

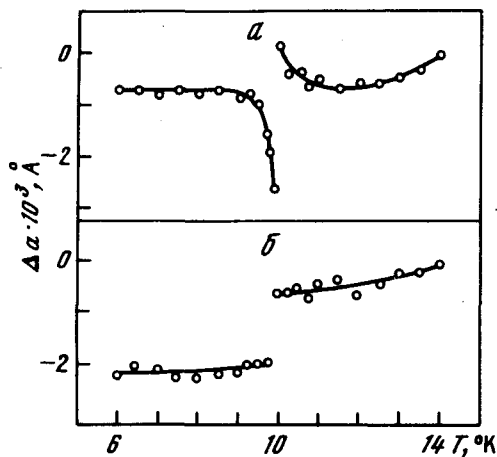
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ВТОРОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТВЕРДОМ CH_4 .

И. Н. Крупский, А. И. Прохвятилов, В. М. Гасан

Проведены прецизионные рентгеновские исследования температурной зависимости решеточного параметра метана в интервале 6–14°К. При $T = 9,9 \pm 0,2^\circ\text{K}$ обнаружен скачок объема около 0,15%.

Проблема второго фазового перехода в твердом CH_4 , возникла со времени первых исследований теплоемкости метанов [1–5], обнаруживших, что в области $T > 10^\circ\text{K}$ обычный метан в отличие от полностью и частично дейтерированных ($\text{CH}_n\text{D}_{n-4}$, $n = 0, 1, 2, 3$) имеет лишь один полиморфный переход с $T_c = 20,4^\circ\text{K}$. Последующие калориметрические измерения [6, 7] позволили установить наличие второго фазового перехода в CH_4 при давлениях выше 200 атм с линейно растущей при увеличении давления T_c . Сообщение [8] об обнаружении при 8°К фазового перехода в метане при равновесном давлении паров было поставлено под сомнение в работе [9], в которой показано, что наблюдаемая в районе 8°К тепловая аномалия могла быть обусловлена конверсией между тремя спиновыми модификациями метана: орто- пара- и мета- (см. также [10, 11]). Хотя наблюдение двойного лучепреломления [12] вновь дало основание говорить о наличии в твердом метане второго перехода, вопрос о его реальном существовании в настоящее время все еще остается открытым. В сложившейся ситуации только прямые структурные исследования позволили бы однозначно ответить на этот вопрос. С этой целью нами проведены прецизионные рентгеновские измерения температурной зависимости решеточного параметра поликристаллических образцов CH_4 в интервале 6–14°К. Измерения осуществлены на дифрактометре УРС-50 ИМ. Исследовались образцы толщиной 0,1–0,2 мм, сконденсированные из газовой фазы на охлажденную до 6°К медную подложку и отожженные в течение часа при $T = 30^\circ\text{K}$. Высокая точность измерений была дос-

тигнута благодаря наличию на дифрактограммах наряду с линиями CH_4 отражений от медной подложки, что позволило проследить за температурным изменением решеточного параметра CH_4 относительно практически не меняющегося с температурой параметра меди. Поскольку при всех температурах на фото- и дифрактограммах для CH_4 , как и в [13, 14], были обнаружены только отражения ГЦК решетки, мы ограничились исследованием температурного поведения относительно углового положения двух достаточно близких линий — (311) CH_4 и (200) Cu . Результаты измерений для образца, содержащего 0,01–0,02% O_2 ¹⁾, представлены на рис. а. Хорошо видно, что при температуре $9,9 \pm 0,2^\circ\text{K}$ имеет место скачок объема около 0,15%. Температура обнаруженного фазового перехода в пределах погрешности определения совпадает со



значением 10°K , полученным экстраполяцией из области высоких давлений зависимости $T_c(P)$ из [6]. Практически идентичные кривые были получены в нескольких экспериментах, как при нагреве, так и при охлаждении образца. Отсутствие изменения параметра при трехчасовых выдержках, выполненных для ряда точек кривой свидетельствовало о наличии равновесного для каждой температуры состава спиновых модификаций. По нашим наблюдениям этого времени было достаточно для установления равновесной концентрации модификаций в начальной точке 6°K . По аналогии с CD_4 [15, 16] и данными [12] можно предположить, что фазовый переход в метане связан с полным ориентационным упорядочением молекул, что должно приводить к малой экспериментально ненаблюдаемой тетрагональности решетки. Указанное состояние, однако, существует в узкой области температур и в результате быстрого роста с понижением температуры концентрации метамодификации ($S = 2$), по-видимому, переходит в исходное, либо полностью разупорядоченное состояние. Возможность последнего перехода ранее обсуждалась в [17, 18]. Связанное с ростом концентрации метамодификации увеличение решеточного параметра [19] в наших экспериментах наблюдалось примерно с 12°K , что согласуется с данными исследова-

¹⁾ По данным [10, 11] скорость конверсии в метане весьма чувствительна к наличию примеси O_2 .

ний по рассеянию нейтронов [20], обнаружившими, что этому значению T соответствует минимальное содержание метамодификации. Влияние конверсии на поведение решеточного параметра в исследованном нами интервале температур довольно четко проявляется при сравнении полученной кривой с зависимостью для образцов, содержащих несколько тысячных % O_2 (рис. б). При характерных для этих концентраций O_2 малых скоростях конверсии на зависимости $\Delta\sigma(T)$ отсутствуют типичные для равновесных образцов участки с отрицательным коэффициентом расширения.

Авторы искренне благодарны В.Г.Манжелию за обсуждение полученных в работе результатов.

Физико-технический институт
низких температур
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
17 апреля 1973 г.

Литература

- [1] K.Clusius. Z. Phys. Chem., B3, 41, 1929.
- [2] E.Bartholome, G.Drikos, A.Eucken. Z. Phys. Chem., B39, 371, 1938.
- [3] K.Clusius, L.Popp, A.Frank. Physica, 4, 1105, 1937.
- [4] A.Frank, K.Clusius. Z. Phys. Chem., B36, 291, 1937.
- [5] K.Clusius. L.Popp. Z. Phys. Chem., B46, 63, 1940.
- [6] O.N.Тrapeznikova, G.A.Miljutin. Nature, 144, 632, 1939.
- [7] J.S.Rosenshein, W.M.Whitney. Proceed. LT-9, N.Y., 1114, 1965.
- [8] J.H.Colwell, E.K.Gill, J.A.Morrison. J.Chem. Phys., 36, 2223, 1962;
39, 635, 1963.
- [9] H.P.Hopkins, P.L.Donoho, K.S.Pitzer. J. Chem. Phys., 47, 864, 1967.
- [10] K.P.Wong, I.D.Noble, M.Bloom, S.Alexander. J. Mag. Reson., 1, 55, 1969.
- [11] P.Van Hecke, P.Grobet, L.van Gerven. J. Mag. Reson., 7, 117, 1972.
- [12] E.A.Ballik, D.J.Gannon, J.A.Morrison. J. Chem. Phys., 57, 1793, 1972.
- [13] S.C.Greer, L.Meyer. Z. angew. Phys., 27, 198, 1969.
- [14] J.Herczeg, R.E.Stoner. J. Chem. Phys., 54, 2284, 1971.
- [15] H.M.James, T.A.Keenan, J. Chem. Phys., 31, 12, 1959.
- [16] Д.Н.Большуткин, В.М.Гасан, А.И.Прохватилов, А.И.Эренбург. ЖСХ, 12, 336, 1971.
- [17] Y.Kataoka, T. Yamamoto. Progr. Theor. Phys. Suppl. Extra Number 436, 1968.
- [18] S.Alexander, M.Lerner. Naor. Can. J. Phys., 50, 1568, 1972.
- [19] T.Yamamoto, Y.Kataoka. Prog. Theor. Phys. Suppl., 46, 383, 1970.
- [20] N.T. Johnston, M.F.Collins. J. Chem. Phys., 57, 5007, 1972.