

## Эффект спин-ядерной конверсии в теплопроводности метана

Б.Я. Городилов, А.И. Кривчиков, О.А. Королюк

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: gorodilov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 14 марта 2005 г.

Исследована теплопроводность твердого метана при температурах ниже температуры фазового перехода. Обнаружено увеличение теплопроводности образцов во времени при температурах ниже 5 К после быстрого охлаждения. Наблюдаемый эффект связан с уменьшением концентрации  $T$ -модификации в результате конверсии. Определено характеристическое время спин-ядерной конверсии метана в области температур 1,8–5 К.

Досліджено теплопровідність твердого метану при температурах нижче температури фазового переходу. Виявлено збільшення теплопровідності зразків із часом при температурах нижче 5 К після швидкого охолодження. Ефект, що спостерігається, пов'язано із зменшенням концентрації  $T$ -модифікації внаслідок конверсії. Визначено характеристичний час спин-ядерної конверсії метану в області температур 1,8–5 К.

PACS: 66.70.+f, 63.50.+x

### Введение

Процесс спин-ядерной конверсии в твердом метане устанавливает равновесное распределение между спиновыми модификациями молекул ( $E$ ,  $T$  и  $A$  с суммарными ядерными спинами  $I = 0, 1$  и  $2$  соответственно). При достаточно высоких температурах релаксация спиновой подсистемы происходит быстро, и распределение модификаций мало отличается от равновесного. При понижении температуры скорость конверсии замедляется и в системе может длительное время сохраняться распределение модификаций, соответствующее более высокой температуре. Скорость конверсии определяется взаимодействием спинов протонов и вероятностью передачи энергии конверсии решетке метана (подсистеме фононов). Распределение молекул твердого метана по спин-ядерным модификациям и времена спин-ядерной конверсии при различных температурах исследованы в ряде экспериментов по данным ЯМР методов (см., например, [1–3]), по магнитной восприимчивости [4], нейтронному рассеянию [5,6], по измерениям теплоемкости [7], в дилатометрических измерениях [8], а также теоретически [9]. Процесс конверсии ускоряется при введении в чистый метан примеси криптона [5,10,11]. В частично упорядоченной фазе II чистого метана, где три четверти молекул ориентационно упорядочены и совершают либрационные колебания, а одна четверть молекул почти свободно вращается, наблюдаются два характеристических времени релаксации, которые соответствуют процессам спин-ядерной конверсии в различных подрешетках. Нийман и Берлинский [9] оценили скорость конверсии при температурах жидкого гелия в различных подрешетках. Характеристические времена спин-ядерной конверсии почти свободно вращающихся молекул, определенные в различных экспериментальных работах, имеют довольно большой разброс. Отметим, что парамагнитная примесь  $O_2$ , обычно присутствующая в метане, даже в незначительных количествах сильно влияет на скорость конверсии. Несмотря на довольно большое количество работ, посвященных этой проблеме, конверсионный процесс в метане до сих пор не ясен.

Влияние конверсии на теплопроводность обнаружено в работе [12], однако количественно не исследовалось. Теплопроводность твердого метана сильно зависит от характера ориентационного движения молекул. В частично упорядоченной фазе  $CH_4$  наблюдается аномальное поведение теплопроводности [12].

Авторы этой статьи предположили, что низкое значение максимума теплопроводности, потеря экспоненциальной зависимости выше температуры максимума — результат присутствия механизма сильного фононного рассеяния, связанного с вращательным возбуждением молекул метана. В работе также измерена теплопроводность при температуре 4,8 К как после быстрого охлаждения от 25 К, так и после нагрева от 1,5 К. Полученные значения теплопроводности различались приблизительно на 10%. Авторы объяснили такое поведение влиянием спин-ядерной конверсии на теплопроводность метана.

Сложность трактовки поведения теплопроводности метана в фазе II обусловлена тем обстоятельством, что рассеяние фононов может зависеть от вращательных возбуждений двух типов: слабозаторможенных роторов и либраций. В области температур ниже 5 К наиболее предпочтительный (сильный) механизм рассеяния фононов — механизм фонон-вращательного взаимодействия, так как в энергетическом спектре ротора  $\text{CH}_4$  имеется несколько низколежащих уровней энергии, недалеко отстоящих друг от друга, которые могут участвовать в резонансном рассеянии фононов. Три спин-ядерные модификации  $\text{CH}_4$  могут рассеивать фононы независимо друг от друга. Молекулы  $T$ -модификации почти свободно вращающегося ротора являются наиболее сильным источником рассеяния фононов при низких температурах [10], так как они могут наиболее эффективно поглощать тепловые фононы с энергией, равной разности энергий ( $\Delta E = 12,4 \text{ К}$ ) между основным и первым возбужденным уровнем спектра вращательного движения. Отметим, что концентрация молекул  $T$ -модификации метана с понижением температуры уменьшается, так как в результате конверсии молекулы  $T$ -модификации переходят в более устойчивую  $A$ -модификацию. Этот процесс влияет на величину теплопроводности, так как количество рассеивающих центров (молекул  $T$ -модификации метана) уменьшается. Следовательно, при быстром охлаждении образца метана можно создать неравновесное распределение между спин-ядерными модификациями, которое будет стремиться к равновесному в результате процесса спин-ядерной конверсии. При этом процессе количество молекул  $T$ -модификации будет уменьшаться, что должно приводить к увеличению теплопроводности. Таким образом, релаксация теплопроводности напрямую связана с релаксацией молекул  $T$ -модификации, стремящейся к термодинамически равновесной.

В настоящей работе проведены эксперименты по наблюдению релаксационных эффектов в теплопроводности твердого метана в области температур

ниже 5 К. Релаксационный эффект должен быть связан со спин-ядерным распределением. Исследование конверсионного эффекта в теплопроводности метана может неопровержимо свидетельствовать в пользу концепции резонансной природы рассеяния фононов на вращательных состояниях, зависящих от спиновых состояний [10,13].

## Эксперимент

Проведены измерения теплопроводности четырех образцов твердого метана в интервале температур 1,8–20 К. Химическая чистота метана составляла 99,98 %, содержание примеси  $\text{O}_2$  ниже 0,01%. Образцы выращивали из жидкой фазы в цилиндрической ампуле из нержавеющей стали длиной 38 мм и внутренним диаметром 4,5 мм. Отметим, что на верхнем торце ампулы с образцом находится градиентный нагреватель, в средней ее части расположены два термометра сопротивления (верхний и нижний, расстояние между которыми 20 мм), а нижний торец прикреплен к теплостоку. Измерительная ячейка описана в работе [14]. Скорость роста образцов составляла 0,07 мм/мин, при этом поддерживался постоянный градиент температуры вдоль образца 0,18 К/мм. По окончании выращивания образцы охлаждались до температуры 30 К со скоростью 0,15 К/мин с тем же градиентом.

Измерения теплопроводности в области температур 1,8–20 К проводили плоским стационарным методом (методом теплового потенциометра).

Сначала была измерена температурная зависимость теплопроводности  $K(T)$ , соответствующая близкому к термодинамически равновесному распределению молекул  $\text{CH}_4$  по спиновым модификациям. Результаты измерений теплопроводности метана приведены на рис. 1. По положению максимума и по характеру поведения теплопроводности

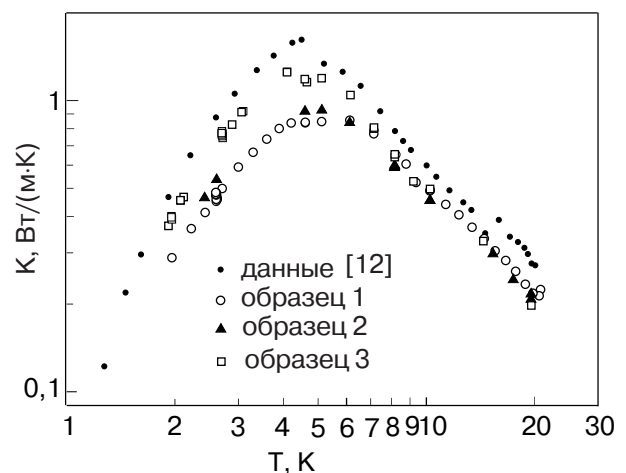


Рис. 1. Зависимость теплопроводности твердого метана от температуры.

результаты настоящей работы хорошо согласуются с данными работы [12].

Обнаружена релаксация теплопроводности в образце метана после быстрого охлаждения от 7,1 до 2,6 К. Образец выдерживали в течение 1,5 ч при температуре 7,1 К в состоянии теплового равновесия, поскольку при этой температуре характеристическое время спин-ядерной конверсии составляет около получаса (см. ниже на рис 4). Затем образец быстро (за 3 мин) охлаждали до температуры 2,6 К. При этой температуре была измерена зависимость теплопроводности от времени  $K(t)$  в течение 12 ч. Среднее время между измерениями составляло около 18 мин. Величина теплопроводности увеличивалась со временем. На рис. 2 показана зависимость теплосопrotivления образца от времени при температуре 2,6 К. Линия на рис. 2 — экспоненциальная зависимость со временем релаксации  $\tau = 152$  мин. Естественно предположить, что наблюдаемая релаксация теплосопrotivления соответствует уменьшению во времени количества рассеивающих центров.

Изменение концентрации каждой модификации со временем  $t$  (в случае, когда скорость конверсии не зависит от концентрации модификаций) может быть записано в виде

$$n(t) = n_{\text{eq}} + \Delta n_0 \exp(-t/\tau),$$

где  $n_{\text{eq}}$  — равновесная концентрация модификации,  $n_0$  — концентрация модификации в начальный момент времени,  $\Delta n_0 = n_0 - n_{\text{eq}}$  — отличие концентрации от равновесной в начальный момент времени,  $\tau$  — характеристическое время спин-ядерной конверсии. При постоянной температуре теплосопrotivление кристалла (в случае, когда оно определяется какой-либо одной спиновой модификацией ( $T$ -модификацией [13])), зависит от времени как

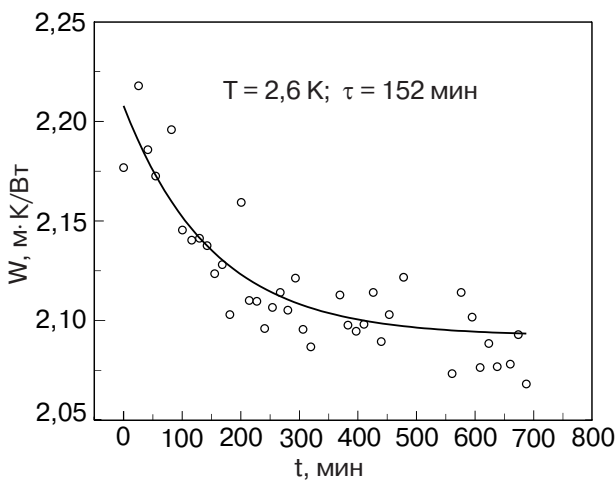


Рис. 2. Зависимость теплосопrotivления твердого метана от времени после быстрого охлаждения.

$$W(t) = W_{\text{eq}} + W_{\text{ext}} \exp(-t/\tau),$$

где  $W_{\text{eq}}$  — общее теплосопrotivление при равновесном распределении спиновых модификаций (обусловленное как фонон-вращательным рассеянием, так и другими механизмами),  $W_{\text{ext}}$  — добавочное сопротивление, связанное с неравновесной концентрацией  $T$ -модификации в начальный момент времени. Следовательно, по временной зависимости теплосопrotivления, полученной после быстрого охлаждения образца, можно определить характеристическое время спин-ядерной конверсии. Однако измерение теплопроводности методом теплового потенциометра предполагает достижение образцом стационарного режима при двух этапах измерения температуры в образце: с включенным градиентным нагревателем и без нагрева. Полное достижение стационарного режима в образце метана возможно только при достижении спин-ядерными модификациями равновесного состояния. Поэтому измерения теплопроводности были проведены в квазистационарном режиме. В этом случае относительное изменение теплосопrotivления невелико:  $(W_{\text{ext}} - W_{\text{eq}})/W_{\text{eq}} = 6\%$  (рис. 2). При таком незначительном изменении теплосопrotivления точность определения времени конверсии невысока.

Для повышения точности определения времени спин-ядерной конверсии был предложен и реализован метод релаксации градиента температуры в образце. Релаксация градиента температуры напрямую связана с релаксацией теплопроводности в образце. Суть метода состоит в следующем. После быстрого охлаждения образца до температуры измерения осуществляется регистрация градиента температуры по образцу во времени в режиме постоянного теплового потока. Сначала образец выдерживали в состоянии теплового равновесия при температуре 10 К в течение часа с включенным градиентным нагревателем образца. Нагреватель был включен, чтобы создать постоянный тепловой поток вдоль образца, направленный сверху вниз. Мощность нагревателя выбрана так, чтобы разность температур между верхним и нижним термометрами составляла примерно 0,3 К. Затем быстро (3–5 мин) образец охлаждали до температуры  $T < 5$  К, после чего стабилизировали температуру нижнего термометра при постоянном тепловом потоке вдоль образца. Градиент температуры измеряли в течение 5–6 часов, при этом регистрировали температуру обоих термометров через каждые 0,2 мин. Наблюдалось экспоненциальное уменьшение разности температур между термометрами во времени. Одна из экспериментальных кривых ( $\Delta T(t) - \Delta T_{\text{eq}}$ ) в полулогарифмическом масштабе представлена на рис. 3 (температура нижнего термометра  $T = 2,3$  К). Здесь  $\Delta T(t)$  — разность температур между верхним и

нижним термометрами в момент времени  $t$ ,  $\Delta T_{\text{eq}}$  — эта же величина при полном достижении образцом теплового равновесия. Время релаксации образца определяли по наклону кривой. На рис. 3 видны два экспоненциальных участка. Первый из них связан с установлением квазистационарного режима в образце (термическая релаксация) и характеризуется временем релаксации  $\tau_{\text{state}}$ . При  $T = 2,3 \text{ K}$   $\tau_{\text{state}} = 13 \text{ мин}$ . В наших измерениях  $\tau_{\text{state}}$  изменялось в пределах 13–30 мин. Мы полагаем, что второй участок характеризуется временем спин-ядерной конверсии  $\tau$ , поскольку в контрольных измерениях, проведенных на образце чистого твердого Кг, подобных описанным выше, наблюдалась только термическая релаксация. Характеристическое время  $\tau_{\text{state}}$  в Кг соответствовало установлению стационарного режима в образце и определялось его теплопроводностью.

Для метана при  $T = 2,3 \text{ K}$   $\tau = 106 \text{ мин}$ . Подобное поведение величины  $\Delta T$  наблюдается в интервале температур  $1,8 \text{ K} < T < 5 \text{ K}$ . Относительное изменение величины  $\Delta T$ , наблюдаемое в эксперименте, составляет  $(\Delta T_{\text{ext}} - \Delta T_{\text{eq}}) / \Delta T_{\text{eq}} = 1,8$  для  $T = 2,3 \text{ K}$ , где  $\Delta T_{\text{ext}}$  — разность температур в начальный момент времени. В таблице 1 указаны времена спин-ядерной конверсии  $\tau$ , полученные в эксперименте.

Таблица 1. Характеристические времена релаксации  $\tau$ , полученные после быстрого охлаждения с помощью метода релаксации градиента температуры в образце

T, K	Характеристическое время спиновой конверсии $\tau$ , ч			
	N1	N2	N3	N4
1,8		1,77		
2			1,18	
2			0,78	
2,05				1,88
2,3		1,76		
2,6	2,53*			
2,7			1,67*	
2,8			1,35	
3,5		2,15		
4				3,4
4,6		1,93		
4,6			1,42	
5		1,73		
5		1,73		

Примечание: \* — значения, определенные по зависимости теплопроводности от времени.

Зависимость  $\tau$  от обратной температуры представлена на рис. 4, на котором проведено сравнение полученных данных (треугольники) с более ранними измерениями, сделанными другими авторами.

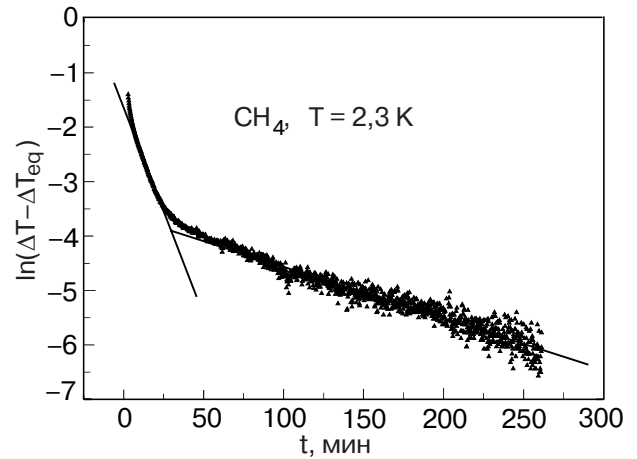


Рис. 3. Зависимость величины  $\Delta T - \Delta T_{\text{eq}}$  от времени для  $\text{CH}_4$  при  $T = 2,3 \text{ K}$ .

Результаты, полученные в данной работе, качественно согласуются с имеющимися в литературе, полученными для случая свободного ротатора, хотя в данной температурной области величина их немного выше. На рис. 4 линиями показан расчет величины скорости конверсии ( $\alpha$ ) по выражению, взятому из работы [5]:

$$\alpha = 1/\tau = A(1 + 2\bar{n}_k(E_1)) + B \exp(-C/T),$$

$$\bar{n}_k = (\exp(\omega_k/k_B T) - 1)^{-1},$$

где первое слагаемое в выражении для  $\alpha$  появляется благодаря бозе-фактору [9]; второе слагаемое — это член, включающий термически активированный

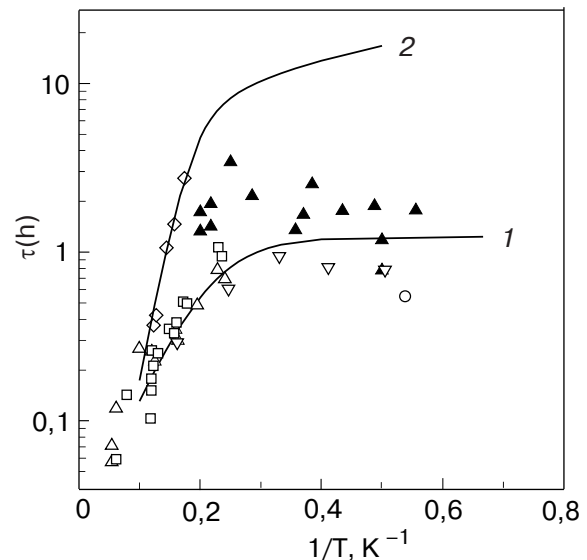


Рис. 4. Зависимость  $\tau$  от обратной температуры. Сравнение с литературными данными:  $\blacktriangle$  — наши данные,  $\triangle$  — данные Buchman et al. [3],  $\square$  — Colwell et al. [7],  $\circ$  — Code and Higinbotham [4],  $\nabla$  — Piott and McCormick [2],  $\diamond$  — Aleksandrovskii et al. [8], линиями показан теоретический расчет [5]: для свободного ротатора (1) и ориентационно упорядоченных молекул (2).

процесс; для свободного ротатора:  $E_1 = 12,4$  К — энергия переходов  $0 \rightarrow 1$ ,  $A = 0,81$  ч<sup>-1</sup>,  $B = 42,6$  ч<sup>-1</sup>,  $C = 19,3$  К; для упорядоченных молекул  $E_1 = 1,7$  К,  $A = 0,024$  ч<sup>-1</sup>,  $B = 447$  ч<sup>-1</sup>,  $C = 44$  К [5].

При температурах близких к  $T = 5$  К наши данные находятся между данными для свободного ротатора и ориентационно-упорядоченных молекул.

Релаксация градиента температуры наблюдалась также после быстрого нагрева образца от 1,9 до 4–5 К. К сожалению, определить величину времени релаксации не удалось, так как изменение градиента было небольшим. Наблюдался рост градиента со временем, что соответствовало росту числа молекул  $T$ -модификации метана в результате обратного процесса спин-ядерной конверсии. Факт обратной конверсии служит дополнительным аргументом в пользу концепции теплопереноса в чистом метане, согласно которой один из механизмов рассеяния фононов — резонансное рассеяние вращательными возбуждениями молекул  $T$ -модификации слабозаторможенного ротора твердого  $\text{CH}_4$  в фазе II.

Таким образом, проведено измерение теплопроводности чистого метана в области температур 1,8–20 К. Обнаружена релаксация теплопроводности (рост теплопроводности) в области температур ниже 5 К после быстрого охлаждения образца от 7,1 К. Определено характерное время релаксации в интервале температур 1,8–5 К. Сделан вывод о том, что релаксация теплопроводности связана с уменьшением количества молекул  $T$ -модификации заторможенного ротора в результате процесса спин-ядерной конверсии.

Авторы выражают благодарность В.В. Дудкину за помощь в проведении измерений.

1. K.P. Wong, J.D. Noble, M. Bloom, and S. Alexander, *J. Magn. Reson.* **7**, 55 (1969).
2. J.E. Piott and W.D. McCormick, *Can. J. Phys.* **54**, 1784 (1976).
3. S. Buchman, D. Candela, W.T. Vetterling, and R.V. Pound, *Phys. Rev.* **B26**, 1459 (1982).

4. R.F. Code and J. Higinbotham, *Can. J. Phys.* **54**, 1248 (1976).
5. S. Grieger, H. Friedrich, B. Asmussen, K. Guckelsberger, D. Nettling, W. Press, and R. Scherm, *Z. Phys. B (Condens. Matter)* **87**, 203 (1992).
6. K.J. Lushington and J.A. Morrison, *Can. J. Phys.* **55**, 1580 (1977).
7. J.H. Colwell, E.K. Gill, and J.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **39**, 635 (1963).
8. А.Н. Александровский, В.Б. Кокшенев, В.Г. Манжелей, А.М. Толкачев, *ФДТ* **4**, 915 (1978).
9. A.J. Nijman and A.J. Berlinsky, *Can. J. Phys.* **58**, 1049 (1980).
10. А.И. Кривчиков, В.Я. Гордилов, О.А. Королюк, V.G. Manzhelii, and V.V. Dudkin, *J. Status Solidi* **C1**, 2959 (2004).
11. M.I. Bagatskii, V.G. Manzhelii, I.Ya. Minchina, D.A. Mashchenko, and I.A. Gospodarev, *J. Low Temp. Phys.* **130**, 459 (2003).
12. A. Jezowski, H. Misiorek, V.V. Sumarokov, and B.Ya. Gorodilov, *Phys. Rev.* **B55**, 5578 (1997).
13. V.V. Dudkin, B.Ya. Gorodilov, A.I. Krivchikov, and V.G. Manzhelii, *Fiz. Nizk. Temp.* **26**, 1023 (2000).
14. О.А. Королюк, Б.Я. Гордилов, А.И. Кривчиков, А.В. Раенко, А. Ежовски, *ФДТ* **27**, 683 (2001).

#### Effect of nuclear-spin conversion in thermal conductivity of methane

B.Ya. Gorodilov, A.I. Krivchikov, and O.A. Korolyuk

The thermal conductivity of solid  $\text{CH}_4$  has been investigated below the temperature of the phase transition. It is found that below 5 K the thermal conductivity of the samples decreases with time after fast cooling. The effect is connected with the conversion — induced decrease of the  $T$ -species concentration. The characteristic time of the nuclear-spin conversion in  $\text{CH}_4$  in the interval 1.8–5 K has been estimated.