

Шинбаева А.К.,  
Дробышев А.С., Рамос М.,  
Соколов Д.Ю.

**Коэффициенты преломления,  
плотность и поляризуемость  
криовакуумных конденсатов  
метана**

Предлагается обсуждение экспериментальной установки, методики измерения и предварительные результаты исследования зависимости свойств криовакуумных конденсатов метана и от условий их конденсации. Основные параметры экспериментального комплекса характеризуются следующими показателями: температура поверхности конденсации в интервале от  $T=12$  К до  $T=200$  К; давление в вакуумной камере от  $10^{-8}$  Торр до 1000 Торр; толщина криоконденсированных пленок от 0,5 мкм до 100 мкм. Измерения коэффициентов преломления, толщины и плотности криоконденсатов осуществлялись с помощью двухлучевого лазерного интерферометра на длине волны излучения 630 нм. ИК-спектры полученных образцов измерялись с помощью модернизированного спектрометра ИКС-29 в интервале частот от  $400\text{ см}^{-1}$  до  $4200\text{ см}^{-1}$ .

Полученные данные по зависимости коэффициентов преломления метана от температуры конденсации позволяют сделать вывод о том, что в окрестностях  $\alpha - \beta$ -перехода при  $T=20,4$  К данная зависимость испытывает скачкообразный разрыв.

**Ключевые слова:** плотность, коэффициенты преломления, метан.

Shinbayeva A.K.,  
Drobyshev A.S., Ramos M.,  
Sokolov D.Yu.

**Refraction of coefficient, density  
and polarizability cryovacuum  
condensate of methane**

It is proposed to discuss the experimental setup, measurements of methods and preliminary results of the research dependence of the properties of condensates cryovacuum methane and conditions of condensation. The main parameters of the experimental complex characterized by the following parameters: temperature of the condensation surface in the range of  $T = 12$  K and  $T = 200$  K; the pressure in the vacuum chamber of  $10^{-8}$  Torr to 1000 Torr; film thickness of cryocondensate from 0.5 microns to 100 microns. Measurements of refractive coefficient, the thickness and density cryocondensates carried out using a two-beam laser interferometer at a wavelength of 630 nm. IR spectrums of these samples were measured by X-upgraded spectrometer 29 in the frequency range  $400\text{ cm}^{-1}$  to  $4200\text{ cm}^{-1}$ .

The data obtained on the dependence of the refractive coefficients of the methane condensing temperature leads to the conclusion that in the vicinity of  $\alpha$ - $\beta$ -transition at  $T = 20.4$  K this dependency undergoes abrupt discontinuity.

**Key words:** density, refractive indices, methane.

Шинбаева А.К.,  
Дробышев А.С., Рамос М.,  
Соколов Д.Ю.

**Криовакуумдық метан  
кондесаттарының сыну  
көрсеткіштері, тығыздығы  
және оның поляризациялануы**

Эксперименттік қондырғының, өлшеу әдістемесінің және криовакуумды метан кондесаттарының қасиеттерінің олардың конденсациялау жағдайына тәуелділігін зерттеудің алдын ала нәтижелері ұсынылады. Эксперименттік кешеннің негізгі параметрлері келесі көрсеткіштермен сипатталады: бетті конденсациялау температурасы  $T=12$  К-нен  $T=200$  К интервалында; вакуумды камерадағы қысым  $10^{-8}$  Торр-дан 1000 Торр-ге дейін; криоконденсацияланған үлдірлердің қалыңдығы 0,5 мкм-ден 100 мкм аралығында. Сыну коэффициентін криокондесаттардың қалыңдығын және тығыздығын өлшеулер 630 нм сәулелену толқын ұзындығында екісәулелі лазерлік интерферометрдің көмегімен жүзеге асырылған.

Алынған үлгілердің ИҚ-спектрлері  $\text{см}^{-1}$  мен  $4200\text{ см}^{-1}$  арылығындағы жиіліктер интервалында жетілдірілген ИКС-29 спектрометрінің көмегімен өлшенді. Метанның сыну коэффициентінің конденсация температурасына тәуелділігі  $T=20,4$  К температурада  $\alpha$ - $\beta$ -ауысу маңайында бұл тәуелділікте секірмелі үзіліс болатындығы туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

**Түйін сөздер:** тығыздық, сыну көрсеткіштері, метан.

<sup>1</sup>НИИ экспериментальной и теоретической физики, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы

<sup>2</sup>Department of Condensed Matter Physics of the Universidad Autonoma de Madrid, Spain

\*E-mail: shinbayeva\_a@hotmail.com

---

## **КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРЕЛОМЛЕНИЯ, ПЛОТНОСТЬ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ КРИО ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ МЕТАНА**

### **Введение**

Особенности свойств криовакуумных конденсатов метана – структурные, оптические, теплофизические, механические, во многом обусловлены спин-ядерными релаксационными процессами и их влиянием на вращательную и трансляционную подсистемы кристаллической решетки метана. Существует большое число работ, посвященных теоретическим разработкам и экспериментальным исследованиям этого вещества, и которые учитывают квантовую природу наблюдаемых эффектов [1-5]. Экспериментальное изучение этих процессов проводилось как напрямую, с использованием структурных методов [6, 7] и метода ядерно-магнитного резонанса [8-10], так и опосредовано, исследуя влияние конверсионных процессов на макроскопические характеристики твердого метана. Наиболее отчетливо это сказывается на колебательных спектрах метана в диапазоне трансляционных и либрационных колебаний [11, 12], а также на теплофизических свойствах метана, таких как теплоемкость [13, 14], теплопроводность [15], плотность [16-18].

В настоящей статье представлены результаты исследования влияния температуры криоконденсации метана на величину коэффициентов преломления, плотности и поляризуемости образующихся тонких пленок. В отличие от достаточно большого числа исследований этих параметров для равновесных образцов твердого метана [11, 21-23], нами предлагаются к рассмотрению результаты, полученные непосредственно в ходе криоконденсации образцов, находящихся в связи с этим в существенно неравновесном состоянии.

Измерения проведены в интервале температур от 14 К до 32 К, который включает в себя температуру  $\alpha$ - $\beta$  перехода при  $T=20,4$  К. Основная идея проведения этих исследований заключалась в следующем. Переход из ориентационно разупорядоченной  $\alpha$ -фазы в частично упорядоченную  $\beta$ -фазу и обратно меняет характер взаимодействия излучения с молекулами метана в части изменения вклада вращательной подсистемы в этот процесс [19, 20]. Это должно отразиться на величине коэффициента преломления, а его зависимость от температуры должна

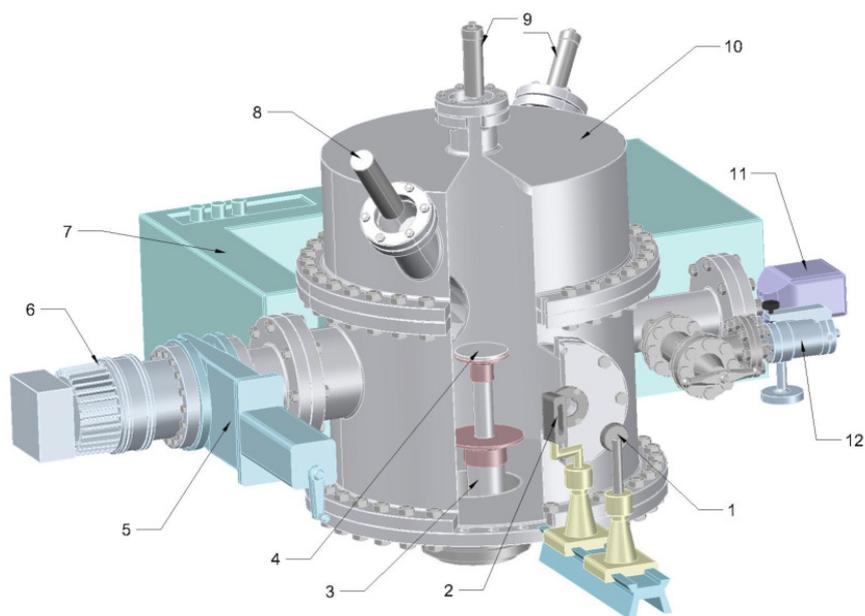
также претерпевать разрыв в окрестностях температуры превращения. Кроме того, мы также держим во внимании тот факт, что такое важное явление, как спин-ядерная конверсия, механизмы внутри-и межмолекулярного обмена в твердой фазе метана также остаются еще до конца непонятыми [19, 20], таким образом исследования оптических и теплофизических свойств твердого метана в неравновесных состояниях могут способствовать этому пониманию.

### Эксперимент и методика измерений

В данной работе мы использовали газообразный метан производства компании ИНСАН TECHNOGAZ с чистотой 99,99%. Указанные исследования проводились на установке, ранее нами достаточно подробно описанной. Однако в последнее время был проведен ряд мероприятий по ее совершенствованию, так что представляется целесообразным кратко описать как установку, так и методику измерений (рисунок 1). Основным узлом установки является вакуумная камера диаметром и высотой 450 мм. Откачка камеры до предельного вакуума  $P=10^{-8}$  Тор осуществлялась турбомолекулярным насосом *Turbo-V-301*. Измерение давления проводилось с помощью преобразователя

FRG-700 с контроллером AGC-100. В центре камеры расположена подложка диаметром 60 мм, установленная на верхнем фланце микрокриогенной машины *Gifford-McMahon*. Максимально достижимое значение температуры охлаждения подложки составляло  $T=12$  К. Измерение температуры конденсации осуществлялись кремниевым датчиком TS 670-1.4 с использованием термоконтроллера M335/20. Напуск газа осуществлялся с помощью натекателя из калиброванного объема (на рисунке не показан), что позволяло определить массу газа, конденсированного на подложку. Измерения скорости роста и толщины пленки проводилось двухлучевым лазерным интерферометром (длина волны 630 нм) с использованием фотоэлектронного умножителя P25a-SS-0-100. Колебательные спектры образовавшейся пленки измерялись с помощью ИК-спектрометра ИКС-29 в интервале частот  $400\text{ см}^{-1} - 4200\text{ см}^{-1}$ .

Порядок проведения экспериментов был следующим. Вакуумная камера откачивалась до давления  $P=10^{-8}$  Тор после чего включалась микрокриогенная машина и подложка охлаждалась до температуры конденсации  $T_c=14$  К. Далее камера перекрывалась и с помощью системы натекания в вакуумную камеру осуществлялся напуск метана.

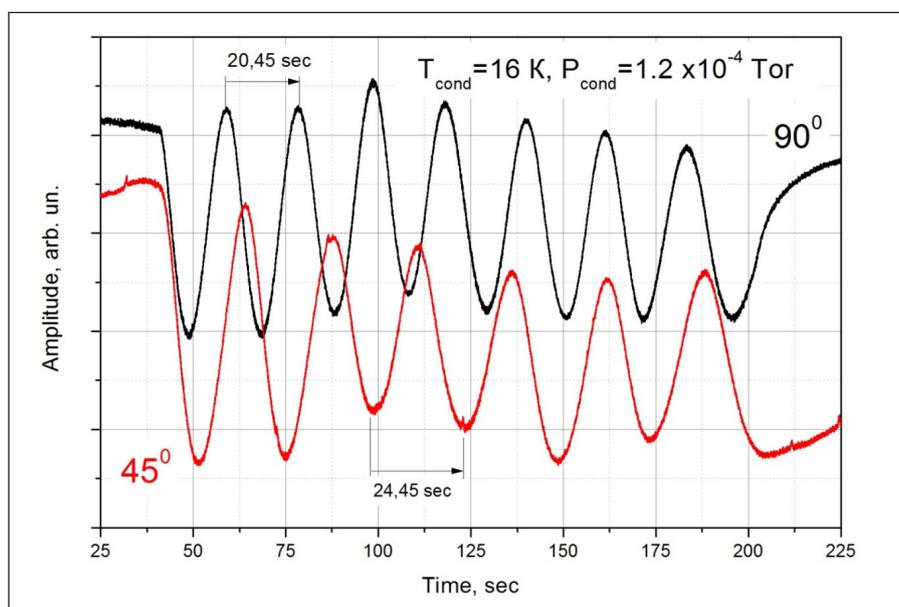


**Рисунок 1** – Схема экспериментальной установки. 1 – optical channel, 2 – light source, 3 – Gifford-McMahon refrigerator, 4 – substrate, 5 – vacuum gate valve CFF-100, 6 – vacuum pump Turbo-V-301, 7 – IR-spectrometer, 8 – photo multiplier, 9 – laser interferometer, 10 – vacuum chamber, 11 – pressure detector FRG-700, 12 – supply system

Давление в камере поднималось до давления конденсации около  $P_c = 10^{-4}$  Тор, в результате чего на подложке образовывалась пленка криоконденсата метана, скорость роста и толщина которой контролировалась двухлучевым лазерным интерферометром. На основании полученных интерферограмм (рисунок 2) с помощью известных соотношений рассчитывались коэффициенты преломления образцов и объемная скорость роста пленки. Зная массу напущенного в камеру газа, площадь подложки, толщину и коэффициент преломления пленки можно опреде-

лить плотность образцов, конденсированных на подложке при различных температурах.

На рисунке 2 для примера приведены интерферограммы роста пленки метана при температуре подложки  $T=16$  К и давлении газовой фазы  $P=1,2 \cdot 10^{-4}$  Тор. Верхняя интерферограмма получена при нормальном угле падения  $\beta=0^\circ$ , а нижняя интерферограмма получена для угла падения  $\alpha=45^\circ$ . Как видно из сравнения интерферограмм, периоды их колебаний различны, что обусловлено отличием в оптических длинах пути лазерного излучения.



**Рисунок 2** – Интерферограммы роста тонких пленок криоконденсата метана. Температура конденсации  $T=14$  К; давлении газовой фазы  $P=1,2 \cdot 10^{-4}$  Тор.  $\alpha=45^\circ$ ,  $\Delta\tau=24,4$  sec;  $\beta=0^\circ$ ,  $\Delta\tau=20,4$  sec

Таким образом, объектом исследования в данной работе явились пленки криовакуумных конденсатов метана толщиной  $d=1,5-2,0$  мкм, конденсированные на металлической подложке в интервале температур от  $T=14$  К до  $T=30$  К и давлении конденсации  $P=10^{-4}$  Тор.

### Результаты и обсуждения

Проведенные ранее и проводимые в настоящее время исследования, касающиеся теплофизических и оптических свойств твердого метана, можно разделить на два направления, отличающиеся путем приготовления образцов. В первом случае исследуемые объекты образовывались из жидкой фазы, а во втором случае рост пленок

осуществлялся путем криоконденсации из газовой фазы на охлажденной подложке. При этом в обоих случаях возможно как изучение равновесных, предварительно отожженных образцов, так и исследование собственно влияния условий образования твердого метана (температуры, давления и скорости конденсации) на исследуемые характеристики. В данной работе объектом исследований являются тонкие пленки криовакуумных конденсатов метана, образующиеся на металлической подложке в интервале температур 14-35 К. Полученные результаты сравниваются со значениями коэффициентов преломления и плотности твердого метана как равновесных отожженных образцов, так и тонких пленок, конденсированных по схожей с нашей методикой.

### Коэффициенты преломления криоконденсатов метана

В данном разделе мы обсуждаем результаты измерения коэффициентов преломления образцов метана (рисунок 3). Представлены как наши данные, так и данные других авторов. В частности, в ряде работ приводятся фрагментарно значения коэффициентов преломления твердого метана при фиксированных температурах, которые использованы нами для сравнения с результатами наших исследований. Так, в [17] приведены результаты измерения коэффициента преломления метана при температуре  $T=30$  К и равновесном давлении. Его величина составила  $n_r = 1,333$ . Близкие этому значению получены в [21] также для температуры  $T=30$  К ( $n_r = 1,329$ ). При более низких температурах конденсации данные по значениям  $n_r$  в видимой области спектра весьма ограничены. В нашем распоряжении имеется значение  $n_r = 1,323$  [22] для температуры  $T=20$  К, полученное аппроксимацией от высокотемпературных значений, а также, на наш взгляд несколько завышенное, значение  $n_r = 1,350$  [23], полученное также при  $T=20$  К.

В последнее время активизировались лабораторные исследования криоконденсированных газов, в том числе и метана, проводимые в астрофизических интересах. Свидетельством этому может служить работа [24], представляющая собой библиографический обзор данных, а также новые исследования оптических свойств криоконденсатов ряда газов, включая метан. В этих исследованиях акцент делается на изучение зависимости свойств криоконденсированных слоев метана от температуры конденсации. Наиболее близки нам по постановке вопроса, условиям и методике измерений являются результаты, приведенные в [25-27]. В этих исследованиях справедливо учитывается важность одновременного измерения коэффициента преломления и плотности криоконденсатов в ходе именно одного и того же эксперимента, так как значения обоих этих параметров зависят от условий криосождения.

На рисунке 3 представлены результаты наших измерений зависимости коэффициентов преломления метана от температуры криоконденсации в сравнении с приведенными выше данными других авторов. Основными источниками погрешности для полученных нами значений  $n_r$  являются погрешность измерения периода интерференции (0,25%) и случайная погрешность (0,3%). Таким образом, суммарная

погрешность измеренных нами значений коэффициентов преломления составляет величину не более 0,6%.

Как видно из приведенных на рисунке 3 результатов, совокупность полученных нами данных имеет ярко выраженный разрыв в окрестностях температуры фазового перехода  $T=20,4$  К. На наш взгляд это связано с тем, что каждая из этих совокупностей данных относится к различным фазовым состояниям тонкой пленки метана. Данные в интервале температур 16-19 К относятся к частично упорядоченной  $\beta$ -фазе метана, в то время как интервал температур 20,4-30 К соответствует  $\alpha$ -состоянию со свободно вращающимися молекулами метана в узлах кристаллической решетки. Таким образом можно сделать вывод о том, что сопутствующее  $\alpha$ - $\beta$ -переходу ориентационное упорядочивание трех четвертей молекул метана [2] приводит к существенному скачкообразному уменьшению коэффициента преломления образцов в окрестности температуры фазового перехода.

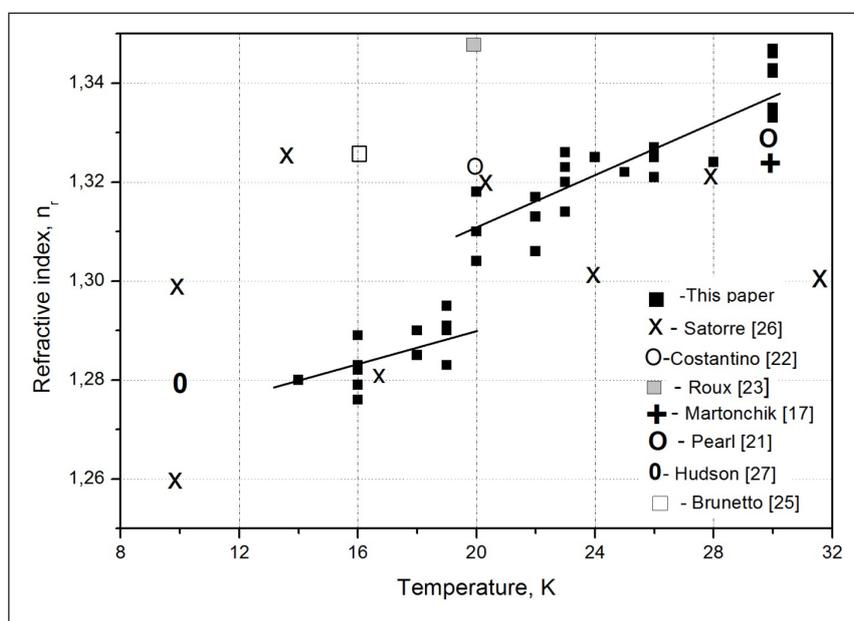
Из рисунка видно, что приведенные литературные данные значений  $n_r$  [17, 21, 22, 25-27] находятся в удовлетворительном согласии с нашими данными, за исключением данных, приведенных в [23]. При этом необходимо отметить следующее. Ранее в [17] анализировались причины отклонения значений коэффициента преломления метана, полученных в [23]. Предполагалось, что причиной такого отклонения является тот факт, что данные в [23] получены для тонких пленок криоконденсатов метана, в отличие от данных для монолитных образцов. На наш взгляд, такое объяснение является не вполне корректным, т.к. данные, приведенные на рисунке 3, также получены для тонких пленок криовакуумных конденсатов метана, и они вполне согласуются между собой.

Ниже в таблице приведены осредненные значения измеренных нами коэффициентов преломления тонких пленок метана максимальной толщины  $d=1,5$  мкм для различных температур конденсации. Давление конденсации  $P=10^{-4}$  Тор.

К приведенной таблице необходимо сделать два комментария. Во-первых, указанная толщина  $d=1,5$  мкм является максимальным значением, достигаемыми в процессе роста пленки. Второй комментарий касается температуры конденсации  $T=20$  К. В связи с тем, что температура поверхности конденсации поддерживалась с точностью  $\Delta T=\pm 0,5$  К, то при  $T=(20\pm 0,5)$  К процесс конденсации должен был осуществляться

ся попеременно в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах. Однако во всех экспериментах полученные значения коэффициентов преломления явно «тяготеют» к высокотемпературной  $\alpha$ -фазе. Возможно, это связано

с различием в механизмах релаксации. В этой связи нами проведены специальные оптические исследования, результаты которых мы изложим в следующей статье.



**Рисунок 3** – Зависимость коэффициента преломления криовакуумных конденсатов метана от температуры конденсации. Давление конденсации  $P=10^{-4}$  Тор

**Таблица** – Коэффициенты преломления тонких пленок метана, криоконденсированных при различных температурах. Давление конденсации  $P=10^{-4}$  Тор. Толщин образцов  $d=1,5$  мкм

Температура конденсации	T=16 K	T=19 K	T=20 K	T=23 K	T=30 K
Коэффициент преломления	$1,282 \pm 0,007$	$1,289 \pm 0,006$	$1,311 \pm 0,007$	$1,320 \pm 0,006$	$1,340 \pm 0,007$

Что касается общей для обеих  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз метана тенденции уменьшения значений коэффициента преломления при понижении температуры конденсации, то данный факт является также характерным и для других газовых криоконденсатов. Так, величина  $n_r$  на длине волны 632 нм для криоконденсатов двуокиси углерода [28] уменьшается от  $n_r=1,41$  для температуры конденсации  $T=77$  К до  $n_r=1,28$  для  $T=20$  К. При этих же условиях коэффициент преломления аммиака [29] изменялся от  $n_r=1,41$  до  $n_r=1,37$ . При этом в данных исследованиях изменений в коэффициенте преломления криоконденсатов воды с уменьшением температуры конденсации от 80 К до 20 К авторы не обнаружили. Ранее нами также были про-

ведены измерения коэффициентов преломления и плотности криовакуумных конденсатов двуокиси углерода и воды [30-31], результаты которых находятся в хорошем согласии с данными [28, 29].

### Плотность криоконденсатов метана

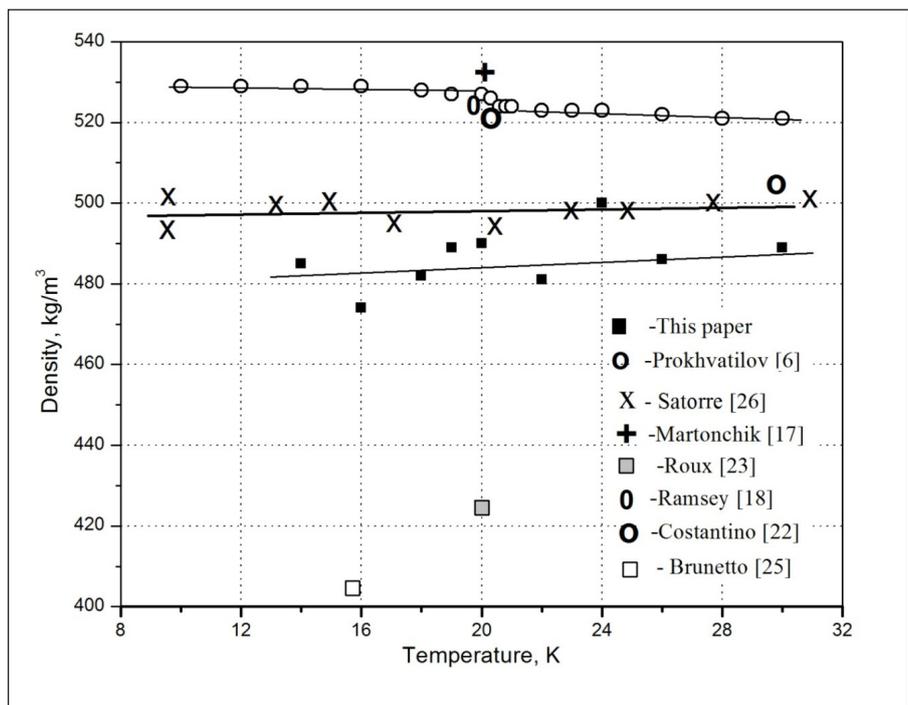
Одновременно с измерением коэффициентов преломления криопленок метана были определены значения их плотности в зависимости от температуры криоосаждения. Эти данные приведены на рисунке 4. Измерения проведены в интервале температур от  $T=14$  К до  $T=30$  К и давлении газовой фазы  $P=10^{-4}$  Тор. Величина давления выбрана из тех соображений, чтобы

обеспечить необходимое пересыщение газовой фазы при температурах конденсации вблизи линии равновесия.

Погрешность измерения плотности  $\rho$  не превышает 4-5 % и определяется, в основном, погрешностью измерения остаточного давления газообразного метана в калибровочном объеме, а также случайной погрешностью.

Сравнение наших данных с результатами других авторов позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, наблюдается четкое различие в значениях плотности равновесных образцов [6, 17, 18] и полученных непосредственно в ходе криоконденсации [данная статья, 26]. В частности в [6] рентгеновским методом измерены параметры решетки твердого метана в

окрестностях температуры  $\alpha$ - $\beta$ -перехода ( $T=20,4$  К). При этом образцы конденсировались из газовой фазы на подложку при температуре  $T=5$  К и далее отжигались в течении 2 часов при температуре 35-40 К. Т.е. измерялись параметры решетки бездефектных образцов поликристаллического метана при постепенном понижении температуры. Как видно из приведенных на рисунке данных [6], в окрестностях температуры фазового перехода  $T=24$  К отчетливо наблюдается скачкообразное увеличение плотности метана. Общее монотонное и, вместе с тем, слабое увеличение плотности метана связано с зависимостью параметра кубической решетки метана от температуры, что сказывается на значениях плотности образцов метана.



касается значения плотности, предлагаемого в [25], то оно рассчитано с использованием уравнения Лорентца-Лоренца  $L\rho=(n^2-1)/(n^2+2)$ . При этом используемое для расчетов значение коэффициента Лорентца-Лоренца  $L=0,505 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , было измерено в [23], что может быть причиной наблюдаемого отклонения.

Незначительное уменьшение плотности метана с понижением температуры конденсации может быть связано с увеличением пористости образцов твердого метана с понижением температуры конденсации. Это согласуется с данными для других криоконденсированных газов [28, 29], для которых, как правило, понижение температуры конденсации также приводит к уменьшению плотности криоосадков. Так, для двуокиси углерода изменение температуры конденсации от 77 К до 20 К приводит к падению плотности криоконденсата  $\text{CO}_2$  от  $1670 \text{ кг/м}^3$  (при 77 К) до  $1080 \text{ кг/м}^3$  (при 20 К). Соответственно плотность криоконденсата аммиака изменялась от  $870 \text{ кг/м}^3$  до  $760 \text{ кг/м}^3$ . Очевидной причиной такого поведения плотности, по мнению авторов, также является увеличение пористости образцов при понижении температуры конденсации. Тот факт, что по сравнению с указанными газами плотность метана изменяется весьма незначительно, как в наших исследованиях, так и в [26], можно объяснить достаточно узким интервалом температур конденсации образцов (30 К-14 К).

Что касается поведения плотности в окрестностях температуры фазового перехода, то необходимо отметить, что достаточно высокая погрешность наших измерений плотности метана (около 4-5 %) не позволила идентифицировать фазовый переход из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу по скачку плотности, как это продемонстрировано в [6].

## Выводы

Подводя итоги проведенных нами исследований можно сделать ряд выводов и предположений. В той или иной степени они связаны с существованием фазового перехода в твердом метане при температуре  $T=20,4 \text{ К}$ . Как мы уже отмечали [2-5], при этой температуре реализуется переход от ориентационно разупорядоченной высокотемпературной фазы метана ( $\alpha$ -фаза) к частично упорядоченной фазе ( $\beta$ -фаза). Скачкообразное уменьшение числа степеней свободы деформационно-вращательной подсистемы кристаллической решетки метана приводит к соответствующему изменению ряда оптических и теплофизических характеристик исследуемых

образцов [11-17]. Мы полагали, что этот эффект должен наблюдаться и для значений коэффициента преломления, т.к. его величина непосредственно связана с характером взаимодействия излучения с молекулами, в нашем случае, метана. Как видно из рисунка 3, в окрестностях температуры  $T=20 \text{ К}$  полученная нами зависимость коэффициента преломления от температуры конденсации претерпевает скачкообразное уменьшение с понижением температуры, что подтверждает наше предположение. Приведенные на рисунке данные других авторов хорошо согласуются с нашими результатами, особенно если взять осредненную по двум значениям величину коэффициента преломления при  $T=10 \text{ К}$ , полученную в работе [26].

Что касается плотности криоконденсатов метана, то измеренные нами значения находятся в хорошем согласии с данными авторов, работающих по схожей с нами методике [24, 26]. Отсутствие особенностей в температурной зависимости плотности в окрестности  $T=20 \text{ К}$  очевидно объясняется недостаточной точностью проводимых нами измерений, т.к. по данным [6] общее изменение объема (и, соответственно, плотности) метана в интервале температур от 10 К до 90 К составляет чуть более 6%. Т.е. измеренные нами значения плотности с погрешностью около 4-5% не чувствуют собственно изменения плотности при фазовом переходе. Кроме того, увеличение пористости образцов с понижением температуры конденсации также может компенсировать наблюдаемый в [6] эффект.

Наличие данных по коэффициентам преломления и плотности метана, полученных в ходе одного и того же эксперимента, позволяет определить величину поляризации молекул метана, находящихся в твердой фазе. Эти расчеты были нами проведены с использованием уравнения Лорентца-Лоренца по аналогии с расчетами поляризуемости двуокиси углерода, проведенными в работе [28]:

$$\alpha = \{(n^2-1)/(n^2+2)\} 3M/4\pi \rho N_A,$$

здесь:  $\alpha$  – объемная поляризуемость,  $\text{м}^3$ ;  $M$  – молярная масса метана,  $M=16,04 \text{ кг/кмоль}$ ;  $N_A$  – число Авагадро,  $N_A=6,022 \cdot 10^{26} \text{ 1/кмоль}$ ;  $n$  – коэффициент преломления на частоте излучения He-Ne-лазера;  $\rho$  – плотность криоконденсата метана при соответствующей коэффициенту преломления температуре.

Нами проведены расчеты поляризуемости  $\alpha$  при двух значениях температуры конденсации

–  $T=16$  К и  $T=30$ К, т.е. образцов, находящихся в двух различных состояниях вращательной подсистемы кристаллической решетки метана. Для температуры  $T=16$  К использовались измеренные нами значения плотности  $\rho=480$  кг/м<sup>3</sup> и коэффициента преломления  $n=1,282$ . Соответствующее значение поляризуемости составило величину  $\alpha_{16\text{К}}=(23,1\pm 0,5) \cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup>. Для температуры конденсации  $T=30$ К при соответствующих значениях плотности  $\rho=490$  кг/м<sup>3</sup> и коэффициента преломления  $n=1,340$  значение поляризуемости составило величину  $\alpha_{30\text{К}}=(26,8\pm 0,6) \cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup>. Таким образом относительное изменение поляризуемости в данном интервале температур составило величину  $\alpha_{16\text{К}}/\alpha_{30\text{К}}=0,86$ .

Мы полагаем, что наблюдаемое изменение поляризуемости обусловлено следующими обстоятельствами. Как мы уже отмечали [8, 19, 20], результатом фазового перехода является изменение характера движения во вращатель-

ной подсистеме решетки метана. От свободных ротаторов в области более высоких температур система переходит в состояние с восемью подрешетками, причем шесть из них состоят из ориентированных определенным образом молекул метана, в то время как в двух подрешетках молекулы свободно вращаются. Т.е. можно предположить, что эффективное значение поляризуемости при температуре конденсации ниже  $T=20$  К представляет собой суперпозицию поляризуемостей связанных и свободных молекул метана в соотношении 6/2. К сожалению, отсутствие в настоящее время информации о данных по поляризуемости полностью упорядоченной  $\gamma$ -фазы метана не позволяет сделать оценку вклада вращательной подсистемы  $\beta$ -фазы в общую поляризуемость криоконденсатов метана.

*Работа выполнена в соответствии с Грантом 3118/ГФ4 Министерства образования и науки Республики Казахстан.*

#### Литература

- 1 Clusius K. // Journal of Physical Chemistry. – 1929. – Vol. 3. – P.41.
- 2 James H.M., Keenan T.A. // Journal of Physical Chemistry. – 1959. – Vol. 31. – P.12
- 3 Colwell J.H., Gill E.K., J.A. Morrison // Journal of Physical Chemistry. – 1973. – Vol. 39. – P.653.
- 4 Kruis J.A., Popp L. and Clusius K. Über Umwandlungen in festen Hydriden und Deuteriden // Z. Elektrochem. – 1937. – Vol. 43(8). – P. 664-666.
- 5 Bartholome E., Drikos G., Eucken A. // Journal of Physical Chemistry B. – 1938. – Vol. 39. – P.371.
- 6 Prokhvatilov A., Isakina A. Lattice parameters, thermal expansion coefficients and density of vacancies in solid CH<sub>4</sub> // Fizika nizkikh temperatur. – 1983. – Vol. 9. – N 4. – P.419-429.
- 7 Baer D.R., Fraass B.A., Riehl D.H., Simmons R.O. Lattice parameters and thermal expansion of solid CD<sub>4</sub> // Journal of Physical Chemistry. – 1978. – Vol. 68. – N4. – P.1411-144.
- 8 Nijman A. J., Trappeniers N.J. A high pressure NMR study of solid methane: I. The second moment // Physica B. – 1978. – Vol. 95. – P.147-162.
- 9 Beckman P.A., Bloom M., Ozier I. Proton spin relaxation in dilute methane gas: A symmetrized theory and its experimental verification // Can. Jour. of Phys. – 1976. – Vol. 54, No16. – P.1712-1727.
- 10 Buchman S., Candela D., Vetterling W., Pound R. Spin-species conversion rate in solid CH<sub>4</sub> in the temperature range 4-23 K // Phys. Rev. B – 1982. – Vol. 26. – P.1459.
- 11 Chapados C., Cabana A. Infrared Spectra and Structures of Solid CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> in Phases I and II // Can. Jour. of Chem. – 1972. – Vol. 50. – P.3521-3533.
- 12 Miyamoto Y., Fushitani M., Ando D., Momose T. Nuclear spin conversion of methane in solid parahydrogen // J. of Chem. Phys. – 2008. – Vol. 128. – P.114502.
- 13 Bagatskii M., Mashchenko D., Dudkin V. Phase transitions in solid Kr-CH<sub>4</sub> solutions and rotational excitations in phase II // Fizika nizkikh temperatur. – 2007. – Vol.33, No 6/7. – P.728-734.
- 14 Bagatskii M.I., Manzhelii V.G., Minchina I.Ya, Mashchenko D.A., Gospodarev I.A. Rotational Excitations in Concentrated Solid Kr-CH<sub>4</sub>Solutions: Calorimetric Studies // Jour. of Low Temp. Phys. – 2003. – Vol. 130, No 5-6. – P.459-475.
- 15 Pisarska E., Stachwiak P., Jezowski A. Observation of relaxation of molecular spins in CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> crystals in thermal conductivity experiment // Fizika nizkikh temperatur. – 2007. – Vol.33, No 6/7. – P. 768-771.
- 16 Manzhelii V.G., Tolkachev A.M. Densities of Ammonia and Methane in the Solid State. // Sov. Phys. Solid State. – 1964. – Vol. 5, No 2506.
- 17 Martonchik J., Orton G. Optical constants of liquid and solid methane // Applied Optics. – 1994. – Vol. 33(36). – P.8306-8317.
- 18 Ramsey W.H. On the densities of methane, metallic ammonium, water and neon at planetary pressures // Mon. Not. Royal Astr. Soc. – 1963. – Vol. 125. – P.469-185.
- 19 Nijman A. J., Berlinsky A. J. Theory of Nuclear Spin Conversion in the  $\beta$  Phase of Solid Methane // Phys. Rev. Lett. – 1977. – Vol. 38, No 8. – P. 408.
- 20 Nijman A. J., Berlinsky A. J. Theory of nuclear spin conversion in the  $\beta$  phase of solid CH<sub>4</sub> // Can. Jour. of Phys. – 1980. – Vol. 58, No 8. – P.1049-1069.

- 21 Pearl J., Ngoh N., Ospina M., Khanna R. Optical Constants of Solid Methane and Ethane from 10,000 to 450  $\text{cm}^{-1}$  // *J. Geophys. Res.* – 1991. Vol. 96, No 17. – P.477.
- 22 Costantino M.S., Daniels W.B. Dielectric Constant of Compressed Solid Methane at Low Temperature. // *J. Chem. Phys.* – 1975. Vol. 62. – P.764.
- 23 Roux J.A., Wood B.E., Smith A.M., Plyler R.R. Infrared Optical Properties of Thin CO, NO, CH<sub>4</sub>, HCl, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, and Air Cryofilms. // *Arnold Engineering Development Center Tech. Rep. AEDC- TR-79-81.* – 1979. Vol. NTIS accession number AD A088269.
- 24 Bouilloud M., Fray N., Benilan Y., Cottin H., Gazeau M.C., Jolly A. Bibliographic review and new measurements of the infrared band strengths of pure molecules at 25 K: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, HCOOH and H<sub>2</sub>CO. // *Monthly notices of the Royal Astronomical Society.* – 2015. Vol.451, No 2.
- 25 Brunetto R., Caniglia G., Baratta G. A., Palumbo M. E. Integrated near-infrared band strengths of solid CH<sub>4</sub> and its mixtures with N<sub>2</sub>. // *The Astrophysical Journal.* – 2008. – No. 686:1480Y1485.
- 26 Satorre M.A., Domingo M., Millan C., Luna R., Vilaplana R., Santonja C. Density of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> ices at different temperatures of deposition. // *Planetary and Space Science.* -2008. – Vol. 56, No 1748–1752.
- 27 Gerakines Perry A., Hudson Reggie L. Infrared spectra and optical constants of elusive amorphous methane. // *Astrophysical Journal Letters.* – 2015. Vol.2, No 805. – P. 5.
- 28 Domingo M., Luna R., Satorre M.A., Santonja C., Millán C. Experimental Measurement of Carbon Dioxide Polarizability in the Solid State. // *Journal of Low Temperature Physics.* – 2015. – Vol. 181, No 1. – P.1-9.
- 29 Wood B. E., Roux J. A. Infrared optical properties of thin H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, and CO<sub>2</sub> Cryofilms. // *J. Opt. Soc. Am.* – 1982. – Vol. 72, No 6.
- 30 Drobyshev A.S., Garipogly D.N. Cryocrystals CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>: Growth rate, refractivity and IR reflection spectra. // *Fizika nizkikh temperatur.* 1996. Vol. 22(7). – P.814-818.
- 31 Drobyshev A.S., Atapina N.V. and at al. IR-spectrum and structure of water-vapor cryocondensates. // *Fizika nizkikh temperatur.* – 1993. – Vol. 19 (5). – P. 567-569.

#### References

- 1 K. Clusius, *Journal of Physical Chemistry*, 3, 41, (1929).
- 2 H.M. James, T.A. Keenan, *Journal of Physical Chemistry*, 31, 12, (1959).
- 3 J.H. Colwell, E.K. Gill, J.A. Morrison, *Journal of Physical Chemistry*, 39, 653, (1973).
- 4 J.A. Kruis, L. Popp and K. Clusius, *Z. Elektrochem*, 43(8), 664-666, (1937).
- 5 E. Bartholome, G. Drikos, A. Eucken, *Journal of Physical Chemistry*, B39, 371, (1938).
- 6 A. Prokhvatilov, A. Isakina, *Fizika nizkikh temperatur*, 9(4), 419, (1983).
- 7 D.R. Baer, B.A. Fraass, D.H. Riehl, R.O. Simmons, *Journal of Physical Chemistry*, 68(4), 1411, (1978).
- 8 A.J. Nijman, N.J. Trappeniers, *Physica*, 95B, 147, (1978).
- 9 P.A. Beckman, M. Bloom, I. Ozier, *Can. Jour. of Phys.*, 54(16), 1712-1727, (1976).
- 10 S. Buchman, D. Candela, W. Vetterling, R. Pound, *Phys. Rev.*, B26, 1459, (1982).
- 11 C. Chapados, A. Cabana, *Can. Jour. of Chem.*, 50, 3521, (1970).
- 12 Y. Miyamoto, M. Fushitani, D. Ando, T. Momose, *J. of Chem. Phys.*, 128, 114502, (2008).
- 13 M. Bagatskii, D. Mashchenko, V. Dudkin, *Fizika nizkikh temperatur*, 33(6/7), 728-734, (2007).
- 14 M.I. Bagatskii, V.G. Manzhelii, I.Ya. Minchina, D.A. Mashchenko, I.A. Gospodarev, *Jour. of Low Temp. Phys.*, 130(5-6), P. 459-475, (2003).
- 15 E.Pisarska, P.Stachwiak, A.Jezowski, *Fizika nizkikh temperatur*, 33(6/7), 768-771, (2007).
- 16 V.G. Manzheliiand, A.M. Tolkachev, *Sov. Phys. Solid State*, 5, 2506, (1964).
- 17 J. Martonchik, G. Orton, *Applied Optics*, 33(36), 8306-8317, (1994).
- 18 W.H. Ramsey, *Mon. Not. Royal Astr. Soc.*, 125, 469-185, (1963).
- 19 A.J. Nijman, A.J. Berlinsky, *Phys. Rev. Lett.*, 38(8), 408, (1977).
- 20 A.J. Nijman, A.J. Berlinsky, *Can. Jour. of Phys.*, 58(8), 1049-1069, (1980).
- 21 A.J. Nijman, A.J. Berlinsky, R.Khanna, *J. Geophys. Res.*, 96(17), 477, (1991).
- 22 M.S. Costantino, W.B., *J. Chem. Phys.*, 62, 764, (1975).
- 23 J.A. Roux, B.E. Wood, A.M. Smith, R.R., *Arnold Engineering Development Center Tech. Rep. AEDC- TR-79-81*, Vol. NTIS accession number AD A088269, (1979).
- 24 M. Bouilloud, N. Fray, Y. Benilan, H. Cottin, M.C. Gazeau, A.Jolly, *Monthly notices of the Royal Astronomical Society*, 451(2), (2015).
- 25 R. Brunetto, G. Caniglia, G.A. Baratta, M.E. Palumbo, *The Astrophysical Journal*, 686:1480Y1485, (2008).
- 26 M.A. Satorre, M. Domingo, C. Millan, R. Luna, R. Vilaplana, C. Santonja, *Planetary and Space Science*, 56, 1748–1752, (2008).
- 27 P.A. Gerakines, R.L. Hudson, *Astrophysical Journal Letters*, 2(805), 5, (2015).
- 28 M. Domingo, R. Luna, M.A. Satorre, C. Santonja, C. Millán, *Journal of Low Temperature Physics*, 181(1), 1-9, (2015).
- 29 B.E. Wood, J.A., *J. Opt. Soc. Am.*, 72(6), (1982).
- 30 A.S. Drobyshev, D.N. Garipogly, *Fizika nizkikh temperatur*, 22(7), 814-818, (1996).
- 31 A.S. Drobyshev, N.V. Atapina and at al., *Fizika nizkikh temperatur*, 19(5), 567-569, (1993).