



УДК 541.141.1; 535.343.1; 541.18  
ББК 22.317+22.16+22.36

## АКТИВНАЯ СРЕДА СПЕКАЮЩЕЙСЯ ПЛЕНКИ КОНДЕНСАТА МЕТАНА С ХЛОРОМ ПРИ ГЕЛИЕВЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*В.А. Титов*

Из газовой фазы на холодной подложке при гелиевых температурах приготавливалась аморфная пленка конденсата с большими избыточными – энергией, конфигурационной энтропией и свободным объемом в виде вакансий и их агрегатов. Исследована температурная зависимость распада этого метастабильного состояния, которое названо активной средой. Наблюдалось спекание в колебательном режиме. Применялся структурно-чувствительный зонд – лазерный запуск фотохимической реакции, по протеканию которой можно судить об активности метастабильной среды.

**Ключевые слова:** *энергоемкая стеклообразная пленка, сверхпересыщение структуры вакансиями, осцилляции, самовоздействие среды, лазерный фотолиз, температурные исследования.*

### Введение

Два газа подавались в криостат через отдельные сопла и одновременно конденсировались в гомогенную смесь на холодной подложке в вакууме. Выбранный в качестве матричного газа метан в диапазоне температур от 0 до 35 К и в диапазоне давлений от 0 до 500 кПа демонстрирует четыре фазы. Так, установив температуру 25 К, меняя только давление, возможно получить все четыре [11]. Полиморфизм метана, а также фактор стерического подавления кристаллизации, усиленный посредством введения примеси хлора, при высоких скоростях охлаждения способствуют стеклообразованию.

Анизотропию связей молекулы метана отражают ориентационно-зависимые межмолекулярные потенциалы –  $U(r, \theta, \varphi)$  [12]. Путем наложения  $U(r)$ , снятых при различных фиксированных  $\theta$  и  $\varphi$ , можно получить модельный многоямный потенциал  $U^*(r)$ . Обратившись к процессу физической соконденсации двух молекулярных пучков на подложке, имеющей гелиевую температуру, отметим, что молекулярно-шероховатая поверхность пленки конденсата предоставляет совокупность неравноценных мест адсорбции для молекул двух сортов. Места адсорбции различаются по энергетическому признаку, иначе говоря, различаются глубиной потенциальных ям для адсорбируемых молекул. Чем больше анизотропия связей, тем больше количество различных мест адсорбции. При достаточно низких температурах подложки происходит возрастание эффективности первого прилипания и уменьшается вероятность попадания в наиболее глубокую потенциальную яму. Фиксацию молекулы в мелкой яме будем называть попаданием в структурную ловушку (СЛ,  $st$ ). Прилипшая молекула вступает во взаимодействие с некоторой фонной подсистемой и передает ей часть своей энергии, задерживаясь в СЛ. Формирующаяся по такой модели пленка конденсата приобретает уникальную структуру неравновесного стекла с избыточной конфигурационной энтропией и избыточной энергией, плотность которой обозначим  $q_{st}$ . Ей также свойственен избыточный свободный объем, в частности, по сравнению со стеклом, полученным путем закалки из

жидкой фазы. Достигается сверхпересыщение вакансиями, чему способствует дальняя агрегация, обсужденная в [8].

Кинетика диффузионного процесса образования зерен новой фазы в пересыщенном твердом растворе описана аналитически [4; 7] для полупространства, на поздней стадии этого процесса и без сверхпересыщения. В случае спекания роль молекул растворенного вещества играют вакансии, а роль зерен – поры, получающиеся за счет коагуляции вакансий.

Поскольку распределение молекул по энергетическим состояниям устанавливается сильно-неравновесным и возможно участие энергетических цепей в различных процессах, то среда является активной и в работе обсуждается количественная мера активности. Такая среда, в частности, может снижать энергию активации для промежуточных этапов химического превращения, то есть проявлять каталитические свойства. Необходимое условие проявления средой активности – наличие в ней СЛ и, соответственно,  $q_{st} \neq 0$ . Достаточным условием является изолированность СЛ, то есть наличие перколяционного кластера, в котором протекают энергетические цепи.

### Эксперимент

На подложке при гелиевых температурах приготавливалась стеклообразная пленка с экстремальной структурной неравновесностью, энергоемкая и сверхпересыщенная вакансиями. Температурная зависимость процесса распада этого метастабильного состояния изучена в работе. Распад включал явления переноса с интенсивными связанными потоками, капиллярное движение (течение) среды в жидкоподобном состоянии и отличался новым качеством – протеканием в режиме колебаний. Экспериментальным фактом, на который, в частности, опираются предлагаемые в работе феноменологические модельные представления о состояниях активной среды, являются прямонаблюдавшиеся для любого участка образца превращения оптически-прозрачной среды в оптически-мутную среду с последующим восстановлением прозрачности и далее следующим помутнением ее... и т. д. [9].

Компоненты смеси вступают в химическую реакцию, управляемый запуск которой на выбранной площадке образца осуществлялся лазерным лучом. Диаметр площадки фотолиза (реактора) составлял 2 мм. На одном образце диаметром 40 мм удавалось провести больше десяти реакций – зондирований с учетом конфигурации светорассеивающей кольцевой структуры на нем. Наблюдение колебаний спекания, в сочетании со специфическим зондированием активности реакционной смеси, проведено в широком диапазоне температур от 13 до 45 К, а для состояния образца № 4 – до 57 К.

I. Первым в перечне экспериментальных методов должен стоять выбор компонентов смеси. Между молекулами-партнерами нет специфических взаимодействий и они не создают комплексов. При конденсации из газовой фазы на холодной подложке компоненты создают стеклообразную пленку конденсата оптического качества, что делает возможным применение оптических методик исследования. При реагировании в газовой фазе они демонстрируют эндотермику. Представляло интерес их реагирование в созданной активной среде.

Опытным путем был определен оптимальный режим (ОР) приготовления образца с исходным высоким оптическим качеством. Это включало определение: 1) пропорции смешивания реагентов по газу от 4 : 1 до 5 : 1; 2) скоростного режима напуска матричного газа  $V_0 = 3,0 \times 10^{16} \text{с}^{-1} \times \text{см}^{-2}$  (поток средней интенсивности); 3) времени напуска газов – 30 мин; 4) температуры подложки во время напыления  $T_0 = 28 \pm 0,5 \text{ К}$  ( $T_0 \approx 0,3$  температуры плавления матрицы  $T_m$ ), температура контролировалась термпарой на периферической части круглой подложки, вблизи хладопровода; 5) типа подложки – плавленый кварц, с установившимся на ней температурным профилем по радиусу, имевшим «размах»  $28 \div 31 \text{ К}$ .

Проверялось – существенно ли ориентирующее влияние структуры подложки на формирующуюся структуру конденсата. Критерием наличия такого влияния могло стать качественное изменение протекания спекания при неизменных режимах приготовления образца и изменение активности среды, выявленное лазерным зондирующим фотолизом. Условия структур-

но-геометрического сопряжения в паре изменялись путем смены подложек. Использовались две кристаллические – флюоритовая ( $\text{CaF}_2$ ) и кварцевая ( $\text{SiO}_2$ ), аморфная – плавленый кварц и металлическая подложка из меди. Качественных изменений колебаний спекания не было обнаружено, результаты фотолиза воспроизводились. Сделан вывод об отсутствии эффектов ориентированного роста, а также возникновения упруго напряженных псевдоморфных нижних слоев, оказывающих существенное влияние на нарастающую неориентированную собственную структуру пленки.

Сделанное заключение также упростило машинный алгоритм получения симулированных модельных структур – перколяционных кластеров по ОДА-модели (ограниченная диффузией агрегация, DLA). Также применение компьютерного моделирования натурной структуры стеклообразного конденсата обеспечило наглядность, необходимую для формулирования положений модельных представлений о состоянии структуры, активности среды и колебаниях спекания.

Были определены профили на образце по его радиусу [9]:

- а) температурный профиль  $T(r)$ ;
- б) толщинный профиль  $d(r)$ ;
- в) неравномерность распределения хлора  $D_1(r)$ .

Для получения  $T(r)$  на подложке из плавленого кварца от хладопровода до центра размещалось несколько встроенных в подложку термопар – «размах» в ОР составлял  $28 \div 31(\pm 0,5)$  К.

Толщинный профиль для ОР определялся однократно посредством скалывания пленки в криостате и сравнения с эталонами – калиброванными нитями, на которых не осаждался конденсат. Изменение толщины составило  $60 \div 90$  мкм. Радиальная неравномерность исходной оптической плотности  $D_0$  на длине волны  $\lambda_1 = 337$  нм указала на существование 1,5-кратного отличия концентраций молекул хлора, с преобладанием в центре образца. Качественное оценивание механических свойств пленки (хрупкость, пластичность) производилось методом сравнения с поведением пленок других смесей, в частности, с пленкой этилена с хлором, демонстрировавшей хрупкое поведение с трещинообразованием и отсутствием спекания. При  $T_0 = 28$  К пленка метана с хлором была пластичной.

При изучении первого колебания спекания в состоянии оптически-мутной среды, в свете некогерентного источника, исследовалась форма крупных оптических неоднородностей. Кривым поверхностям границ раздела фаз, в развиваемых модельных представлениях механизма колебаний спекания, отводится важная роль. Установлено, с применением визуализатора, что форма этих неоднородностей – крупных пор является шарообразной.

II. Проверялось выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера на использованной длине волны  $\lambda_1 = 337$  нм (азотный лазер с  $P = 1$  мВт) в диапазоне изменений оптических плотностей  $D = 3 \div 6$ , наблюдавшихся в образцах. Фотолиз осуществлялся в полосе диссоциативного поглощения молекул  $\text{Cl}_2$ . Прозрачность метана и продуктов реакции на  $\lambda_1$  позволяла изучать кинетику реакции по производной, дающей темп убыли оптической плотности  $dD/dt$  в зоне реактора, ограниченной лазерным пятном. Изотермичность обеспечивалась эффективным теплоотводом на подложку. Чтобы убедиться в этом, исследовался квантовый выход реакции  $Y$  в зависимости от интенсивности лазерного пучка в пределах от  $0,1I_0$  до  $1,2I_0$ , где  $I_0 = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$  – интенсивность фотолизующего пучка. Независимость  $Y$  от  $I$  подтвердила, что при  $I_0$  лазерным нагревом практически можно пренебречь. Сечение поглощения молекулы хлора на длине волны  $\lambda_1$  известно:  $\sigma = 2 \times 10^{-19} \text{ см}^2$ , квантовый выход расхода этих молекул в фотохимической реакции  $Y = (dD/dt)/\sigma \times I_0$ .

Во всех опытах по исследованию низкотемпературной части зависимости  $Y(T)$  применялся следующий порядок прохождения начального этапа: 1) формирование образца в ОР; 2) плавное охлаждение ( $-1 \text{ К/мин}$ ) с проведением  $5 \div 6$  измерений до 13 К. В опытах № 1, 2, 3 вместе с неизменностью квантового выхода расхода молекул хлора  $Y$  регистрировались неизменность фазы колебания спекания, то есть наблюдалось «замораживание» колебания спекания. В опыте № 4 спекание не наблюдалось при любых температурах от 13 до 57 К. Отсчеты  $Y$  и  $T$  выше

точки стеклования ( $T_g$ ) получены в режиме кратковременного приближения к границе испарения пленки конденсата, где начинается ухудшение оптического качества образца. Алгоритм приготовления образца № 4 был следующим: после прохождения трех полных колебаний спекания при температурах вблизи ( $T_g + 2$  К) и достижения третьего по счету просветления пленки применялся 15-минутный изотермический ультразвуковой «отжиг». Считается, что в структуре образца достигалась невырожденная аморфная упаковка, что подтверждается ходом температурной зависимости  $Y(T)$ , численным значением температуры стеклования  $T_g \approx 2/3 T_m$  [5] и большим значением величины  $E_{a4}$ .

В результате критического анализа методических приемов экспериментирования установлен окончательный вариант алгоритма проведения опытов 1, 2, 3 по исследованию температурных зависимостей  $Y$  в диапазонах температур по обе стороны от температур стеклования, предполагающий учет фазы колебания спекания для выбранного на образце реактора и проведения всех температурных исследований при  $T > T_g$  в идентичных условиях, а именно: 1) получение 4–5 отсчетов только при нагревании ( $+dT/dt$ ); 2) выдерживание одинакового темпа нагревания 4 К/мин; 3) выработка не более чем 15 % молекул хлора в реакторе; 4) после однократного нагревания в опытах (кроме № 4) образцы считались непригодными. Результаты измерений представлены на рисунке 1, часть А, в виде графиков  $Y(T)$ .

В практике матричной изоляции [2; 3] твердopodobное поведение именуется «жесткой матрицей», указываются значения температуры  $T < 0,3 T_m$ , при которых отсутствуют структурные перестройки матрицы и не наблюдается диффузия изолированных в ней частиц. Интервал температур от 0,3 до 0,5  $T_m$  рекомендован для «отжига» матрицы. Верхние отметки  $T$  при температурном исследовании активных состояний 1, 2, 3 соответствовали значению 0,5  $T_m$ . Получение восходящего участка для образца № 4 потребовало «забросов» к границе испарения образца 57 К.

Выделяя явление колебаний спекания, следует подчеркнуть, что наблюдение за 240 мин трех полных затухающих колебаний произведено в области аномального стеклования при температуре  $T_g + 2$  К, то есть в низкотемпературной части интервала «отжига». При температурах  $T < T_g$  наблюдалось прекращение спекания в колебательном режиме, с фиксацией фазы  $\Phi_1$ . Продолжительность наблюдения в интервале от 13 до 22 К достигала 120 минут. При нагревании выше  $T_g$  колебания спекания возобновлялись, фаза вновь изменялась во времени от  $\Phi_1$ . Для образцов 1, 2, 3 (см. рис. 1, часть А) на температурных зависимостях квантового выхода расхода молекул хлора  $Y$  под лазерным пучком при  $T < T_g$  регистрировалась «полка» с неизменным  $Y$  – низкотемпературный предел (НТП). При нагреваниях выше  $T_g$  ( $T_{g1}, T_{g2}, T_{g3}$ ) наблюдалось возрастание  $Y$  – аррениусовские области. Эффективные энергии активации реакции исследовались по 4–5 отсчетам в аррениусовских областях при названном высоком темпе нагрева, то есть методом «быстрых забросов» до отметки  $T = 45$  К. Далее приводятся значения  $Y$  на НТП (точка «старта») и рассчитанные по численным значениям пар « $Y - T$ » энергии активации, а также температуры стеклования  $T_g$  для разных состояний колебательного процесса: до первого колебания спекания  $Y_1 = 0,2$ ;  $E_{a1} = 1$  кДж/моль;  $T_{g1} = 27$  К; после первого колебания спекания  $Y_2 = 0,12$ ;  $E_{a2} = 6$  кДж/моль;  $T_{g2} = 33$  К; после второго колебания спекания (измерение в центре образца)  $Y_3 = 0,06$ ;  $E_{a3} = 11$  кДж/моль;  $T_{g3} = 38$  К; после третьего колебания спекания и дополнительного ультразвукового «отжига» (измерение в просветлившемся центре образца)  $Y_4 < 0,001$ ;  $E_{a4} = 29$  кДж/моль;  $T_{g4} = 53$  К. Приведенные значения энергии активации следует сравнивать со значением  $E_a = 16$  кДж/моль для газа.

В пользу наличия цепного химического превращения свидетельствуют значения  $Y$ , превосходящие единицу в «аррениусе», и наблюдения непродолжительного темного реагирования даже при  $Y = 0,2$ .

### Обсуждение

Обычно практикуется изучение процесса стеклования по температурным зависимостям физических величин, определяемых структурой стеклообразующих систем [5]. Такой физичес-

кой величиной, в частности, является  $Y$ , характеризующий темп химического превращения в реакторе. Выбор места и времени создания реактора на образце были систематизированы, и реактор выступил зондом состояния структуры, а получение  $Y$  и  $E_a$  – целями зондирования.

Схема реакции приведена в [1]. В газовой и жидкой фазах эндотермичность реакции составляла  $\Delta H = 4$  кДж/моль [6; 10], а энергия активации в газовой фазе – 16 кДж/моль [1]. Заметим, что роль клеточного эффекта в разупорядоченных твердых средах с высокой активностью, с большой избыточной энергией, то есть энергоемких средах, все более минимизируется по мере увеличения их активности [3].

На предложенных температурных зависимостях  $Y(T)$  области аномального стеклования [5] разделяют НТП с твердоподобным поведением среды и высокотемпературную часть – аррениусовскую, с жидкоподобным поведением. В каждом случае область аномального стеклования (ОАС) содержит  $T_g$  – точку перелома в типе поведения. Численные значения ее зависят от степени структурной релаксации, что следует из соответственных пар значений  $E_a$  и  $T_g$ .

НТП – «полка» на графике  $Y(T)$  объясняется неизменяемостью коэффициентов диффузии при твердоподобном поведении и условий для протекания энергетических цепей в «замороженном» перколяционном кластере.

Диффузия в стекле, пересыщенном вакансиями, включает движения по вакансиям и их малым агрегатам. Ниже  $T_g$  локальные фрагменты структуры и весь перколяционный кластер плавно утрачивают способность иметь различные молекулярные расположения, иначе говоря, в нем выключаются конфигурационные степени свободы (что должно привести к изменению теплоемкости), становится невозможным капиллярное движение жидкоподобного конденсата и, соответственно, прекращается спекание в колебательном режиме.

Проводилось зондирование и в области аномального стеклования (ОАС). Для ОАС характерна неоднозначность  $Y$ , дополнительно здесь требуется учитывать: темп и направление движения по температуре ( $\pm dT/dt$ ); продолжительность общей выдержки при  $T > T_g$ ; фазу колебания спекания – в связи с заметным проявлением структурного гистерезиса в этой области. Важная особенность состоит в том, что расходование запасенной энергии  $q_{st}$  в ОАС начинает осуществляться двумя способами: и на увеличение конфигурационной энтропии, и на активацию химического превращения. Поэтому  $Y$  в ОАС снижался, однако на рисунке 1, часть А, эти точки не нанесены. Здесь для четырех опытов положения ОАС на температурной оси изменяются, а штриховыми линиями показаны экстраполяции для НТП и восходящей ветви. Они дают в месте пересечения точку перелома – значение температуры стеклования  $T_g$ , определение которой необходимо для предсказания типа поведения неравновесной структуры образца.

Опыт № 4 соответствует достижению конечного состояния – конфигурации правильной аморфной сетки, то есть равновесной структуре, получившейся из разупорядоченной стеклообразной фазы. В этом, конечном в эволюции состоянии, конфигурационная энтропия стремится к нулю и энергоемкость  $q_{st}$  тоже приближается к нулю.

Продолжим формирование модельных представлений для частных составляющих процессов, в составе сложного явления колебательной релаксации, по температурной зависимости колебаний в области аномального стеклования. Если образец охлаждался от  $(T_g + \Delta T)$ , то в ОАС постепенно прекращается спекание, что связывается с исчезновением молекулярной подвижности. При этом «замораживание» фазы колебания спекания  $\Phi_1$  не следует связывать с схлопыванием микропустот, поскольку имеет место возобновление колебаний при последующем нагревании с фазой  $\Phi = 2\pi/T + \Phi_1$ . Совокупность внешних проявлений позволяет косвенно судить о свойствах структуры – «замораживается» неравновесная конфигурация аморфной сетки, прекращается агрегация вакансий, утрачивается способность к жидкоподобному капиллярному передвижению среды. Если же производить нагревание пленки от  $(T_g - \Delta T)$ , то в области аномального стеклования возобновляются колебания спекания, поскольку восстанавливается способность к перетеканию и включается распространенный в природе механизм – капиллярное передвижение среды.

Свойство кривых поверхностей жидкости с различной кривизной создавать разность давлений на концах капилляров, предположительно, является тем основным механизмом, который определяет ход температурной зависимости поведения колебаний спекания.

Детализируя важнейшие свойства активной среды – коллективные эффекты и сильное самовоздействие, отметим, что порции избыточной энергии, размещенные в отдельных пространственно-разнесенных структурных ловушках, перетекают и аккумулируются в виде энергетических цепей. Цепи обрываются с наибольшей вероятностью на поверхностях крупных пор, успешно обтекая мелкие агрегаты вакансий, а также и в реакторе-зонде, если таковой создается лазерным пучком в образце, и в потоке текущей жидкоподобной среды. Каждое звено энергетической цепи представляет собой активационный выход молекулы из своей структурной ловушки, и этот акт является затратным, но общий баланс энергии в цепи положительный и может сравниваться с энергетикой связей в поле вандерваальсовских сил. Представления об индукционном периоде, который регистрировался в реакторе при каждом зондировании, следующие – это отрезок времени, необходимый для накопления в реакторе множественных повреждений структуры, на которых станут обрываться энергетические цепи, активирующие цепное химическое превращение.

На рисунке 1, часть B, по оси абсцисс отложено число полных колебаний спекания  $N$ . Установлено опытным путем, что время их прохождения может быть уменьшено на порядок воздействием ультразвука на образец [9]. По оси ординат отсчитана эффективная энергия активации фотохимического превращения в реакционноспособном стекле с разной степенью неравновесности структуры –  $E_a$  в кДж/моль. Также на оси ординат отложена мера активности неравновесной среды  $\alpha$  (возрастает сверху вниз). Наибольшая активность  $\alpha = 1,0$  приписывается исходному состоянию – образец № 1, с  $E_{a1} = 1$  кДж/моль; наименьшая активность у образца № 4 с  $E_{a4} = 29$  кДж/моль.

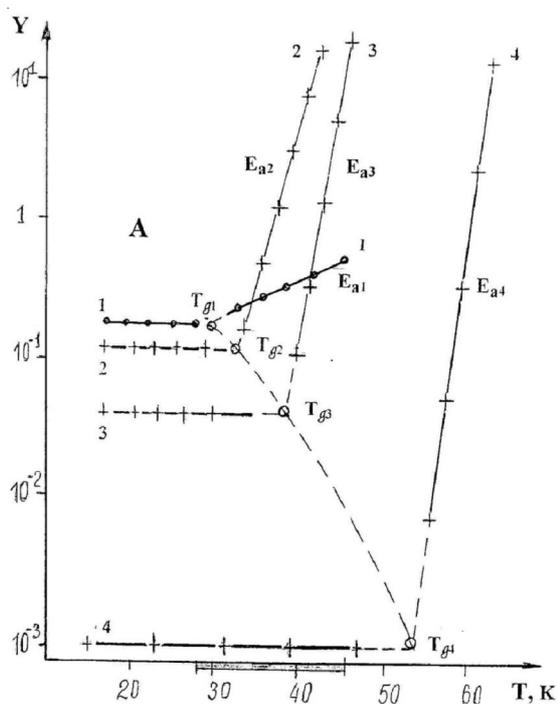


Рис. 1, часть A. Температурная зависимость квантового выхода расхода молекул хлора  $Y$  в реакторе, созданном лазерным пучком с длиной волны  $\lambda_1 = 337$  нм, в пленке стеклообразного конденсата метана с хлором при температурах от 13 до 57 К:

- 1, 2, 3, 4 – различные состояния неравновесной структуры, спекающегося в колебательном режиме конденсата:
- 1 – до первого колебания; 2 – после первого колебания; 3 – после второго колебания спекания;
- 4 – образец равновесной структуры после третьего колебания спекания и ультразвукового отжига в области аномального стеклования.  $E_{a1}, E_{a2}, E_{a3}, E_{a4}$  – эффективные энергии активации при разных состояниях структурной неравновесности;  $T_{g1}, T_{g2}, T_{g3}, T_{g4}$  – температуры стеклования для разных состояний структурной релаксации, отсчет которых дается количеством полных колебаний спекания

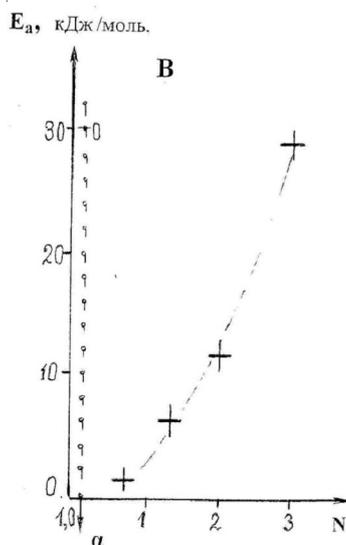


Рис. 1, часть В. Эффективная энергия активации фотохимического превращения в реакционно-способном стекле метана с хлором  $E_a$  при разных неравновесностях структуры, измеряемых количеством  $N$  колебаний спекания, которые прошли в образце. Полным колебанием считалось прохождение процессов от «просветления» до «просветления»,  $\alpha(N)$  – введенная в работе мера активности среды при дискретизации релаксации неравновесной структуры посредством счета колебаний спекания

### Заключение

На температурной зависимости  $Y(T)$  точка перегиба разделяет области твердоподобного поведения, где спекание приостанавливается, и жидкоподобного поведения, где спекание протекает в колебательном режиме. Важная роль при колебаниях спекания принадлежит капиллярному движению (течению) жидкоподобной среды при наличии эффектов самовоздействия. Обсуждена активность  $\alpha$  метастабильной неравновесной среды. В соответствие ей можно поставить конкретные численные значения эффективной энергии активации фотохимической реакции между компонентами смеси –  $E_a$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бендерский, В. А. Кинетика фотолиза хлора в механически-напряженных матрицах метана при 15–60 К / В. А. Бендерский, В. А. Титов, П. Г. Филиппов // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 278. – С. 1157.
2. Крейдок, С. Матричная изоляция / С. Крейдок, А. Хинчклиф; пер. с англ. А. К. Мальцева. – М.: Мир, 1978. – 173 с.
3. Криохимия / под ред. М. Московича, Г. Озина; пер. с англ. В. А. Батюка, И. А. Леенсона. – М.: Мир, 1979. – 594 с.
4. Лифшиц, И. М. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов / И. М. Лифшиц, В. В. Слезов // ЖЭТФ. – 1958. – Т. 35, вып. 2 (8). – С. 479–492.
5. Сандитов, Д. С. Физические свойства неупорядоченных структур / Д. С. Сандитов, Г. М. Бартеков. – Новосибирск: Наука, 1982. – 256 с.
6. Сергеев, Г. Б. / Г. Б. Сергеев, А. В. Пуховский, В. В. Смирнов // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 252. – С. 685–689.
7. Слезов, В. В. Диффузионный распад твердых растворов / В. В. Слезов, В. В. Сагалович // Успехи физ. наук. – 1977. – Т. 151, вып. 1. – С. 67.
8. Титов, В. А. Колебания спекания в напыленной пленке метана и метана с хлором при гелиевых температурах / В. А. Титов // ЖТФ. – 2011. – Т. 56, № 5. – С. 713–717.
9. Титов, В. А. Осциллирующее спекание напыленной пленки / В. А. Титов // Изв. Волгогр. гос. техн. ун-та: межвуз. сб. науч. ст. – Волгоград, 2010. – № 3 (63). – С. 56–63.

10. Bell, T. M. / T. M. Bell, K. A. Perkins, P. G. Perkins // Chem. Phys. – 1977. – V. 81. – P. 2611–2616.
11. Medina, I. On the existence of phase IV of solid methane / I. Medina // Chem. Phys. Let. – 1982. – V. 85, № 1. – P. 91–93.
12. Yamamoto, T. Theory of phase transitions in solid methanes / T. Yamamoto, Y. Kataoka, K. Okada // J. Chem. Phys. – 1977. – V. 66, № 6. – P. 2701–2708.

## АКТИВНЫЕ СРЕДЫ КОНГЛОМЕРАЦИОННОЙ ПЛЕНКИ ИЗ МЕТАНА С ХЛОРОМ ПРИ ГЕЛИЕВОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

*V.A. Titov*

Amorphous film was prepared by vapor deposition on stand, cooling to helium temperature. We had every reason to believe that an excess of energy, configuration entropy and free volume in form of vacancies or its aggregates were given. Temperature relationship of decay of this metastable system (active media) was investigated. Oscillatory conglomeration was observed. Structure – sensitive zond – puls of laser photochemical reactions, its numerical characteristics were used for measuring of activity of the media.

**Key words:** *energetical glass film, supersaturation by vacancies, oscillations, selfaction of media, laser photolysis, temperature studying.*