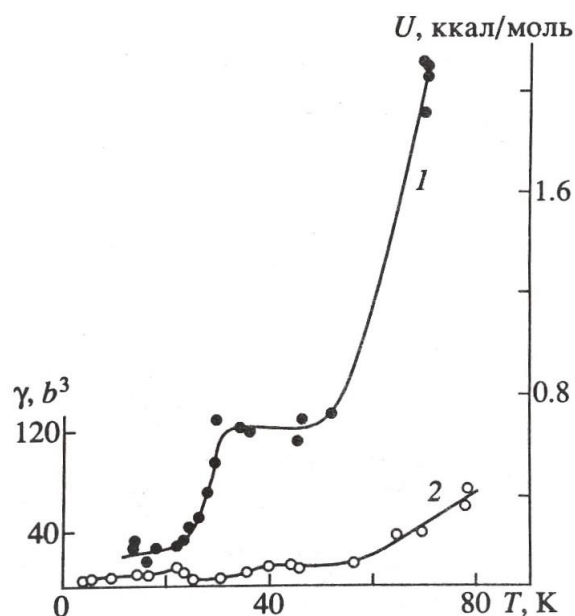
Результаты исследований температурной зависимости НЧВТ  $Q^{-1}$  твёрдого метана [5] ( $0.55-0.90T_{пл}$ ) и квадрата частоты крутильных колебаний  $f^2 \sim G$  показаны на рис. 2, а) и б).



Р и с . 2. Температурные зависимости: а – низкочастотного внутреннего трения  $Q^{-1}$  (1 – режим охлаждения, 2 – режим нагрева); б – квадрата частоты крутильных колебаний  $f^2$  [5]

Видно, что при  $T > 0.5 T_{пл}$ , основной особенностью спектра внутреннего трения  $CH_4$  является пик НЧВТ при  $T=65 K$  [5]. Высота пика  $CH_4$  с вычетом фона внутреннего трения составляет  $Q^{-1} = 1 \cdot 10^{-1}$ . Такое anomальное увеличение не может быть объяснено в рамках обычных классических представлений. Подобных по величине пиков не наблюдалось ни в одном из исследованных ранее кристаллов. Второй особенностью  $CH_4$  вблизи 65 K является anomальное уменьшение более чем в 3 раза квадрата частоты  $f^2 \sim G$  [5], что свидетельствует об уменьшении сил взаимодействия молекул  $CH_4$  в решётке. Отметим, что для классического кристалла аргона подобные anomалии не наблюдались [6].

Таким образом, обнаруженные нами вблизи 65 K anomалии внутреннего трения и ползучести метана, а также их сравнение с таковыми при  $T_{\alpha\beta}=20.48K$  убедительно свидетельствуют о том, что переход от квантового вращения ротатора  $CH_4$  к классическому в интервале 50–70K является более существенным с точки зрения неупругих свойств процессом, чем фазовый переход  $\alpha - \beta$ .



Р и с . 3. Температурные зависимости энергии активации ползучести  $U(1)$  и активационного объема  $\gamma$  (2) кристаллического метана

На рис.3 представлена температурная зависимость энергии активации ( $U$ ) и активационного объема  $\gamma$ , построенные по данным ползучести метана. Видно, что при 25–30 K имеет место резкое повышение значений энергии активации от 200 до 700 кал/моль, а

начиная с 50К кривая взлетает вверх до 65К, где значение энергии активации ползучести близко к энергии связи.

Таким образом, аномалии скорости пластичности (рис.1), значительный пик НЧВТ и ярко выраженный минимум  $f^2$  для  $\text{CH}_4$  при 65 К (рис. 2), а также характерные изгибы активационных параметров ползучести метана ( $U$ ) (рис. 3) позволяют предположить значительное изменение характера вращения тетраэдрических молекул метана, рассмотренных в модели [1; 2], что хорошо согласуется с данными по спин-решёточной релаксации метана методом ЯМР-спектроскопии [7], которые показали, что характеристики спин-решёточной релаксации и полуширина линий резонансного поглощения в твёрдом метане приближаются к соответствующим значениям для жидкого состояния только при температурах выше 60К. Следовательно, особая температурная область вблизи 65К, обнаруженная в термодинамических, спектральных, упругих и др. свойствах кристаллического метана, является также аномальной областью и в пластичности метана.

#### Список литературы

1. Захаров А.Ю., Леонтьева А.В., Прохоров А.Ю., Эренбург А.И. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. вып. 7. С. 1446–1450.
2. Leont'eva A.V., Prokhorov A.Yu., Zakharov A.Yu., Erenburg A.I. // arXiv:1404.5145v2, 2014. 16 pages.
3. Manzhelii V.G., Prokhvatilov A.I., Gavrilko V.G., Isakina A.P., Structure and thermodynamic properties of cryocrystals. (Handbook). 1998, Begel House, Ink., New York, Wallingfort, U.K.
4. Prokhvatilov A.I., Plasticity and elasticity of cryocrystals. (Handbook). 2001, Begel House, Ink., New York, Wallingfort, U.K.
5. Леонтьева А.В., Маринин Г.А., Прохоров А.Ю. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. №6. С. 975–978.
6. Леонтьева А.В., Маринин Г.А., Оберемченко И.А. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 8. С. 2301–2306.
7. Tomita K. // Phys. Rev. 1953. V. 89. P. 429.

#### PECULIARITIES OF HIGH-TEMPERATURE PLASTICITY OF CRYSTALLINE METHANE

**A.Yu. Prokhorov, A.V. Leont'eva, G.A. Marinin**

Donetsk Physics & Engineering Institute < Donetsk, DNR

The anomalies of plasticity and low-frequency internal friction in crystalline methane at temperatures 60–70 K have been investigated. Correlation of these

anomalies with sudden change of character of molecular rotation in methane in this temperature interval is supported by NMR results.

**Keywords:** *plasticity, low frequency internal friction, rotation of methane molecules.*

*Об авторах:*

ПРОХОРОВ Андрей Юрьевич – кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Донецкий физико-технический институт, e-mail: [vesta-news@yandex.ru](mailto:vesta-news@yandex.ru)

ЛЕОНТЬЕВА Антонина Владимировна – доктор физ.-мат. наук, профессор, Донецкий физико-технический институт, e-mail: [tonya.leont@gmail.com](mailto:tonya.leont@gmail.com)

**МАРИНИН** Георгий Антонович – кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Донецкий физико-технический институт.