

**Дробышев А.С., Соколов Д.Ю., Шинбаева А.К., Нурмуқан А.Е., Дүйсебаев Т.С.\***

НИИЭТФ, Казахский национальный университет им. аль-Фараби,  
Казахстан, Алматы, \*e-mail: Tola.d@yandex.ru

## **ПЛОТНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРИОВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ МЕТАНА**

В данной работе исследована зависимость плотности  $\rho$  криоконденсатов метана  $\text{CH}_4$  от температуры конденсации  $T$ . Нами предлагаются к рассмотрению результаты, полученные непосредственно в ходе криоконденсации образцов, находящихся в существенно неравновесном состоянии. Попытке выяснению природы этих неравновесных состояний и посвящена данная работа. Данные значения плотности  $\rho$  метана  $\text{CH}_4$  с уменьшением температуры конденсации  $T$  претерпевают разрыв в окрестности температуры фазового перехода, связанный с вымораживанием степеней свободы у четверти молекул. Незначительное уменьшение плотности метана с понижением температуры конденсации связано с увеличением пористости образцов твердого метана с понижением температуры конденсации. 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. Результаты можно использовать в астрофизических исследованиях.

**Ключевые слова:** фазовый переход, криоконденсат, плотность, метан, температура конденсации.

Drobyshev A.S., Sokolov D.Yu., Shinbayeva A.K., Nurmukan A.Y., Duisebayev T.S.\*

IETP, Al-Farabi Kazakh National University,  
Kazakhstan, Almaty, \*e-mail: Tola.d@yandex.ru

## **Density of thin films of cryovacuum condensates of methane**

In this paper, the dependence of the density  $\rho$  of cryocondensates of methane  $\text{CH}_4$  from the condensation temperature  $T$  is studied. We propose to consider the results obtained directly during the cryocondensation of samples in a substantially nonequilibrium state. This work dedicated to attempt to clarify the nature of the non-equilibrium state. These values of the density  $\rho$  of methane  $\text{CH}_4$  with decreasing condensation temperature  $T$  undergoes rupture in the vicinity of the phase transition temperature associated with the freezing of degrees of freedom of a quarter of molecules. A slight decrease in the density of methane with decreasing condensation temperature associated with an increase in porosity of samples of solid methane with decreasing condensation temperature. The error in measuring the density  $\rho$  does not exceed 4-5% and is determined mainly by the error in measuring the residual pressure of gaseous methane in the calibration volume, and also by a random error. These results can be used in astrophysical research.

**Key words:** phase transition, cryocondensate, density, methane, temperature of condensation.

Дробышев А.С., Соколов Д.Ю., Шинбаева А.К., Нұрмұқан Ә.Е., Дүйсебаев Т.С.\*

ЭТФҒЗИ, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,  
Қазақстан, Алматы, \*e-mail: Tola.d@yandex.ru

## **Метан криовакуумды конденсаттарының жұқа қабықшасының тығыздығы**

Бұл жұмыста  $\text{CH}_4$  метан крионконденсаттар  $\rho$  тығыздығының  $T$  температура конденсациясына тәуелділігі зерттелген. Біз өте тепе-теңсіз күйде болған үлгілердің тура криоконденсация

процесс барысында алынған нәтижелерді ұсынамыз. Осындай тепе-теңсіз күйлердің табиғатын анықтауға осы жұмыс бағытталған. Алынған  $\text{CH}_4$  метан  $\rho$  тығыздығының мәндері  $T$  температура конденсациясының төмендеуі кезінде, температураның фазалық ауысу шекарасында ажырауға ұшырауы молекулалардың төрттен бірінде еркіндік дәрежесінің мұздатылуына байланысты.  $\rho$  тығыздығының өлшеу қателігі 4-5%-дан аспайды, және, негізінде, конденсация температурасының төмендеуінен қатты метан үлгісінің кеуектілігінің артуына, сонымен қатар, кездейсоқ қателегіне байланысты. Бұл нәтижелерді астрофизикалық зерттеулерде қолдануға болады.

**Түйін сөздер:** фазалық ауысу, криконденсат, тығыздық, метан, конденсация температурасы.

## Введение

Твердый метан уже почти сто лет привлекает к себе пристальное внимание исследователей, и этот интерес не ослабевает по настоящее время, чему имеются веские и разноплановые причины. Отправной точкой этой длительной исследовательской истории справедливо можно считать обнаружение в 1929 году Клаусом Клузиусом (Klaus Clusius) [1] аномального поведения теплоемкости метана при температуре  $T=20,4$  К. Позднее James and Keenan [2] теоретически показали, что обнаруженная аномалия является следствием фазового перехода от ориентационно разупорядоченной высокотемпературной фазы метана ( $\alpha$ -фаза) к частично упорядоченной фазе при температуре ниже  $T=20,4$  К ( $\beta$ -фаза). Позднее было обнаружено [3-5], что  $\beta$ -фаза является промежуточным состоянием твердого метана на пути к полному ориентационному упорядочению ( $\gamma$ -фаза).

Особенности свойств твердого метана, как структурных, так и иных (оптических, теплофизических, механических) во многом обусловлены спин-ядерными релаксационными процессами и их влиянием на вращательную и трансляционную подсистемы кристаллической решетки метана. 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, 17].

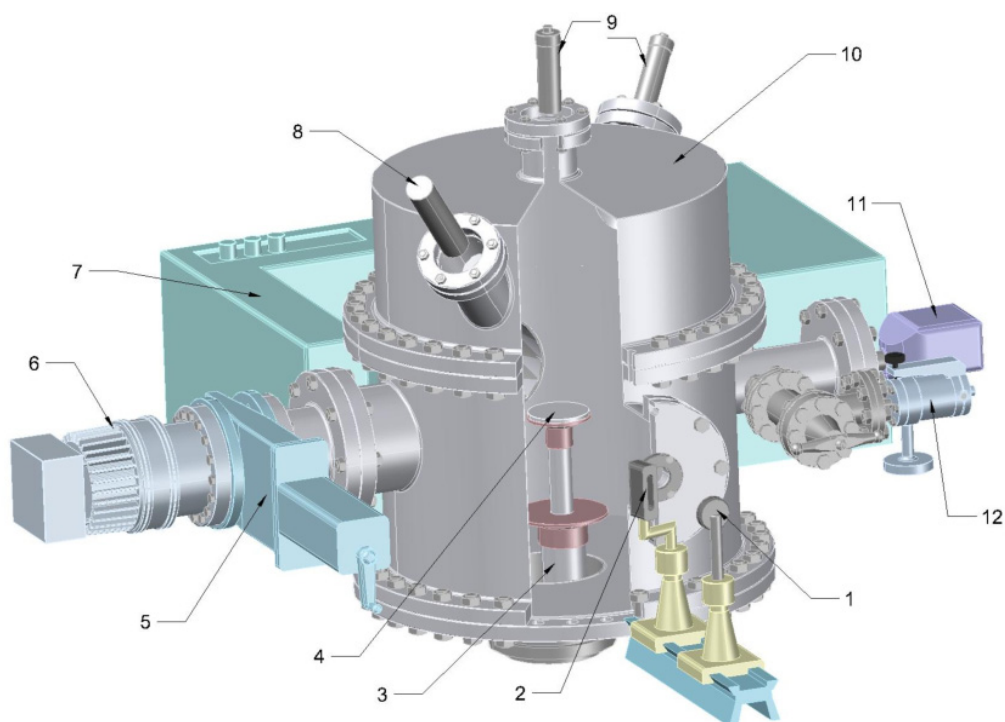
В настоящей статье представлены результаты исследования влияния температуры криоконденсации метана на величину коэффициентов преломления и плотности образующихся тонких пленок. В отличие от достаточно большого числа исследований этих параметров для равновесных образцов твердого метана [6, 16-18], нами

предлагаются к рассмотрению результаты, полученные непосредственно в ходе криоконденсации образцов, находящихся в связи с этим в существенно неравновесном состоянии. Попытке выяснению природы этих неравновесных состояний и посвящена данная работа.

Измерения проведены в окрестностях температуры фазового перехода  $T=20,4$  К в интервале от 12 К до 32 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. 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 межмолекулярного обмена в твердой фазе метана также остаются еще до конца не понятыми [19, 20], таким образом, исследования неравновесных состояний твердого метана могут способствовать этому пониманию.

## Эксперимент и методика измерений

В данной работе мы использовали газообразный метан производства компании IHSAN TECHNOGAS 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.



**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

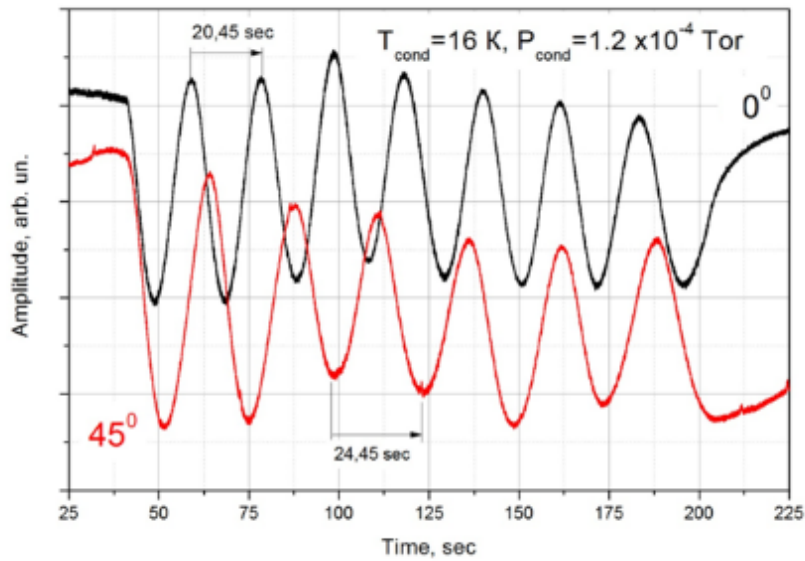
В центре камеры расположена подложка диаметром 60 мм, установленная на верхнем фланце микрокриогенной машины Gifford-McMahon. Измерение температуры конденсации осуществлялись кремниевым датчиком TS 670-1.4 и термоконтроллером M335/20.

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  $T_c=16\text{ К}$ . Далее камера перекрывалась и с помощью системы натекания в вакуумную камеру осуществлялся напуск метана. Давление в камере поднималось

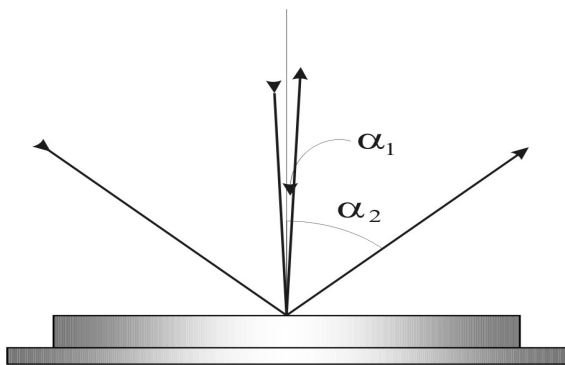
до давления конденсации около  $P_c=10^{-4}$  Тор, в результате чего на подложке образовывалась пленка криоконденсата метана, скорость роста и толщина которой контролировалась двухлучевым лазерным интерферометром. На основании полученных интерферограмм (рисунок 2) с помощью известных соотношений рассчитывались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

На рисунке 2 для примера приведены интерферограммы роста пленки метана при температуре подложки  $T=16\text{ К}$  и давлении газовой фазы  $P=1,2\cdot 10^{-4}$  Тор. Верхняя интерферограмма получена при нормальном угле падения  $\beta=0^\circ$  (черная кривая), а нижняя интерферограмма (красная кривая) 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  $T=16$  К ; давления 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

Для измерения толщины криоконденсатов применялся широко используемый метод лазерной интерферометрии, основанный на интерференции излучения лазера, отраженного от поверхности подложки и от границы раздела криокристалл-газ (рисунок 3). В нашем случае использовался He-Ne-лазер с длиной волны излучения  $\lambda = 0,6328$  мкм.



**Рисунок 3** – Лазерно-интерферометрическое измерение роста толщины криокристалла

В данном случае применялся двухлучевой лазерный интерферометр с различными углами падения луча на подложку. Это давало возможность, используя, полученные в процессе конденсации интерферограммы, определять не

только толщину пленки, но и коэффициент преломления образца. На основании полученных в процессе конденсации интерферограммы роста, соответствующие двум различным углам падения, рассчитывается показатель преломления криокристалла:

$$n = \sqrt{\frac{\Delta t_1^2 \sin^2 \alpha_1 - \Delta t_2^2 \sin^2 \alpha_2}{\Delta t_1^2 - \Delta t_2^2}}, \quad (1)$$

здесь  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – углы падения лазерных лучей интерферометра,  $\Delta t_1$  и  $\Delta t_2$  – соответствующие периоды. Зная коэффициент преломления  $n$ , порядок интерференции  $m$ , угол падения  $m$ , длину волны излучения  $\lambda$ , толщину криокристалла  $g$  и скорость роста  $v$  можно рассчитать массу и плотность :

$$m = \frac{\Delta PV\mu}{RT}, \quad \rho = \frac{m}{Sd}.$$

### Плотность криоконденсатов метана

Были определены значения 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 соображе-

ний, чтобы обеспечить необходимое пересыщение газовой фазы при температурах конденсации вблизи линии равновесия. Погрешность измерения плотности  $\rho$  не превышает 4-5 % и опреде-

ляется, в основном, погрешностью измерения остаточного давления газообразного метана в калибровочном объеме, а также случайной погрешностью.

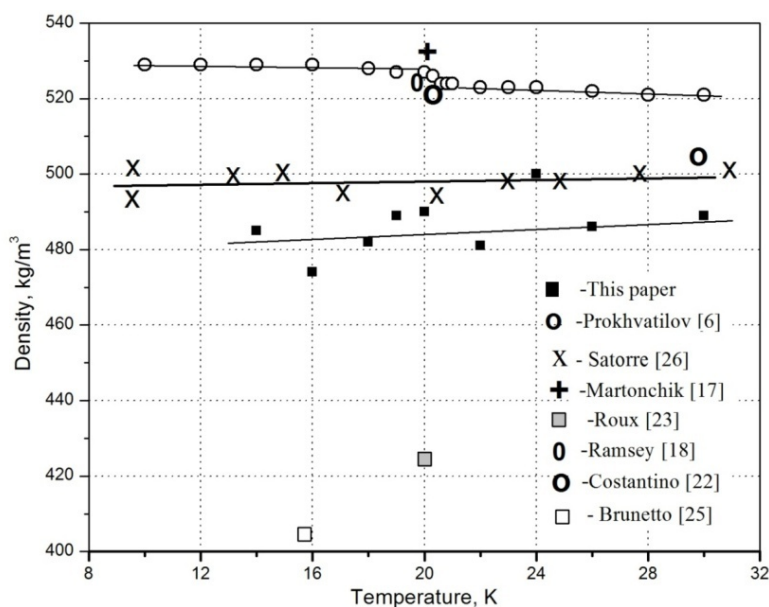


Рисунок 4 – Зависимость плотности твердого метана от температуры конденсации. Давление конденсации  $P=10^{-4}$  Тор

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]. 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.

## Результаты и обсуждения

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  $T=20,4$  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].

Что касается плотности криоконденсатов метана, то измеренные нами значения находятся в хорошем согласии с данными авторов, работающих по схожей с нами методике. Отсутствие особенностей в температурной зависимости плотности в окрестности  $T=20$  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.

### Литература

- 1 Clusius Über die Spezifische K.A. Wärme einiger kondensierter Gase Zwischen 100 abs.und ihrem Tripelpunkt // Z. Phys. Chem. – 1929. – Vol.3. – P.41-79.
- 2 James H.M. and Keenan T.A. Theory of phase transitions in solid heavy methane // J. Chem. Phys. – 1959. – Vol.31. – P.12-41.
- 3 Colwell J.H., Gill E.K. and Morrison J.A. Thermodynamic properties of CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub>. Interpretations of the properties of the solids // J. Chem. Phys. – 1963. – Vol.39. – P.635-653.
- 4 Kruis H.A., Popp L. and K. Clusius Über Umwandlungen in festen Hydriden und Deuteriden // Z. Elektrochem. – 1937. – Vol. 43, Iss.8. – P.664-666.
- 5 Bartholome E., Drikos G. and Eucken A. Die Umwandlungen von festem CD<sub>4</sub> und seiner Mischungen mit CH<sub>4</sub> // Z. Phys. Chem. – 1938. – Vol.39. – P.371-373.
- 6 Прохвятилов А.И., Исакина А.П. Параметры решетки, коэффициенты теплового расширения и плотность вакансии в твердом CH<sub>4</sub> // Физика низких температур. – 1983. – Т.9. – С.419-427.
- 7 Baer D.R., Fraass B.A., Riehl D.H., Simmons R.O. Lattice parameters and thermal expansion of solid CD<sub>4</sub> // J. Chem. Phys. – 1978. – Vol. 68 (4). – P.1411.
- 8 Nijman A.J., Trappeniers N.J. A High Pressure NMR Study of Solid Methane // Physica. – 1978. – Vol.95B. – 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. 45(16). – P.1712.
- 10 Buchman S., Candela D., Wetterling W.T., Pound R.V. Spin Species Conversion Rate in Solid CH<sub>4</sub> in the temperature range 4-23K // Phys. Rev. B. – 1982. – Vol.26. – P.198-209.
- 11 Chapados C., Cabana A. Infrared Spectra and Structure 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. and Momose T. Nuclear Spin Conversion of Methane in Solid Parahydrogen // J. of Chem. Phys. – 2008. – Vol.128. – P.14502.
- 13 Багацкий М.И., Манжелий В.Г., Машченко Д.А., Дудкин В.В. Теплоемкость твердых растворов дейтерометана в криптоне. Спин-ядерная конверсия молекул CD<sub>4</sub> // Физика низких температур. – 2003. – Т.29. – С.1352-1362.
- 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, Iss.5-6. – P.459-475.
- 15 Pisarska E., Stachwiak P., Jezowski A. Observation of relaxation of molecular spins in CH<sub>4</sub>CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub>CD<sub>4</sub> crystals in thermal conductivity experiment // Fizika nizkikh temperature. – 2007. – Vol.33, N 6/7. – P.768
- 16 Manzhelii V.G. and Tolkachev A.M. Densities of Ammonia and Methane in the Solid State // Phys. Solid State. – 1963. – Vol.5. – P.3413-3419.
- 17 Martonchik J. and Orton G. Optical constants of liquid and solid methane // Applied Optics. – 1994. – Vol.12. – P.1-30.
- 18 Ramsey W.H. On the densities of methane, metallic ammonium, water and neon at planetary pressures // Royal Astr. Soc. – 1963. – Vol.125. – P.469-485.
- 19 Nijman J., Berlinsky A.J. Theory of Nuclear Spin Conversion in the  $\beta$  Phase of Solid Methane // Phys. Rev. Lett. – 1977. – Vol.8. – P.408-411.
- 20 Nijman J., Berlinsky A.J. Theory of nuclear spin conversion in  $\beta$ - phase of solid CH<sub>4</sub> // Can. Jour. of Phys. – 1980. – Vol.58. – P.1049-1069.
- 21 Wood E. and 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. – 1982. – Vol.72. – P.720-728.

### References

- 1 K.A. Clusius, Z. Phys. Chem. 3, 41-79, (1929).
- 2 H.M. James and T.A. Keenan, J. Chem. Phys. 31, 12-41, (1959).
- 3 J.H. Colwell, E.K. Gill and J.A. Morrison, J. Chem. Phys. 39, 635-653, (1963).
- 4 H.A. Kruis, L. Popp and K. Clusius, Z. Elektrochem. 43(8), 664-666, (1937).
- 5 E. Bartholome, G. Drikos and A. Eucken, Z. Phys. Chem. 39, 371-373, (1938).
- 6 A.I. Prokhvatilov and A.P. Isakina, Fizika nizkikh temperature 9, 419-427, (1983). (in Russ).
- 7 D.R. Baer, B.A. Fraass, D.H. Riehl and R.O. Simmons, J. Chem. Phys. 68 (4), 1411, (1978) doi.org/10.1063/1.435960.
- 8 A.J. Nijman and N.J. Trappeniers, Physica B 95, 147-162, (1978).
- 9 P.A. Beckman, M. Bloom and I. Ozier, Can. Jour. of Phys., 45 (16), 1712, (1976). doi.org/10.1139/p76-204.

- 10 S. Buchman, D. Candela, W.T.Wetterling and R.V.Pound, *Phys. Rev. B* 26, 198-209, (1982).
- 11 C. Chapados and A. Cabana, *Can. Jour. of Chem.* 50, 3521-3533, (1972).
- 12 Y. Miyamoto, M. Fushitani, D. Ando and T. Momose, *J. of Chem. Phys.* 128, 14502, (2008). doi.org/10.1063/1.2889002.
- 13 M.I. Bagatskiy, V.G. Manzhelii, D.A. Mashchenko and V.V. Dudkin, *Fizika nizkikh temperatur* 29, 1352-1362, (2003).
- 14 M.I. Bagatskii, V.G. Manzhelii, I.Ya. Minchina and D.A. Mashchenko, I.A. Gospodarev, *Jour. of Low Temp. Phys.* 130 (516), 459, (2003). doi.org/10.1023/A:1022463618264.
- 15 E. Pisarska, P. Stachwiak and A. Jezowski, *Fizika nizkikh temp.*, 33 (6/7), 768, (2007).
- 16 V.G. Manzhelii and A.M. Tolkachev, *Phys. Solid State* 5, 3413-3419, (1963).
- 17 J. Martonchik and G. Orton, *Applied Optics* 12, 1-30, (1994).
- 18 W. H. Ramsey, *Royal Astr. Soc.* 125, 469-485, (1963).
- 19 J. Nijman and A.J. Berlinsky, *Phys. Rev. Lett.* 8, 408-411, (1977).
- 20 J. Nijman and A.J. Berlinsky, *Can. Jour. of Phys.* 58, 1049-1069, (1980).
- 21 E. Wood and J.A. Roux, *J. Opt. Soc.* 72, 720, (1982). doi.org/10.1364/JOSA.72.000720