

# Перенос тепла низкочастотными фононами и «диффузными» модами в молекулярных кристаллах

В.А. Константинов

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

Статья поступила в редакцию 2 октября 2002 г.

Для описания поведения изохорной теплопроводности молекулярных кристаллов в ориентационно упорядоченных фазах предложена модель, в которой тепло переносится низкочастотными фононами, а выше границы подвижности — «диффузными» модами, мигрирующими случайным образом с узла на узел. Граница подвижности  $\omega_0$  находится из условия, что длина свободного пробега фонона, определяемая процессами переброса, не может стать менее половины длины волны. Коэффициент Бриджмена  $g = -(\partial \ln \Lambda / \partial \ln V)_T$  является средневзвешенным по этим модам, объемная зависимость которых сильно различается. В рамках предложенной модели анализируется теплопроводность  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , нафталина  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , антрацена  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  и гексаметилентетрамина  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ . Показано, что при расчете нижнего предела теплопроводности молекулярных кристаллов необходимо учитывать перенос вращательной энергии с узла на узел.

Для опису поведінки ізохорної теплопровідності молекулярних кристалів в орієнтаційно впорядкованих фазах запропоновано модель, в якій тепло переноситься низькочастотними фононами, а вище від границі рухливості — «дифузними» модами, що мігрують випадковим чином з вузла на вузол. Границя рухливості  $\omega_0$  знаходиться із умови, що довжина вільного пробігу фонона, яка визначається процесами перекиду, не може стати меншою половини довжини хвилі. Коефіцієнт Бріджмена  $g = -(\partial \ln \Lambda / \partial \ln V)_T$  є середньозваженим по цим модам, об'ємна залежність котрих суттєво відрізняється. В рамках запропонованої моделі аналізується теплопровідність  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , нафталіну  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , антрацену  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  і гексаметілентетраміну  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ . Показано, що при розрахунку нижньої границі теплопровідності молекулярних кристалів необхідно враховувати перенесення обертальної енергії з вузла у вузол.

PACS: 66.70.+f, 63.20.Ls

*Посвящается моему учителю и соавтору большинства работ академику НАН Украины В.Г. Манжелию, во многом определившему развитие данного направления исследований.*

## Введение

Принято считать, что в диэлектрических кристаллах тепло переносится фононами, которые являются квантами энергии каждой моды колебаний; длина свободного пробега определяется скоростью обмена энергией между фононами различных мод. При температурах порядка и выше дебаевских

( $T \geq \Theta_D$ ) обычно используют следующее выражение для теплопроводности [1,2]:

$$\Lambda = K \frac{ma\Theta_D^3}{\gamma^2 T}, \quad (1)$$

где  $m$  — средняя атомная (молекулярная) масса,  $a^3$  — объем, приходящийся на атом (молекулу),  $\gamma = -(\partial \ln \Theta_D / \partial \ln V)_T$  — параметр Грюнайзена,

$K$  — структурный множитель. Для выполнения закона  $\Lambda \propto 1/T$  необходимо, чтобы объем кристалла оставался неизменным, иначе колебательные моды (а с ними  $\Theta_D$ ,  $a$  и  $\gamma$ ) будут меняться и это приведет к другой температурной зависимости теплопроводности. Это условие особенно важно в случае молекулярных кристаллов, имеющих большие коэффициенты теплового расширения. Зависимость теплопроводности от удельного объема может быть описана с помощью коэффициента Бриджмена [2,3]:

$$g = -(\partial \ln \Lambda / \partial \ln V)_T. \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует, что для кристаллов

$$g = 3\gamma + 2q - 1/3, \quad (3)$$

где  $q = (\partial \ln \gamma / \partial \ln V)_T$ . Обычно при температурах порядка и выше дебаевских предполагается, что  $\gamma \propto V$  и второй коэффициент Грюнайзена  $q \approx 1$  [2,3].

При повышении температуры интенсивность процессов фонон-фононного рассеяния увеличивается и длина свободного пробега  $l$  уменьшается, однако она не может стать меньше половины длины волны фонона  $\lambda/2$  [4]. Если все колебательные моды рассеиваются на дистанции порядка  $\lambda/2$ , теплопроводность достигает своего нижнего предела  $\Lambda_{\min}$ :

$$\Lambda_{\min} = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{6} \right)^{1/3} k_B n^{2/3} (v_l + 2v_t), \quad (4)$$

где  $v_l$  и  $v_t$  — продольная и поперечная скорости звука,  $n = 1/a^3$  — число атомов в единице объема. При постоянном объеме нижний предел теплопроводности решетки не должен зависеть от температуры при  $T \geq \Theta_D$ , в то время как при давлении насыщенного пара  $\Lambda_{\min}$  может слабо изменяться вследствие температурной зависимости величин  $n$ ,  $v_l$  и  $v_t$ . Если использовать усредненную по поляризациям скорость звука и учесть, что  $\Theta_D = v(\hbar/k_B)(6\pi^2 n)^{1/3}$ , получаем  $\Lambda_{\min} \propto \Theta_D/a$  и

$$g = \gamma + 1/3. \quad (5)$$

Теплопроводность достигает своего нижнего предела  $\Lambda_{\min}$  в аморфных телах и сильно разупорядоченных кристаллах [2,4]. Значения коэффициента Бриджмена в целом коррелируют со структурой: с ростом структурного беспорядка  $g$  уменьшается; наиболее слабо теплопроводность зависит от плотности в стеклах и полимерах [3]. Возникает вопрос, могут ли трехфононные процессы рассеяния сами по себе приводить к  $\Lambda_{\min}$  в совершенных кристаллах при повышении температуры? Чтобы получить ответ, сравним теплопроводность  $\Lambda_{\text{meas}}$  ряда кристаллов, имеющих разный тип химической связи, с нижним пределом теплопроводности  $\Lambda_{\min}$  при соответствующих температурах плавления (рис. 1).

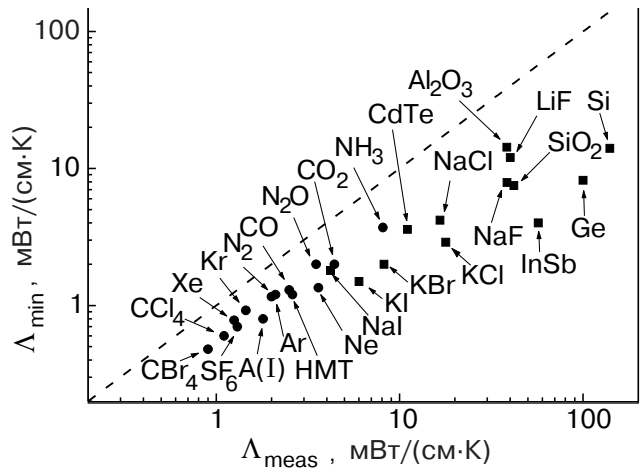


Рис. 1. Сравнение теплопроводности  $\Lambda_{\text{meas}}$  ряда молекулярных кристаллов (●), кристаллов с другими типами химической связи (■) с нижним пределом теплопроводности  $\Lambda_{\min}$  при соответствующих температурах плавления.

Данные по теплопроводности молекулярных кристаллов взяты из работ автора и [3], для остальных веществ — из [2,5–7]. Плотности и скорости звука, необходимые для расчета  $\Lambda_{\min}$ , взяты из [7–9].

Видно, что отношение  $\Lambda_{\text{meas}}/\Lambda_{\min}$  увеличивается по мере усиления кристаллической связи. В ван-дер-ваальсовых кристаллах  $\Lambda_{\text{meas}}/\Lambda_{\min} \approx 1,5-2$ , в то время как в кристаллах со структурой типа алмаза  $\Lambda_{\text{meas}}/\Lambda_{\min} \approx 10-20$ , т.е. молекулярные кристаллы и отвердевшие инертные газы — наиболее подходящие объекты для наблюдения «минимума» теплопроводности, достигаемого только за счет процессов переброса. Сильные отклонения изохорной теплопроводности от зависимости  $\Lambda \propto 1/T$ , связанные с приближением ее к своему нижнему пределу, наблюдались в отвердевших инертных газах, простых молекулярных кристаллах и их растворах [10–14]. Поведение изохорной теплопроводности отвердевших инертных газов Ar, Kr, Xe, а также твердого раствора криптон–метан было количественно описано в рамках простой модели, учитывающей, что длина свободного пробега фонона не может стать меньше половины длины волны [13–15]. В настоящей работе на примерах  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , гексаметиленetetрамина  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , нафталина  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  и антрацена  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  показано, что предложенная модель хорошо описывает температурную и объемную зависимости теплопроводности простых молекулярных кристаллов в ориентационно упорядоченных фазах.

### Модель

Настоящие расчеты проведены в рамках дебаевской модели теплопроводности [1,16] в духе подхода

Роуфосса и Клеменса [17], использовавших идею о нижнем пределе для длины свободного пробега фононов. В модели Дебая коэффициент теплопроводности  $\Lambda$  определяется выражением

$$\Lambda = \frac{k_B}{2\pi^2 v^2} \int_0^{\omega_D} l(\omega) \omega^2 d\omega, \quad (6)$$

где  $v$  — скорость звука;  $\omega_D$  — дебаевская частота ( $\omega_D = (6\pi^2)^{1/3} v/a$ );  $l(\omega)$  — длина свободного пробега фонона, которая для чистого беспримесного кристалла может быть записана в виде [1,18]

$$l_u(\omega) = v/A\omega^2 T, \quad (7)$$

$$A = \frac{18\pi^3}{\sqrt{2}} \frac{k_B \gamma^2}{m a^2 \omega_D^3}. \quad (8)$$

Выражение (7) не применимо, если  $l(\omega)$  становится порядка или меньше половины длины волны фонона:  $\lambda/2 = \pi v/\omega$ . Подобная ситуация обсуждалась ранее для случая U-процессов [17]. Предположим, что в общем случае

$$l(\omega) = \begin{cases} v/A\omega^2 T, & 0 \leq \omega \leq \omega_0, \\ \alpha \pi v/\omega = \alpha \lambda/2, & \omega_0 < \omega \leq \omega_D, \end{cases} \quad (9)$$

где  $\alpha$  — численный коэффициент порядка единицы. Частота  $\omega_0$  может быть найдена из условия

$$v/A\omega_0^2 T = \alpha \pi v/\omega_0. \quad (10)$$

Она равна

$$\omega_0 = 1/\alpha \pi A T. \quad (11)$$

Условие (10) представляет собой известный критерий Иоффе—Регеля, подразумевающий локализацию, поэтому возбуждения, частоты которых лежат выше границы фононной подвижности  $\omega_0$ , будем считать «локализованными». Поскольку полностью локализованные состояния не дают вклад в теплопроводность, локализация предполагается слабой и возбуждения могут перескакивать с узла на узел диффузным образом, как это трактовали Кахил и Пол [4]. Такая точка зрения в целом не противоречит выводам работы [19], в которой на примере аморфного кремния была сформулирована теория для промежуточного случая, когда беспорядок достаточен, чтобы колебания не распространялись, но недостаточен для локализации. Идея состояла в том, что доминирующее рассеяние корректно описывалось гармоническим гамильтонианом и сводилось к одночастичной задаче расщепленных осцилляторов. Отсюда теплопроводность могла быть точно рассчитана по формуле, аналогичной формуле Кубо—Гринвуда

для электропроводности разупорядоченных металлов. Расчеты авторов показали, что в данном случае идентификация порога Иоффе—Регеля с локализацией неверна. Хотя колебания, доминирующие при высокотемпературном переносе тепла, лежат вблизи порога андерсоновской локализации, однако, за исключением узкой полосы состояний, они не полностью локализованы.

Больцмановская теория каждой колебательной моде с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и скоростью распространения  $\mathbf{v} = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$  приписывает диффузность  $D_k = vl/3$ , где  $l$  — средняя длина свободного пробега. Авторы обнаружили, что хотя колебания и не локализованы, им нельзя приписать определенный волновой вектор или скорость. Тем не менее они переносят тепло, давая вклад в теплопроводность порядка  $C_i(T)D_i/V$  на моду  $i$ , где теплоемкость  $C_i(T) = k_B$  при  $T \geq \Theta_D$ ,  $D_i$  — не зависящая от температуры «диффузность» моды. Численный расчет во многом подобен расчету, проводимому согласно теории Больцмана, и подтверждает концепцию «нижнего предела» теплопроводности в том виде, как ее обсуждали Слек [2] и Кахил, Ватсон, Пол [4].

Если  $\omega_0 > \omega_D$ , то длина свободного пробега всех мод превышает  $\lambda/2$  и теплопроводность равна

$$\Lambda_{\text{ph}} = \frac{k_B \omega_D}{2\pi^2 v A T}. \quad (12)$$

Легко убедиться, что с точностью до структурного коэффициента она совпадает с (1).

Если  $\omega_0 \leq \omega_D$ , то интеграл теплопроводности (6) разбивается на две части, описывающие вклады в перенос тепла низкочастотных фононов и высокочастотных «диффузных» мод:

$$\Lambda = \Lambda_{\text{ph}} + \Lambda_{\text{loc}}. \quad (13)$$

В высокотемпературном пределе ( $T \geq \Theta_D$ ) эти вклады составляют

$$\Lambda_{\text{ph}} = \frac{k_B \omega_0}{2\pi^2 v A T}, \quad (14)$$

$$\Lambda_{\text{loc}} = \frac{\alpha k_B}{4\pi v} (\omega_D^2 - \omega_0^2). \quad (15)$$

Задача определения коэффициента Бриджмена в настоящей модели сводится к нахождению производной по объему от (13). Учитывая, что  $(\partial \ln A / \partial \ln V)_T = 3\gamma + 2q - 2/3$ , получаем

$$g = \frac{\Lambda_{\text{ph}}}{\Lambda} g_{\text{ph}} + \frac{\Lambda_{\text{loc}}}{\Lambda} g_{\text{loc}}, \quad (16)$$

где

$$g_{ph} = 5\gamma + 4q - 1, \quad (17)$$

$$g_{loc} = - \left( \frac{\partial \ln \Lambda_{loc}}{\partial \ln V} \right)_T = \\ = -\gamma + \frac{1}{3} + \frac{2}{\omega_D^2 - \omega_0^2} (\omega_D^2 \gamma - \omega_0^2 \gamma_0), \quad (18)$$

$$\gamma_0 = 3\gamma + 2q - 1/3. \quad (19)$$

При  $\omega_0 \geq \omega_D$  объемная зависимость теплопроводности определяется выражением (3).

Подстановкой (11) в (15) теплопроводность при  $\omega_0 \leq \omega_D$  может быть представлена в виде

$$\Lambda(T) = \frac{k_B}{4\alpha\pi^3 v A^2 T^2} + \frac{(6\pi^2)^{2/3} \alpha k_B v}{4\pi a^2}. \quad (20)$$

Легко убедиться, что последний член в выражении (20) в точности совпадает с нижним пределом теплопроводности (4), если использовать усредненную по поляризациям скорость звука и положить  $\alpha = 1$ .

### Результаты и их обсуждение

Кристаллы, содержащие молекулы или молекулярные ионы, более сложны, чем содержащие только атомы и ионы, так как обладают как трансляционными, так и ориентационными степенями свободы. Они могут образовывать особого типа фазы, как, например, жидкие кристаллы и ориентационно-разупорядоченные фазы. Если нецентральные силы велики, а температура достаточно низкая, то существует дальний ориентационный порядок в расположении осей молекул. Молекулы совершают малые колебания вокруг избранных осей (либрации) таким образом, что движение соседних молекул коррелировано и по кристаллу распространяются коллективные ориентационные возбуждения (либроны). Основная трудность описания ориентационной подсистемы состоит в значительной ангармоничности либрационных движений. Из оценки амплитуд либраций и анализа термодинамических свойств молекулярных кристаллов следует, что ангармонические эффекты для вращательной подсистемы существенны даже при температурах, много ниже температур ориентационного упорядочения этих кристаллов, в то время как трансляционные колебания достаточно хорошо могут быть описаны в гармоническом приближении [9].

Трансляционные и ориентационные виды движения в молекулярных кристаллах вообще не являют-

ся независимыми, а реализуются в виде связанных трансляционно-ориентационных колебаний. Тем не менее при достаточно низких температурах часто пользуются упрощенным представлением о возможности независимого описания трансляционной и ориентационной подсистем. При таком описании предполагается, что трансляционно-ориентационное взаимодействие приводит только к перенормировке закона дисперсии вращательных возбуждений и, соответственно, скоростей звука. В этом приближении либрационные колебания приводят к дополнительному вкладу в тепловое сопротивление кристалла  $W = 1/\Lambda$ , которое растет пропорционально температуре, так что их вклад может быть учтен простой перенормировкой коэффициента  $A$  в выражении (7) [20].

Если нецентральные силы относительно малы, а температура достаточно высока, то молекулы могут обладать значительной ориентационной свободой. В этом случае существует ряд доступных для молекулы ориентаций и она может переходить от одной ориентации к другой. В отдельных случаях пределом такого переориентационного движения может являться непрерывное вращение. Растворивание вращательного движения молекул сопровождается ростом изохорной теплопроводности [21], и длина свободного пробега уже не описывается простым выражением (7). Проиллюстрируем сказанное выше на некоторых конкретных примерах.

Кристаллы  $CO_2$  и  $N_2O$  образованы линейными молекулами и имеют структуру типа *Pa3*. Элементарная ячейка содержит четыре молекулы, центры тяжести которых расположены в узлах ГЦК решетки, а оси направлены вдоль пространственных диагоналей куба. Нецентральная часть межмолекулярного взаимодействия в этих кристаллах определяется в основном квадруполь-квадрупольным взаимодействием. В  $CO_2$  и  $N_2O$  оно столь велико, что ориентационное упорядочение сохраняется вплоть до температур плавления. Высокотемпературные значения  $\Theta_D^\infty$  для  $CO_2$  и  $N_2O$  составляют соответственно 128 и 120 К, а температуры тройных точек равны 216,6 и 182,4 К [9].

Изохорная теплопроводность  $CO_2$  и  $N_2O$  для кристаллов с молярными объемами  $V_m = 25,8$  и  $27,02 \text{ см}^3/\text{моль}$  показана на рис. 2 (черные квадраты), согласно работе [11]. Такие объемы соответствуют равновесным условиям при 0 К. Коэффициенты Бриджмена  $CO_2$  и  $N_2O$  при соответствующих температурах плавления равны  $5,7 \pm 0,8$  и  $6,2 \pm 0,8$ .

Компьютерная подгонка с использованием выражения (20) для теплопроводности проводилась методом наименьших квадратов путем варьирования коэффициентов  $A$  и  $\alpha$ . Параметры дебаевской моде-

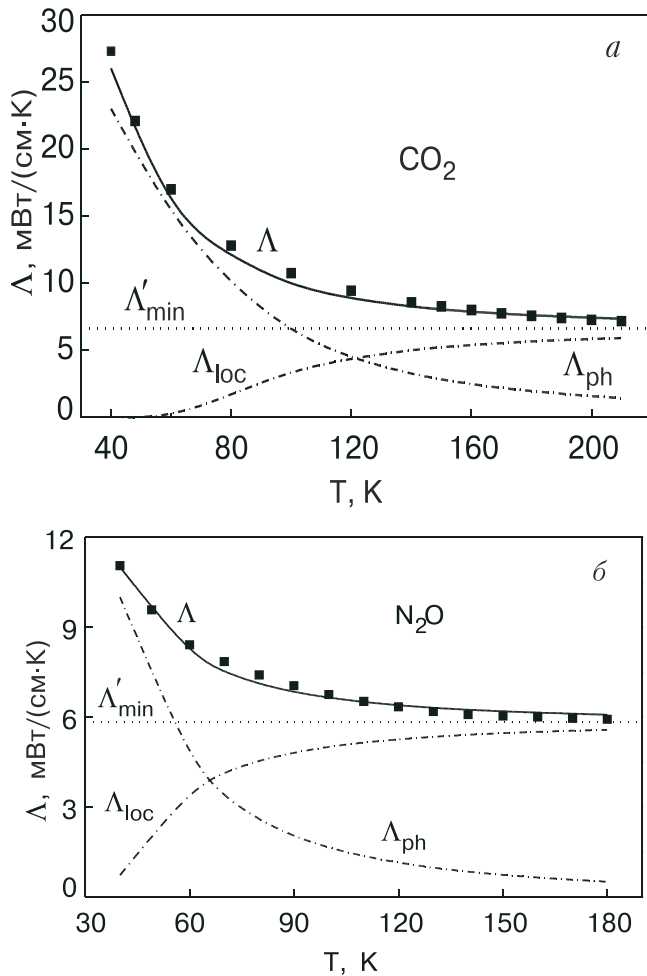


Рис. 2. Результаты подгонки изохорной теплопроводности и расчет  $\Lambda_{ph}$  и  $\Lambda_{loc}$  для образцов  $CO_2$  с молярным объемом  $V_m = 25,8 \text{ см}^3/\text{моль}$  (а) и  $N_2O$  с  $V_m = 27,02 \text{ см}^3/\text{моль}$  (б).

ли теплопроводности  $a$  и  $v$  [9], используемые при подгонке, а также полученные в результате подгонки величины  $A$  и  $\alpha$  представлены в табл. 1 совместно с рассчитанными и экспериментально полученными коэффициентами Бриджмена. Здесь же приведены коэффициенты Грюнайзена  $\gamma$  [9], которые использовались для расчета  $g$ . Второй коэффициент Грюнайзена  $q$  полагался равным единице [3].

На рис. 2 показаны результаты подгонки теплопроводности, вклады в перенос тепла низкочастотных фононов  $\Lambda_{ph}$  и высокочастотных «диффузных»  $\Lambda_{loc}$  мод, рассчитанные согласно (14) и (15), и нижние пределы теплопроводности  $\Lambda'_{min}$ , полученные подгонкой. Видно, что «локализация» высокочастотных мод начинается в  $CO_2$  выше 60 К, а в  $N_2O$  заметно раньше — при 30 К. Аналогичным способом были рассчитаны вклады в перенос тепла низкочастотных фононов и высокочастотных «диффуз-

ных» мод для гексаметилентетрамина  $(CH_2)_6N_4$ , нафталина  $C_{10}H_8$  и антрацена  $C_{14}H_{10}$ .

Таблица 1

Параметры дебаевской модели теплопроводности, используемые при подгонке:  $a$  и  $v$  [9,28–31], полученные в результате подгонки величины  $A$  и  $\alpha$ , коэффициенты Грюнайзена  $\gamma$  [9,28–29], рассчитанные  $g_{th}$  и экспериментальные  $g_{exp}$  значения коэффициентов Бриджмена

Вещество	$a$ , $10^8 \text{ см}$	$v$ , км/с	$\gamma$	$A$ , $10^{16} \text{ с/К}$	$\alpha$	$g_{exp}$	$g_{th}$
$CO_2$	3,5	2,0	2,5	0,8	2,7	5,7	4,8
$N_2O$	3,6	1,9	2,5	1,73	2,3	6,2	4,4
$(CH_2)_6N_4$	5,5	2,5	3,0	0,42	3,1	8,9	8,9
$C_{10}H_8$	5,6	2,4	3,0	0,41	3,5	8,5	8,5
$C_{14}H_{10}$	6,1	2,2	3,0	0,35	4,3	8,9	9,3

Гексаметилентетрамин (ГМТ) — высокосимметричный органический кристалл, который часто сравнивают с алмазаном. Несмотря на сходство молекул, имеющих в обоих случаях глобулярную форму, различие в кристаллических свойствах этих двух соединений очень велико. Вплоть до температуры тройной точки  $T_t \sim 540 \text{ К}$  ГМТ существует только в одной ориентационно упорядоченной кристаллической фазе с ОЦК структурой пространственной группы  $I43m$  и содержит одну молекулу в элементарной ячейке [22]. Хотя молекулы ГМТ неполярны, предполагается, что существуют строго направленные силы между этими молекулами в кристалле вследствие локальной полярности, сосредоточенной на атомах азота. Температура Дебая ГМТ равна 170 К при абсолютном нуле и  $\Theta_D^\infty \sim 110 \text{ К}$  в высокотемпературном пределе.

Теплопроводность твердого ГМТ была исследована Уигреном и Андерссоном при давлении 100 МПа [23]. На рис. 3,а показана теплопроводность, пересчитанная к постоянному объему  $V_m = 101,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ , с использованием данных по тепловому расширению [24] и  $g = 8,9$  [3]. Значения скоростей звука, используемые при подгонке, рассчитаны из упругих констант [25].

Нафталин и антрацен (см. рис. 4) — первый и второй представители ряда линейных полиаренов. Симметрия молекул  $D_{2h}$ , структура обоих кристаллов моноклинная, пространственная группа  $P2_1/a$  с  $Z = 2$  молекулами на ячейку [26]. Температуры плавления нафталина и антрацена равны соответственно 353,5 и 489 К.

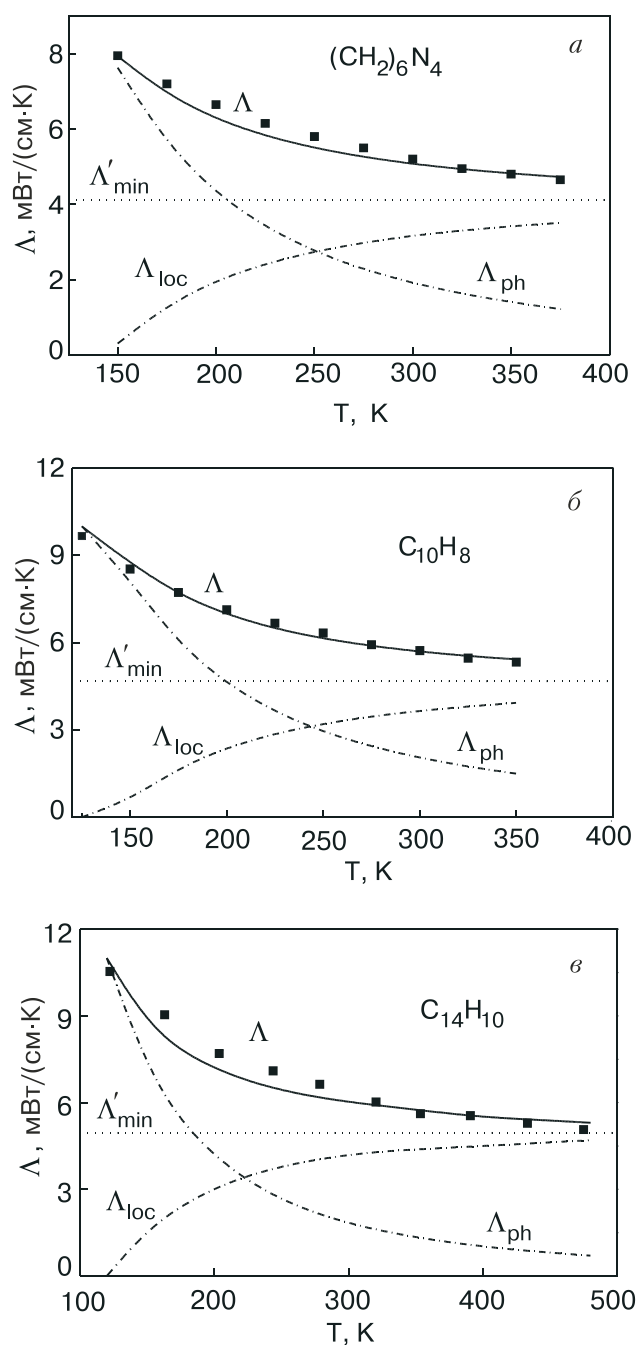


Рис. 3. Результаты подгонки изохорной теплопроводности и расчет  $\Lambda_{ph}$  и  $\Lambda_{loc}$  для образцов ГМТ с молярным объемом  $V_m = 101,5 \text{ см}^3/\text{моль}$  (а), нафталина с  $V_m = 103,3 \text{ см}^3/\text{моль}$  (б) и антрацена с  $V_m = 138,6 \text{ см}^3/\text{моль}$  (в).

Многие теплофизические свойства этих веществ изучены достаточно подробно. Нафталин и антрацен часто используют как модельные кристаллы для теоретических расчетов. В частности, в [26] представлена модель динамики решетки кристаллических нафталина и антрацена, рассчитаны кривые дисперсии, плотности состояний и упругие константы.

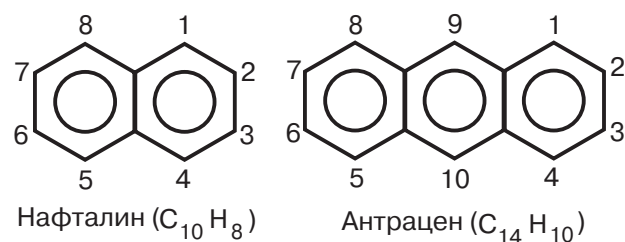


Рис. 4. Структурные формулы нафталина и антрацена.

Теплопроводность нафталина и антрацена была исследована при давлении 100 МПа [23]. На рис. 3,б показана теплопроводность нафталина, пересчитанная к постоянному объему  $V_m = 103,3 \text{ см}^3/\text{моль}$  с использованием данных по тепловому расширению [28] и  $g = 8,5$  [3]. На рис. 3,в показана теплопроводность антрацена, пересчитанная к  $V_m = 138,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ , с учетом данных по тепловому расширению [29] и  $g = 8,9$  [3]. Значения скоростей звука, используемые при подгонке, рассчитаны из упругих констант [30,31].

На рис. 3 видно, что «локализация» высокочастотных мод во всех трех веществах начинается выше 150 К. Параметры дебаевской модели теплопроводности ГМТ, нафталина и антрацена представлены в табл. 1. Значения коэффициента  $\alpha$ , который выражает отношение нижнего предела теплопроводности  $\Lambda'_{min}$ , полученного подгонкой по (20), к  $\Lambda_{min}$ , рассчитанному согласно (4), варьируются от 2 до 4. Это значительно выше, чем для отвердевших инертных газов и твердого раствора криптон – метан, где  $\alpha$  изменялось в пределах 1,2–1,4 [13,14]. Наиболее очевидная причина такого отличия – необходимость учета передачи вращательной энергии с узла на узел. Выражение (4) для нижнего предела теплопроводности справедливо для веществ, состоящих из атомов, а не молекул, обладающих вращательными степенями свободы. Ранее Слек [2] учитывал возможность передачи тепловой энергии оптически фононами в кристаллах, состоящих из атомов разного сорта. В молекулярных кристаллах тепло переносится смешанными трансляционно-ориентационными модами, теплоемкость которых при  $T \geq \Theta_D$  насыщается пропорционально количеству степеней свободы. Учитывая это обстоятельство, можно предложить следующее выражение для нижнего предела теплопроводности молекулярных кристаллов, молекулы которых имеют  $z$  вращательных степеней свободы:

$$\Lambda^*_{min} = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{6} \right)^{1/3} \left( 1 + \frac{z}{3} \right) k_B n^{2/3} (v_l + 2v_t). \quad (21)$$

В табл. 2 представлены нижние пределы теплопроводности  $\Lambda'_{min}$ ,  $\Lambda_{min}$  и  $\Lambda^*_{min}$ . Видно, что даже с

учетом вклада вращательных степеней свободы молекул отношение  $\Lambda'_{\min}/\Lambda^*_{\min}$  в среднем равно 1,4 (за исключением антрацена, где оно несколько выше). Для отвердевших инертных газов, не обладающих вращательными степенями свободы, это отношение составляет 1,3–1,4. Следует помнить, что, хотя выражение (4) для  $\Lambda_{\min}$  в целом хорошо описывает теплопроводность аморфных тел и сильно разупорядоченных кристаллов [4], тем не менее оно имеет полуэмпирический характер. Предположение о том, что минимальная длина свободного пробега фонона равна половине длины волны, — лишь одно из возможных. Так, Слек [2] полагал ее равной длине волны фонона. Кроме того, выражение получено на основании простейшей модели, которая не принимает во внимание дисперсию фононов и реальную плотность состояний. Коэффициент  $\alpha$  представляет собой некий интегральный фактор, эффективно учитывающий несовершенство модели.

Таблица 2

Нижние пределы теплопроводности:  $\Lambda'_{\min}$ , полученные подгонкой по (20);  $\Lambda_{\min}$ , рассчитанные по (4) без учета вращательных степеней свободы;  $\Lambda^*_{\min}$ , рассчитанные согласно (21) с учетом передачи вращательной энергии с узла на узел (в мВт/см·К)

Вещество	$\Lambda'_{\min}$	$\Lambda_{\min}$	$\Lambda^*_{\min}$	$\Lambda'_{\min}/\Lambda^*_{\min}$
CO <sub>2</sub>	6,5	2,7	4,5	1,4
N <sub>2</sub> O	5,6	2,5	4,2	1,35
ГМТ	4,3	1,5	3,0	1,4
Нафталин	3,8	1,4	2,8	1,35
Антрацен	4,5	1,3	2,6	1,7
Ag	1,7	1,3	1,3	1,3
Kr	1,5	1,1	1,1	1,4
Xe	1,4	1,0	1,0	1,4

На рис. 5 приведены коэффициенты Бриджмена, рассчитанные согласно (16)–(19). Температурную зависимость  $g$  экспериментально не исследовали. Для CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O коэффициенты Бриджмена определены при температурах тройных точек [11], а для ГМТ, нафталина и антрацена при комнатной температуре ( $T \approx 300$  К) [3]. Из данных табл. 1 видно, что согласие экспериментальных и расчетных значений  $g$  вполне удовлетворительное. Большие значения  $g \approx 9$  для органических кристаллов объясняются тем, что они измерены при температурах существен-

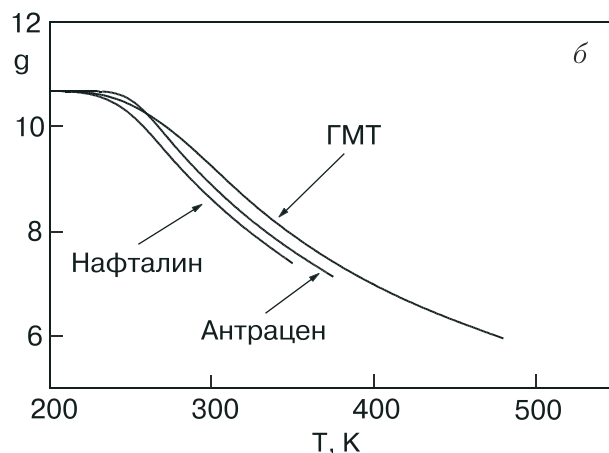
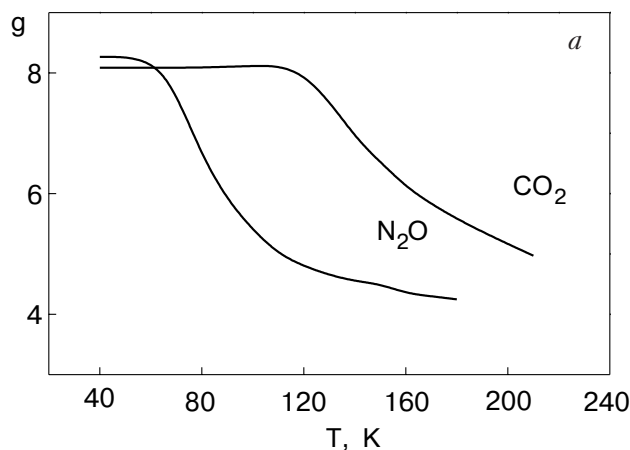


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента Бриджмена  $g = -(\partial \ln \Lambda / \partial \ln V)_T$  твердых CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O (а) и ГМТ, нафталина и антрацена (б).

но ниже температур плавления и доля тепла, переносимая низкочастотными фононами, велика. С ростом температуры зависимость теплопроводности от удельного объема должна уменьшаться в соответствии с общей тенденцией, описываемой соотношениями (16)–(19).

Можно предположить (см. рис. 1), что «локализация» высокочастотных мод в той или иной мере при  $T \geq \Theta_D$  имеет место во всех молекулярных кристаллах, как в ориентационно упорядоченных, так и в ориентационно разупорядоченных фазах. В ориентационно разупорядоченных фазах, как правило, наблюдается рост изохорной теплопроводности, который связан с ослаблением рассеяния фононов на флуктуациях ближнего ориентационного порядка при увеличении температуры [21]. Нижний предел теплопроводности в этом случае уже не может быть рассчитан прямой подгонкой по (20), так как длина свободного пробега фононов не описывается простыми выражениями (7), (8). Проиллюстрируем это на примере алмадана.

Углеводород адамантан  $C_{10}H_{16}$  является одним из наиболее тщательно изученных веществ, представляющих собой классический пример ориентационно разупорядоченной (пластической) фазы. Молекула адамантана имеет почти сферическую форму с приблизительно равномерным распределением 16-ти водородных атомов по поверхности. В низкотемпературной упорядоченной форме (II) молекулы адамантана A(II) распределены по двум взаимно перпендикулярным ориентациям так, что две соседние молекулы перпендикулярны друг другу (структура  $P42_1c$ ). При нагреве до 208,6 К происходит переход в ориентационно разупорядоченную ГЦК фазу (структура типа  $Fm\bar{3}m$ ) со скачком плотности примерно 9%, которая стабильна вплоть до температуры тройной точки 543 К [22]. Подробный анализ времен релаксации из спектров ЯМР показывает, что в упорядоченной фазе частота переориентаций молекул составляет  $10^5 \text{ с}^{-1}$  при 170 К (см. рис. 6). При повышении температуры она возрастает и вблизи температуры фазового перехода  $T_{tr}$  становится порядка  $10^8 \text{ с}^{-1}$ . Выше 208,6 К частота переориентаций скачком возрастает до  $10^{10} \text{ с}^{-1}$  и снова повышается, достигая в точке плавления  $T_m$  значения, равного примерно половине дебаевской частоты  $\nu_D$ . Энергия активации переориентаций  $E_r$  в фазах A(I) и A(II) составляет соответственно 13 и 27 кДж/моль. Поскольку время, которое молекула проводит в состоянии перескока, имеет порядок  $\nu_D^{-1}$ , время переориентации сравнимо с интервалом между скачками. Это дает основания утверждать, что молекулы в кристаллическом адамантане вблизи точки плавления приближаются к состоянию свободного вращения.

Теплопроводность твердого адамантана была исследована Уигреном и Андерссоном при давлениях 0,1; 0,8 и 2,0 ГПа [32]. На рис. 7 представлены температурные зависимости теплопроводности, приве-

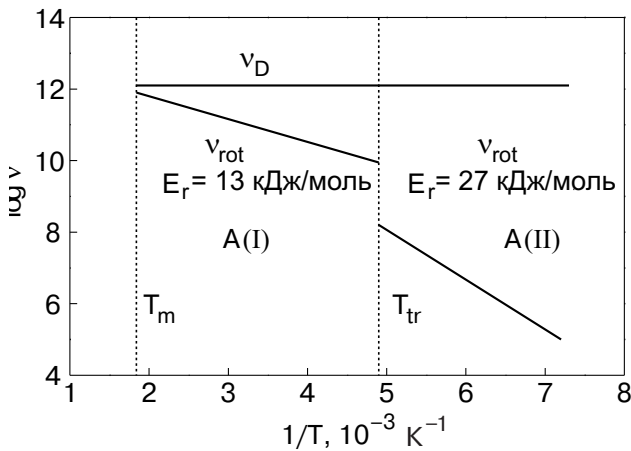


Рис. 6. Частота переориентационных скачков  $\nu$  молекул в кристаллическом адамантане [22].

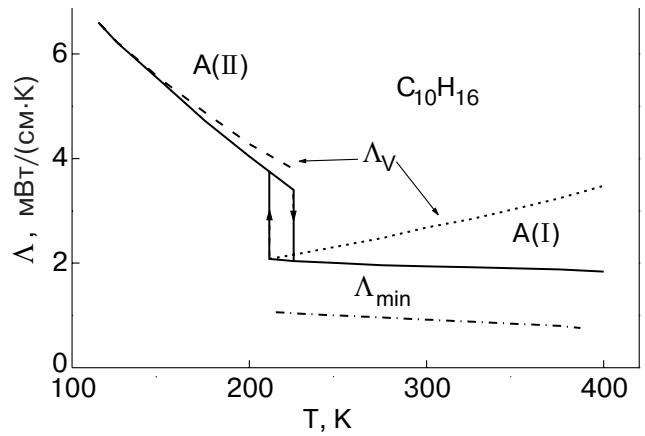


Рис. 7. Теплопроводность адамантана, пересчитанная к  $P = 0$  из данных работы [23] (сплошная линия), а также изохорная теплопроводность A(II) и A(I) для молярных объемов 107,5 и 121,5  $\text{см}^3/\text{моль}$  соответственно, полученная с использованием данных [24] (штриховые линии). Штрих-пунктирной линией показан нижний предел теплопроводности  $\Lambda_{\min}$  A(I) для изобарного случая ( $P = 0$ ) без учета вклада вращательных степеней свободы.

денные к  $P = 0$ , и изохорной теплопроводности A(II) и A(I), пересчитанной соответственно к молярным объемам 107,5 и 121,5  $\text{см}^3/\text{моль}$ , с использованием данных по тепловому расширению [24]. Коэффициенты Бриджмена  $g$  для фаз A(II) и A(I) равны 9,8 и 6,4 [3]. Нижний предел теплопроводности  $\Lambda_{\min}$  рассчитан для изобарного случая ( $P = 0$ ) без учета вклада вращательных степеней свободы. Температурные зависимости продольной и поперечной скоростей звука определяли из упругих констант работы [32].

Видно, что изохорная теплопроводность адамантана в ориентационно разупорядоченной пластической фазе растет при увеличении температуры. Этот эффект может быть обусловлен ослаблением рассеяния фононов на коллективных вращательных возбуждениях молекул по мере ослабления корреляций их вращения. К сожалению, теплопроводность адамантана исследована только до 400 К. Вполне вероятно, что она может проходить через характерный максимум и затем убывать вплоть до точки плавления, как в твердом метане [33], поскольку в обоих кристаллах вращение приближается к свободному при предплавлениях температурах.

В некоторых случаях значительная ориентационная подвижность молекул и, соответственно, рост изохорной теплопроводности наблюдается задолго до фазового перехода, как, например, в случае низкотемпературной фазы четыреххлористого углерода [34]. Обсуждавшаяся выше модель применима для «нормальных» фаз молекулярных кристаллов в отсутствие заметного переориентационного движе-



ния молекул. Нижний предел теплопроводности молекулярных кристаллов необходимо оценивать в соответствии с (21) во всех случаях, когда возможна передача вращательной энергии с узла на узел.

### Выводы

В настоящей работе показано, что температурная и объемная зависимости теплопроводности молекулярных кристаллов в ориентационно упорядоченных фазах при  $T \geq \Theta_D$  могут быть описаны в рамках модели, где тепло переносится низкочастотными фононами, а выше границы фононной подвижности — «диффузными» модами, мигрирующими случайным образом с узла на узел. Граница фононной подвижности  $\omega_0$  может быть найдена из условия, что длина свободного пробега фонона, которая определяется процессами переброса, не может стать меньше половины длины волны фонона. Коэффициент Бриджмена  $g = -(\partial \ln \Lambda / \partial \ln V)_T$  является средне-взвешенным по этим модам, объемная зависимость которых сильно различается. Показано, что при расчете нижнего предела теплопроводности молекулярных кристаллов следует учитывать передачу вращательной энергии с узла на узел.

Автор благодарит академика НАН Украины В.Г. Манжелю и профессора Р.О. Пола за плодотворную дискуссию, а также кандидата физ.-мат. наук В.П. Ревякина и инженера Е.Г. Орла за техническое содействие.

- R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Oxford, Clarendon Press (1976).
- G.A. Slack, in: *Solid State Physics*, vol. 34, H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (eds.), Academic Press, New York, London (1979), p. 1.
- R.G. Ross, P.A. Andersson, B. Sundqvist, and G. Bäckström, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 1347 (1984).
- D.G. Cahill, S.K. Watson, and R.O. Pohl, *Phys. Rev.* **B46**, 6131 (1992).
- S. Pettersson, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 361 (1989).
- D.P. Spitzer, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 19 (1970).
- М.П. Шпольский, *Акустические кристаллы*, Москва, Наука (1982).
- V.A. Shutilov, *Fundamental Physics of Ultrasound*, Gordon & Breach Science Publisher, NY, London (1988).
- V.G. Manzhelii, A.I. Prokvatilov, V.G. Gavrilko, and A.P. Isakina, *Handbook for Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Begell House Inc. NY, Wallingford, UK (1999).
- В.А. Константинов, В.Г. Манжелю, М.А. Стржемечный, С.А. Смирнов, *ФНТ* **14**, 48 (1988).
- В.А. Константинов, В.Г. Манжелю, А.М. Толкачев, С.А. Смирнов, *ФНТ* **14**, 189 (1988).
- В.А. Константинов, В.Г. Манжелю, В.П. Ревякин, С.А. Смирнов, *ФНТ* **21**, 102 (1995).
- V.A. Konstantinov, *J. Low Temp. Phys.* **122**, 459 (2001).
- V.A. Konstantinov, V.G. Manzhelii, R.O. Pohl, and V.P. Revyakin, *ФНТ* **27**, 1159 (2001).
- В.А. Константинов, В.П. Ревякин, Е.С. Орел, *ФНТ* **28**, 194 (2002).
- J. Callaway, *Phys. Rev.* **113**, 1046 (1959).
- M.C. Roufosse and P.G. Klemens, *J. Geophys. Res.* **79**, 703 (1974).
- P.G. Klemens, *High Temp. High Pressure* **5**, 249 (1983).
- J.L. Feldman, M.D. Kluge, P.B. Allen, and F. Wooten, *Phys. Rev.* **B48**, 12589 (1993).
- V.B. Kokshenev, I.N. Krupskii, and Yu.G. Kravchenko, *Brazilian J. Phys.* **27**, 510 (1997).
- V.A. Konstantinov and V.G. Manzhelii, in: *Die Kunst of Phonons*, T. Paskiewicz and T. Rapsewicz (eds.), New York, London: Plenum Press (1994).
- Н. Парсонидж, Л. Стейвли, *Беспорядок в кристаллах*, Мир, Москва (1982).
- J. Wigren and P. Andersson, *Mol. Cryst.—Liq. Cryst.* **59**, 137 (1980).
- К.В. Мирская, *Кристаллография* **8**, 225 (1963).
- V.S. Hausshue, *Acta Cryst.* **11**, 58 (1958).
- E.A. Silinch, *Organic Molecular Crystals*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980).
- R.G. Ross, P. Andersson, and G. Bäckström, *Mol. Phys.* **38**, 527 (1979).
- А.П. Рыженков, В.М. Кожин, *Кристаллография* **12**, 1079 (1967).
- А.П. Рыженков, В.М. Кожин, Р.М. Мясникова, *Кристаллография* **13**, 1028 (1968).
- Г.К. Афанасьева, *Кристаллография* **13**, 1024 (1969).
- Г.К. Афанасьева, Р.М. Машникова, *Кристаллография* **15**, 189 (1970).
- J.C. Damien, *Solid State Commun.* **16**, 1271 (1975).
- V.A. Konstantinov, V.G. Manzhelii, V.P. Revyakin, and S.A. Smirnov, *Physica* **B262**, 421 (1999).
- О.И. Пурский, М.М. Жолонко, В.А. Константинов, *УФЖ* **46**, 740 (2001).

### Heat transfer by low-frequency phonons and «diffusive» modes in molecular crystals

V.A. Konstantinov

A model is suggested to describe the behavior of thermal conductivity of molecular crystals in the orientationally ordered phases, which assumes that the heat is transferred by low-frequency phonons and above the mobility edge by «diffusive» modes. The mobility edge  $\omega_0$  is determined from the condition, according to which the phonon mean-free path restricted by the Umklapp processes, cannot be smaller than half the phonon wavelength. The Bridgman coefficient  $g = -(\partial \ln \Lambda / \partial \ln V)_T$  is weighted average over these modes whose volume dependences are

very different. Using the model suggested, the thermal conductivity of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , naphthalene  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , anthracene  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , and hexamethylenetetramine  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  is discussed. It is shown that when calculating of the lower limit to ther-

mal conductivity of molecular crystals the rotational energy transfer from the site to site should be taken into account.