

## НИЗКО- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ МЕТАНЕ

А.В.Леонтьева, А.Ю.Прохоров\*, Ю.А.Дмитриев\*\*

## LOW- AND HIGH-TEMPERATURE TRANSITIONS IN CRYSTALLINE METHANE

A.V.Leontieva, A.Yu.Prokhorov\*, Yu.A.Dmitriev\*\*

Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина, [tonya.leont@gmail.com](mailto:tonya.leont@gmail.com)\*Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, [vesta-news@yandex.ru](mailto:vesta-news@yandex.ru)\*\*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, [dmitrievyurij@gmail.com](mailto:dmitrievyurij@gmail.com)

Рассмотрены три фазовых перехода в твердом метане: низкотемпературный (под давлением), ориентационный фазовый и высокотемпературный квантово-классический. Показано, что последний из них по степени влияния на различные характеристики твердого метана превышает фазовый переход II рода, хотя и не является фазовым переходом. Температурная зависимость теплоемкости твердого метана по литературным данным носит фрагментарный характер и имеет пропуск как раз в области высокотемпературного перехода.

**Ключевые слова:** кристаллический метан, фазовые переходы, вращение молекул метана

**Для цитирования:** Леонтьева А.В., Прохоров А.Ю., Дмитриев Ю.А. Низко- и высокотемпературный переходы в кристаллическом метане // Вестник НовГУ. Сер.: Технические науки. 2021. №4(125). С.38-42. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).38-42](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).38-42)

In the present paper, three phase transitions in solid methane are considered: low-temperature (under pressure), orientational phase, and high-temperature quantum-classical. It is demonstrated that the last of them has a stronger influence on physical parameters of solid methane in comparison with second-order phase transition although is not a phase transition. According to literature sources, the temperature dependence of thermal capacity of solid methane is irregular and has data lacune in the temperature range of high-temperature transition.

**Keywords:** crystalline methane, phase transitions, rotation of methane molecules

**For citation:** Leontieva A.V., Prokhorov A.Yu., Dmitriev Yu.A. Low- and high-temperature transitions in crystalline methane // Vestnik NovSU. Issue: Engineering Sciences. 2021. №4(125). P.38-42. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).38-42](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).38-42)

Твёрдый метан является наиболее лёгким представителем простейших молекулярных кристаллов (углеводородов), образованных тетраэдрическими молекулами типа  $\text{CX}_4$  (симметрия  $4-3m$ ). Молекула метана имеет тетраэдрическую форму (с атомом углерода в центре и атомами водорода в вершинах) и потому относится к типу шарового волчка. Наиболее подробные данные о термодинамических и структурных свойствах твердого метана приведены в работах [1,2].

### 1. Низкотемпературный $\alpha$ - $\beta$ переход в кристаллическом метане

*Авторы открытия:* Clusius K. Über die spezifische Wärme einiger kondensierter Gase zwischen  $10^\circ$  abs. und ihrem Tripelpunkt // Zeitschrift für physikalische Chemie. 1929. Vol.3B(1). P.41-79.

Clusius K., Perlick A. Die Unstetigkeit im thermischen und kalorischen Verhalten des Methans bei  $20,4^\circ$  abs. als Phasenumwandlung 2. Ordnung // Zeitschrift für physikalische Chemie. 1934. Vol.B24. P.313.

Кристаллический метан при равновесном давлении паров (тройная точка  $T_{tr} = 90,67$  К) претерпевает фазовое превращение при  $T = 20,48$  К, когда из упорядоченной по атомам водорода (атомы углерода образуют ГЦК-решетку) низкотемпературной кубической фазы (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$  или  $P4-3m$ ) он переходит в ориентационно-разупорядоченную по

атомам водорода ГЦК-фазу (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ), в которой атомы водорода вращаются вокруг атома углерода. Этот фазовый переход в метане при  $T_{\alpha-\beta} = 20,48$  К подробно рассмотрен в работах [3,4]. В работе [3] представлен график этого перехода (рис.1), где после пика при  $20,48$  К при повышении температуры вплоть до температуры плавления наблюдается плавная линия без каких-либо аномалий линии температурной зависимости теплоемкости.

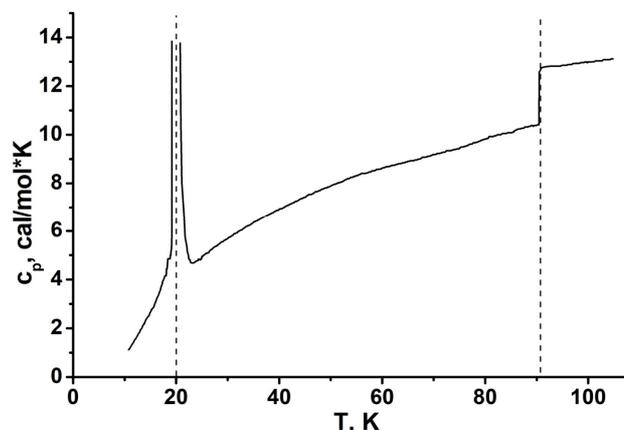


Рис.1. Температурная зависимость теплоемкости твёрдого метана по работам [3,4] во всём температурном интервале (вплоть до температуры плавления) с фазовым переходом при  $20,48$  К

Аномалия в твёрдом метане вблизи 20,48 К наблюдалась на всех физических, термодинамических и пр. свойствах этого кристалла [5], причём была полная уверенность, что этим влиянием указанного фазового перехода на динамику молекул метана дело и ограничивается.

Необходимо отметить, что в литературе имеет место и второй низкотемпературный фазовый переход в твёрдом метане, но только при высоких давлениях. Этот второй температурный максимум для теплоёмкости рассматривали О.Н.Трапезникова и Г.А.Милютин [6] для  $\text{CH}_4$  под давлением. Таким образом, отмечались два фазовых перехода. Температуры обоих переходов линейно зависели от давления. Однако второй переход не наблюдался при температуре ниже 18 К, исчезая при давлении около 1000 атм. Соответствующая линейная зависимость, аппроксимированная в область нулевого давления, давала температуру максимума теплоёмкости, равную 10 К. Дальнейшие исследования других авторов, также обнаруживших второй фазовый переход для  $\text{CH}_4$ , добавили значительный объём информации, но, к сожалению, противоречивой [7,8].

Температура второго фазового перехода, приведенная в этих работах, зависит от давления. Самое низкое значение этой температуры — около 9 К. А при более низких давлениях второй максимум (второй фазовый переход) уже не наблюдается. Имеет место лишь первый переход при 20,48 К.

По нашему мнению, основной недостаток исследований фазовых переходов кристаллического метана под давлением состоит в абсолютном незнании основной особенности твёрдого метана — коллективном вращении молекул именно в твёрдом состоянии (см. ниже)

## 2. Высокотемпературный квантово-классический переход в кристаллическом метане

Авторы открытия: *А.Ю.Захаров, А.В.Леонтьева, А.Ю.Прохоров, Б.Я.Сухаревский, О.И.Киричек, К.Томида.*

В 1994 г. произошла сенсация. При исследованиях температурной зависимости низкочастотного внутреннего трения (НЧВТ) в кристаллическом метане вблизи 65 К нами наблюдался (рис.2, 3) пик НЧВТ, более чем в 10 раз превышающий пик при  $\alpha$ - $\beta$  переходе [9]. Похожий эффект мы получили и при исследованиях ползучести твёрдого метана [9], когда вблизи 65 К скорость ползучести метана резко увеличилась в 20 раз (рис.4)!

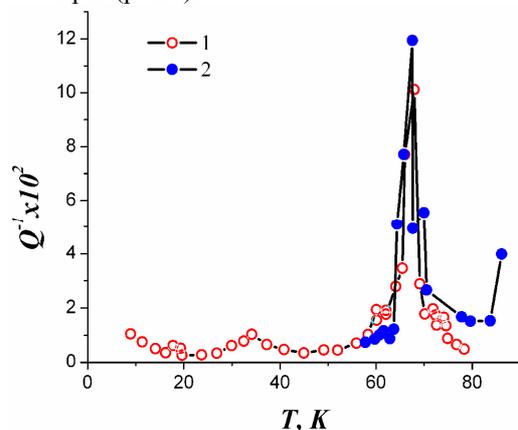


Рис.2. Температурная зависимость НЧВТ метана в интервале температур 8-90 К: 1 — нагрев, 2 — охлаждение

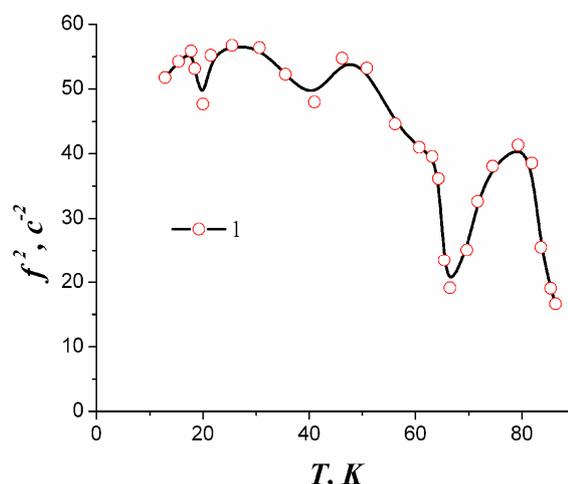


Рис.3. Температурная зависимость квадрата частоты крутильных колебаний  $f^2 \sim G$ , 1 — охлаждение

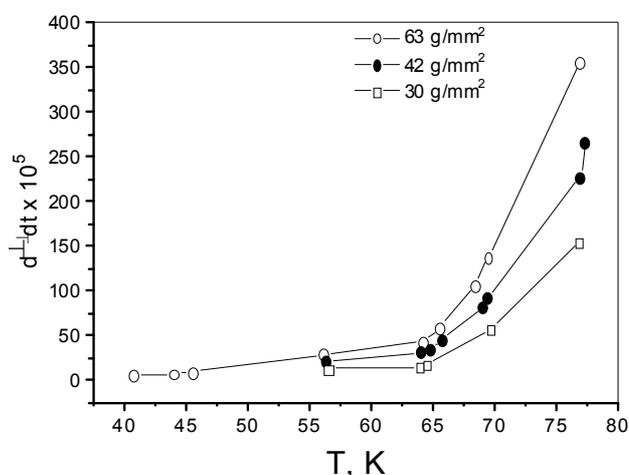


Рис.4. Температурная зависимость скоростей ползучести кристаллического  $\text{CH}_4$  при температурах 40-77 К при различных нагрузках [9]

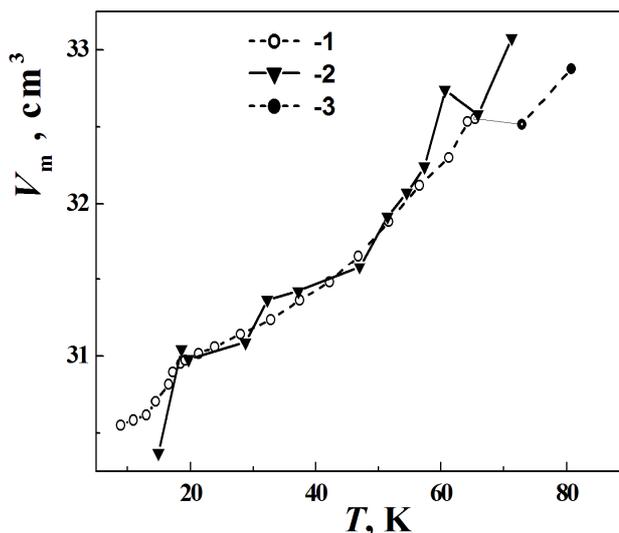


Рис.5. Температурная зависимость молярного объема метана по данным разных авторов [1,2]

И далее, при нашем анализе работ других авторов [1,10] неожиданно было выявлено, что и на их графиках в интервале 60-65 К также имеют место яв-

ные аномалии, нарушающие монотонный ход температурных зависимостей различных свойств, например скорости продольного и поперечного ультразвука, термического расширения, молярного объёма (рис.5) и др. [1,2]. Например, в справочнике [1] обнаружено 6 пропущенных авторами аномалий различных свойств метана вблизи 65 К! Более того, обнаруженные нами высокотемпературные аномалии убедительно свидетельствуют о том, что данный переход является более существенным с точки зрения физических свойств твёрдого метана, чем переход при 20,48 К.

Только благодаря работе К.Томиты [11], исследовавшем ЯМР твёрдого метана, стала понятна «загадочная температура  $T_0 = 65$  К», вплоть до которой чётко наблюдалось вращение молекул метана в твёрдом состоянии, т.е. они не заморожены, как этого можно было бы ожидать, а выше температуры фазового перехода 20,48 К совершают коллективное заторможенное вращение.

При превышении этой температуры выше 65 К метан переходил в новое состояние, которое твёрдым уже не назовёшь. В работе О.Киричека [12] (2012 г.) по исследованию адгезии твёрдого метана показано, что при  $T$  выше 65 К твёрдый метан переходит в «липкое» состояние.

Гипотеза о вращении молекул метана в твёрдом состоянии принадлежит ещё Полингу (1937 г.) [13], показавшему, что в  $\text{CH}_4$  с повышением температуры происходит трансформация колебательных степеней свободы молекул во вращательные степени свободы.

В работе [14] сделано предположение, что в твёрдом метане из-за межмолекулярного взаимодействия вместо независимого вращения отдельных молекул, характерного для газовой фазы, необходимо рассматривать коллективные возбуждения вращательных степеней свободы молекул. Молекула метана имеет тетраэдрическую форму с атомом углерода в центре и атомами водорода в вершинах и потому относится к типу шарового волчка.

Поэтому нами была введена новая квазичастица ТОПОН (коллективное возбуждение вращательных степеней свободы в твёрдом метане). Характерной температурой, начиная с которой проявляется квантовая природа вращательных степеней свободы молекул, как это принято считать, является вращательная температура  $T_{rot}$ , связанная с моментом инерции  $I$  шарового волчка соотношением [1]

$$T_{rot} = \frac{\hbar^2}{2kI},$$

$k$  — постоянная Больцмана.

ЭПР-исследования молекул метана в матрице радикала показали [15], что увеличение момента инерции радикала связано с корреляцией ориентационного движения радикала и молекул метана. Другими словами, наблюдается ближний ориентационный порядок вблизи радикала при температурах как ниже, так и выше температур ориентационных фазовых переходов в матрицах.

В связи с изложенным необходимо проанализировать вращательную теплоёмкость твёрдого метана (рис.6).

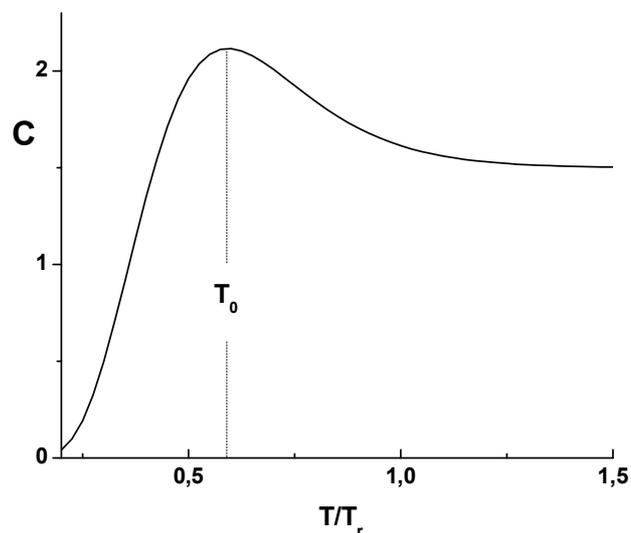


Рис.6. Зависимость удельной теплоёмкости топонов  $C$  от безразмерной температуры  $T/T_r$ . При вычислении статистической суммы сохранено 100 слагаемых [14, 16]

Наличие максимума на графике теплоёмкости свидетельствует о квантовости объекта. В классических случаях такой график характеризуется монотонной зависимостью без максимума и последующего плавного спада. На рис.6 точка  $T_0 = T_{max}$  практически является границей между квантовым и классическим состоянием топонов в кристалле, другими словами — температурой квантово-классического перехода.

В наших работах [14, 16] была выдвинута гипотеза о том, что при достаточно низких температурах в твёрдом метане вращение молекул оказывается возможным за счет туннельного эффекта и происходит коллективизация вращательных степеней свободы молекул метана.

В связи с вышеизложенным, необходимо вернуться к работе Колвелла [5] подтверждающего открытие  $\alpha$ - $\beta$  перехода Клузиусом [3,4]. На рис.7 представлен график Колвелла, но на линии температурной зависимости теплоёмкости твёрдого метана у него существенные «прогалины», особенно начиная с 60 К, где практически на всех свойствах твёрдого метана нами обнаружены аномальные «всплески», объяснённые выше существованием квантово-классического перехода при 60-65 К.

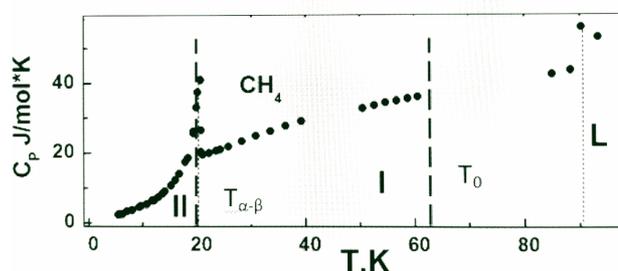


Рис.7. Зависимость теплоёмкости твёрдого метана от температуры в интервале 10-90 К по данным Колвелла [5] с обозначением реперных температур  $T_{\alpha-\beta}$  (по Клузиусу) и 65 К — по нашим данным

Итак, нами впервые показано, что при 60-65 К происходит переход от квантового состояния твёрдого

метана к состоянию, близкому к классическому выше 65 К, что и обуславливает аномальные всплески практически на всех температурных зависимостях физических свойств метана. У Колвелла как раз вблизи 60 К начинается пропуск данных на графике температурной зависимости теплоёмкости, где, по нашим данным, как раз и происходит этот переход (см. рис.6).

Действительно, на рис.7 хорошо видны значительные пропуски температурного хода теплоёмкости, особенно при температурах выше 60 К. Последний разрыв данных имеет важное значение. Вероятно, вблизи этих температур (квантово-классического перехода) авторы [5] обнаружили нарушения монотонного хода зависимости  $C(T)$  и, за отсутствием достаточных объяснений, просто опустили часть точек. Колвелл объяснил это тем, что его задача была сравнить данные по теплоёмкости вблизи фазового перехода с результатами других авторов, и поэтому значения теплоёмкости выше температуры 30 К для него не представляют интереса [5].

Необходимо отметить, что метан — единственная многоатомная молекула, во вращении которой могут проявляться квантовые эффекты при высоких температурах.

### 3. Выводы

1. В статье проводится сравнение переходов низкотемпературного фазового и высокотемпературного квантово-классического в твёрдом метане.

Упомянуется также об исследованиях низкотемпературных фазовых переходов под давлением. Но в этих работах у различных авторов, похоже, имеются значительные противоречия.

2. Установлено, что высокотемпературный квантово-классический переход много существеннее проявляется на температурных зависимостях различных свойств твёрдого метана, чем фазовый  $\alpha$ - $\beta$ -переход.

3. В статье показано отсутствие обоснованности «плавного хода» линии температурной зависимости теплоёмкости твёрдого метана у Клузиуса выше температуры фазового  $\alpha$ - $\beta$ -перехода. Кстати, на температурной зависимости теплоёмкости у Колвелла (рис.7) вторая наибольшая «прогалина» начинается как раз с 60 К, что близко к началу квантово-классического перехода согласно данным наших работ и работ многих других авторов, исследовавших различные свойства метана [2,10], а также по данным ЯМР-исследований К.Томиты [11].

4. Итак, в наших работах (в общей сложности 25 статей) впервые установлено существование квантово-классического высокотемпературного перехода в кристаллическом метане при  $T = 60$ -65 К.

Авторы глубоко благодарны проф. А.Ю.Захарову за теоретический вклад в работу, В.Г.Гаврилко за ценные советы и Н.З.Ремез за помощь в работе.

1. Manzhelii V.G., Prokhvatilov A.I., Gavrilko V.G., Isakina A.P. Structure and thermodynamic properties of cryocrystals: Handbook. N.Y.-Wallingford (UK): Begell house inc., 1999. 316 p.

2. Mangeli V.G., Freiman Yu.A. Physics of Cryocrystals. N.Y.: American Institute of Physics, 1997. 691 p.
3. Clusius K., Popp L., Frank A. Über Umwandlungen des Festen Monound Tetradeuteromethans. Die Entropieverhältnisse des Monodeuteromethans CH<sub>3</sub>D und des Deuteriumhydrids HD // Physica. 1937. Vol.4. №10. P.1105-1116.
4. Clusius K., Popp L. Die Molwärmen, Schmelz- und Umwandlungswärmen der kondensierten Gase CH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>D // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1940. Vol. B46. №1. P.63-81.
5. Colwell J.H., Gill E.K., Morrison J.A. Thermodynamic properties of CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub>. Interpretation of the properties of the solids // Journal of Chemical Physics. 1963. Vol.39. №3. P.635-653. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1734303>
6. Trapeznikowa O.N., Miljutin G.A. Specific heat of methane under pressure // Nature. 1939. Vol. 144. P. 632. DOI: <https://doi.org/10.1038/144632b0>
7. Colwell J.H., Gill E.K., Morrison J.A. Second transition in solid CH<sub>4</sub> // Journal of Chemical Physics. 1962. Vol.36(8). P.2223-2224. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1732855>
8. Roshenshein J.S., Whitney W.M. Phase Diagram of Solid Methane // Low Temperature Physics LT9 / Eds. J.G.Daunt et al. Boston: Springer. 1965. P.1114-1117.
9. Леонтьева А.В., Маринин Г.А., Прохоров А.Ю., Сухаревский Б.Я. Аномалии низкочастотного внутреннего трения в кристаллическом метане // Физика низких температур. 1994. Т.20. №8. С.815-820.
10. Leont'eva A.V., Prokhorov A.Y., Zakharov A.Y., Erenburg A.I. Effect of molecular rotational degrees of freedom on mechanical and thermodynamic properties of solid methane at temperatures above 50 K // Journal of Experimental Physics. 2014. Article ID: 127050. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/127050>
11. Tomita K. States of solid methane as inferred from nuclear magnetic resonance // Physical Review. 1953. Vol.89. №2. P.429-439. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.89.429>
12. Kirichek O.I., Church A.J., Thomas M.G. et al. Adhesion, plasticity and other properties of solid methane // Cryogenics. 2012. Vol.52. №7-9. P.325-330.
13. Pauling L. The rotational motion of molecules in crystals // Physical Review. 1930. Vol.36(3). P.430-443. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.430>
14. Захаров А.Ю., Леонтьева А.В., Прохоров А.Ю., Эренбург А.И. Аномальные свойства, проявляемые кристаллическим метаном в интервале 60-70 К // Физика твердого тела. 2014. Т.56. №7. С.1446-1450.
15. Prokhorov A.Y., Leont'eva A.V., Dmitriev Yu.A. The rotation of methane molecules in the crystalline state above and below the temperature of phase  $\alpha$ - $\beta$  transition // Journal of Physics, Conf. Series. 2019. Vol.1352. Article ID: 01204. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1352/1/012041>
16. Zakharov A.Yu., Leont'eva A.V., Prokhorov A.Yu., Erenburg A.I. High-temperature quantum-classical transition in solid methane // Journal of Low Temperature Physics. 2017. Vol.187. №1-2. P.140-147. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10909-016-1705-7>

### References

1. Manzhelii V.G., Prokhvatilov A.I., Gavrilko V.G., Isakina A.P. Structure and thermodynamic properties of cryocrystals. Handbook: Begell house inc., New York – Wallingford (UK), 1999, 316 p.
2. Mangeli V.G., Freiman Yu.A. Physics of Cryocrystals: American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1997, 691 p.
3. Clusius K., Popp L., Frank A. Über Umwandlungen des Festen Monound Tetradeuteromethans. Die Entropieverhältnisse des Monodeuteromethans CH<sub>3</sub>D und des Deuteriumhydrids HD. Physica, 1937, vol. 4, no. 10, pp. 1105-1116.
4. Clusius K., Popp L. Die Molwärmen, Schmelz- und Umwandlungswärmen der kondensierten Gase CH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>D. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1940, vol. B46, no. 1, pp. 63-81.
5. Colwell J.H., Gill E.K., Morrison J.A. Thermodynamic Properties of CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub>. Interpretation of the Properties of the Solids. Journal of Chemical Physics, 1963, vol. 39, pp. 635-653. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1734303>
6. Trapeznikowa O.N., Miljutin G.A. Specific heat of methane under pressure. Nature, 1939, vol. 144, 632 P. doi: <https://doi.org/10.1038/144632b0>

7. Colwell J.H., Gill E.K., Morrison J.A. Second transition in solid CH<sub>4</sub>. *Journal of Chemical Physics*, 1962, vol. 36(8), pp. 2223-2224. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1732855>
8. Rosenshein J.S., Whitney W.M. Phase Diagram of Solid Methane. *Low Temperature Physics LT9*. Eds. J.G.Daunt et al. Boston: Springer, 1965, pp. 1114-1117.
9. Leontyeva A.V., Marinin G.A., Prokhorov A.Yu., Sukharevskii B.Ya. [Anomalii nizkochastotnogo vnutrennego treniya v kristallicheskom metane] Anomalies of low-frequency internal friction in crystalline methane. *Fizika nizkikh temperatur – Low temperature physics*, 1994, vol. 20, no. 8, pp. 815–820.
10. Leontyeva A.V., Prokhorov A.Y., Zakharov A. Y., Erenburg A. I. Effect of Molecular Rotational Degrees of Freedom on Mechanical and Thermodynamic Properties of Solid Methane at Temperatures above 50 K. *Journal of Experimental Physics*, 2014, art. ID 127050, 6 p. doi: <https://doi.org/10.1155/2014/127050>
11. Tomita K. States of solid methane as inferred from nuclear magnetic resonance. *Physical Review*, 1953, vol. 89, no. 2, pp. 429-439. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.89.429>
12. Kirichek O.I., Church A.J., Thomas M.G., Cowdery D., Higgins S.D., Dudman M.P., Bowden Z.A. Adhesion, plasticity and other properties of solid methane. *Cryogenics*, 2012, vol. 52, no. 7–9, pp. 325–330.
13. Pauling L. The rotational motion of molecules in crystals. *Physical Review*, 1930, vol. 36(3), pp. 430-443. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.430>
14. Zakharov A.Yu., Leontyeva A.V., Prokhorov A.Yu., Erenburg A.I. Anomalnie svoistva proyavlyayemie kristallicheskim metanom v intervale 60-70K [Anomalous properties of crystalline methane in the range 60-70K]. *Fizika tverdogo tela – Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, no.7, pp. 1446-1450.
15. Prokhorov A.Y., Leontyeva A.V., Dmitriev Yu.A. The rotation of methane molecules in the crystalline state above and below the temperature of phase  $\alpha$ - $\beta$  transition. *Journal of Physics, Conf. Series*, 2019, vol. 1352, art. ID 01204. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1352/1/012041>
16. Zakharov A.Yu., Leontyeva A.V., Prokhorov A.Yu., Erenburg A.I. High-temperature quantum-classical transition in solid methane. *Journal of Low Temperature Physics*, 2017, vol. 187, no. 1–2, pp. 140–147. doi: <https://doi.org/10.1007/s10909-016-1705-7>