Физика низких температур, 1995, т. 21, № 1, с. 102–106 УДК 536.48

Изохорная теплопроводность твердых фреонов метанового ряда: CF_2Cl_2 и CHF_2Cl

В. А. Константинов, В. Г. Манжелий, В. П. Ревякин, С. А. Смирнов

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47

Статья поступила в редакцию 5 августа 1994 г.

Исследованы изохорная теплопроводность и термическое давление твердых фреонов метанового ряда CF_2Cl_2 и CHF_2Cl при предплавильных температурах. Обнаружено, что теплопроводность CHF_2Cl слабо возрастает с температурой, в то время как для CF_2Cl_2 она практически постоянна. Проведено сопоставление с другими фреонами метанового ряда. Обсуждена связь температурной зависимости теплопроводности с характером ориентационного движения молекул. Показано, что в ориентационно упорядоченных фазах поведение изохорной теплопроводности наилучшим образом согласуется со случаем сильного рассеяния и концепцией «минимума» теплопроводности. Рост теплопроводности с температурой в ориентационно разупорядоченных фазах объясняется ослаблением рассеяния фононов на вращательных возбуждениях вследствие уменьшения корреляций во вращении соседних молекул.

Досліджено ізохорну теплопровідність та термічний тиск твердих фреонів метанового ряду CF_2Cl_2 та CHF_2Cl при передплавильних температурах. Знайдено, що теплопровідність CHF_2Cl повільно зростає з підвищенням температури, в той час як у випадку CF_2Cl_2 вона практично постійна. Проведено зіставлення з іншими фреонами метанового ряду. Обговорюється залежність теплопровідності від характеру орієнтаційного руху молекул. Показано, що в орієнтаційно упорядкованих фазах поведінка ізохорної теплопровідності добре погоджується з випадком сильного розсіювання та концепцією «мінімуму» теплопровідності. Зростання теплопровідності з температурою в орієнтаційно неупорядкованих фазах пояснюється ослабленням розсіювання фононів на збудженнях обертового руху молекул внаслідок зменшення кореляцій в обертанні сусідніх молекул.

Твердые фреоны метанового ряда являются удобными объектами для изучения влияния вращательных степеней свободы молекул и их симметрии на поведение теплопроводности кристаллов. В зависимости от конкретного вещества и температуры характер ориентационного движения молекул может изменяться в этом ряду в широких пределах — от либраций на малые углы до заторможенного или почти свободного вращения. Кристаллы, состоящие из молекул высокой симметрии, такие как тетрагалогениды углерода CF_4, CCl_4, CBr_4, а также метан и неопентан $C(CH_3)_4$, имеют тенденцию к образованию высокотемпературных «пластичных» или же ориентационно разупорядоченных фаз, характер вращательного движения молекул в которых близок к характеру их движения в жидком состоянии [1]. В кристаллах, состоящих из молекул более низкой симметрии, как, например, хлороформ $CHCl_3$ или хлористый метилен CH_2Cl_2, дальний ориентационный порядок, как правило, сохраняется вплоть до температуры плавления. В некоторых случаях вращательное движение может растормаживаться вокруг одной из избранных осей CH_3Cl, либо может возникнуть вращение отдельных фрагментов молекул $C(CH_3)Cl_3$, $C(CH_3)_3Cl$. Относительная простота фреонов метанового ряда позволяет надеяться на надлежащую интерпретацию полученных результатов.

В настоящей работе представлены результаты исследования изохорной теплопроводности и термического давления дихлордифторметана CF_2Cl_2 и хлордифторметана CHF_2Cl для образцов разной плотности в области предплавильных температур. Несмотря на широкое применение в холодильной технике, в твердом состоянии они изучены довольно слабо. Температуры плавления CF_2Cl_2 и CHF_2Cl равны соответственно 115,2 и 115,7 K. Мы не обнаружили в литературе сведений о дифракционных исследованиях структуры данных фреонов. Теплоемкость CHF_2Cl исследована в интервале температур 16–230 K; калориметрические данные указывают на переход λ-типа при 59 K [2]. Из экспериментов по комбинационному рассеянию света [3] известно, что элементарная ячейка CF_2Cl_2 мала и нецентросимметрична; экспери-

© В. А. Константинов, В. Г. Манжелий, В. П. Ревякин, С. А. Смирнов, 1995

ментальные результаты наилучшим образом согласуются с тетрагональной ячейкой, содержащей две молекулы. В CHF_2Cl обе фазы упорядочены, имеют довольно большие центросимметричные ячейки, а фазовый переход, скорее всего, типа смещения [4].

Исследования проводились на установке коаксиальной геометрии стационарным методом. Датчики температуры — платиновые термометры сопротивления — размещались в высверленных каналах внутреннего и наружного цилиндров и не подвергались влиянию высокого давления. Давление в ячейке измерялось с помощью полупроводниковых датчиков, вмороженных непосредственно в образец. Суммарная систематическая погрешность измерений теплопроводности была доминирующей и не превышала 3%, а давления — 5%. Образцы выращивались при градиенте температуры вдоль измерительной ячейки 0,5–1 K/см и максимальном давлении 80 MPa. Чистота исследуемых веществ была не ниже 99,9%. После выращивания и блокировки капилляра напуска путем замораживания его жидким азотом образцы отжигались в течение 6–8 ч для снятия градиентов плотности. Молярные объемы образцов рассчитывались с погрешностью около 0,2% по известному объему измерительной ячейки и определяемой взвешиванием массе образца.

Экспериментальные результаты приведены на рис. 1 и 2. В отличие от CF_2Cl_2, изохорная теплопроводность твердого CHF_2Cl слабо возрастает с повышением температуры. Молярные объемы образцов V_m, температуры начала выполнения условия $V = \text{const}$ (T_0), температуры T_{melt} и давления P_{melt} начала плавления образцов, производные от давления по температуре при постоянном объеме $(dP/dT)_V$, а также коэффициенты Бриджмена $g = -(d \ln \lambda / \ln V)_T$ представлены в табл. 1.

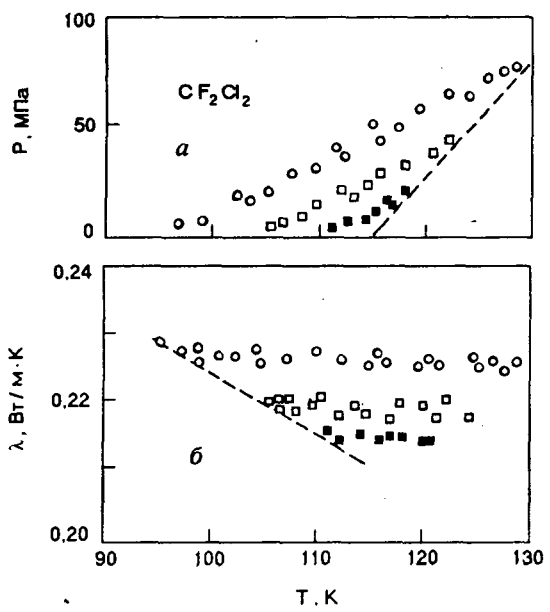

Рис. 1. Температурная зависимость термического давления (*а*) и изохорной теплопроводности (*б*) твердого CF_2Cl_2 при молярных объемах V_m, $см^3$/ моль: 59,9 (○); 60,4 (□); 60,6 (■). Пунктирные линии соответствуют линии плавления (*а*) и теплопроводности при равновесном давлении пара (*б*).

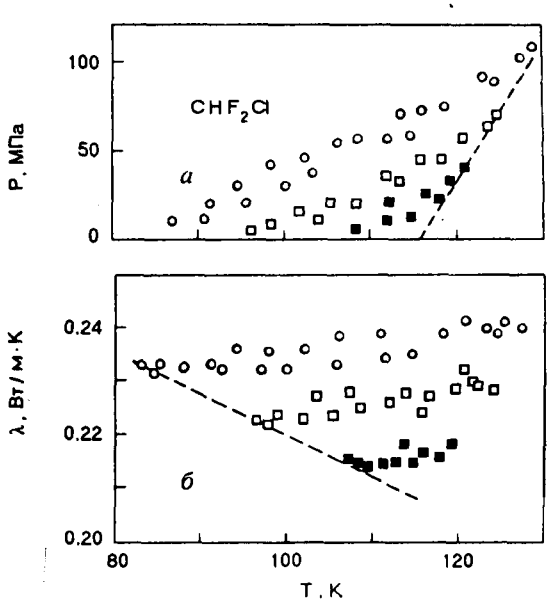

Рис. 2. Температурная зависимость термического давления (*а*) и изохорной теплопроводности (б) твердого CHF_2Cl при молярных объемах V_m, $см^3$/моль: 44,1 (○); 44,8 (□); 45,2 (■). Пунктирные линии соответствуют линии плавления (*а*) и теплопроводности при равновесном давлении пара (*б*).

Таблица 1

Вещество	Номер образца	V, $см^3$/моль	T_0, K	T_{melt}, K	P_{melt}, МПа	$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V$, МПа/K	g
CF_2Cl_2	1	59,9	96	128	82	25,5	5
	2	60,4	105	122	43	25	5
	3	60,6	110	118	20	25	5
CHF_2Cl	1	44,1	84	129	100	22,5	4,5
	2	44,8	97	124	62	23	4,5
	3	45,2	107	120	30	23	4,5

К сожалению, литературные сведения о плотности твердых CF_2Cl_2 и CHF_2Cl отсутствуют, а в жидкой фазе их плотность измерена только выше 150 K [5]. Согласно нашим измерениям, молярные объемы твердых CF_2Cl_2 и CHF_2Cl в тройных

точках составляют соответственно 60,8 и 45,8 см^3/моль. Интерполяция литературных данных по плотности жидких CF_2Cl_2 и CHF_2Cl для температур их тройных точек дает значения молярных объемов 67,3 и 50,5 см^3/моль и, следовательно, скачки молярных обьемов 10,7 и 10,3% соответственно.

Мы рассчитали также константы Грюнайзена $\gamma = (dP/dT)_V(V/C_V)$ для CF_2Cl_2 и CHF_2Cl из измерений термического давления в предположении, что теплоемкость, связанная с ориентационными и трансляционными степенями свободы молекул, равна $6R$ (R — газовая постоянная). Для CF_2Cl_2 и CHF_2Cl они равны 2,2 и 3,0 соответственно.

При дальнейшем обсуждении поведения изохорной теплопроводности различных фреонов метанового ряда главное внимание будет уделено температурной зависимости теплопроводности при $T \geq \Theta$, где Θ — температура Дебая, и ее связи с характером ориентационного движения молекул. По аналогии с коэффициентом Бриджмена $g = -(d\ln\lambda/d\ln V)_T$ введем коэффициент $f = (d\ln\lambda/d\ln T)_V$, характеризующий относительное изменение теплопроводности $\Delta\lambda/\lambda$ при относительном изменении температуры $\Delta T/T$. Коэффициенты g и f приведены в табл. 2.

Таблица 2

Вещество	Структура	n	T_{tr}, K	λ, $\frac{мВт}{см \cdot K}$	g	f	Лит. ссылка
CH_4(I)	ГЦК	4	90,7	3,0	?	0,35	[6,8]
CD_4(I)	ГЦК	4	89,8	2,5	?	0,3	[7,9]
CCl_4(I*b*)	ромбо-эндрич.	21	250	1,1	5,8	0,5	[14,15]
CCl_4(II)	моно-клин.	32	225 (I–II)	1,35	?	0,17	[14,15]
CBr_4(II)	моно-клин.	32	320 (I–II)	1,1	3,8	0	[11,12]
SF_6(I)	ОЦК	2	222,4	1,25	5,2	0,7	[13]
$CHCl_3$	ортo-ромбич.	4	209,5	2,3	4,0	–0,1	[16]
CH_2Cl_2	ортo-ромбич.	4	176,6	2,6	4,6	–0,13	[16]
CF_2Cl_2	тетраг. ?	2 ?	115,2	2,1	5	–0,05	[5]
CHF_2Cl(I)	?	?	115,7	2,1	4,6	0,05	[5]

В ней представлены также сведения о структуре соответствующих фаз, количестве молекул в элементарной ячейке n, температурах тройных точек (фазовых переходов между высокотемпературной разупорядоченной фазой I и низкотемпературной фазой II) и абсолютных значениях изобарной теплопроводности λ в этих точках. В последней колонке указаны соответствующие литературные источники. Для CH_4(I) и CD_4(I) коэффициенты f рассчитаны для области температур непосредственно после перехода в пластическую фазу. Данные изобарных измерений [6,7] были пересчитаны к постоянному объему с использованием сведений о тепловом расширении [8,9] и типичного для молекулярных кристаллов значения $g = 5$ [10]. Для всех остальных веществ коэффициенты g и f приведены для температур близких к плавлению или фазовому переходу. Изобарная теплопроводность CBr_4(II) [11] была пересчитана к постоянному объему с учетом сведений о тепловом расширении [12]. В качестве иллюстрации в табл. 2 представлены также данные для ориентационно разупорядоченной фазы SF_6 [13].

Прежде всего обращает на себя внимание факт, что абсолютные значения теплопроводности всех рассматриваемых здесь молекулярных кристаллов близки между собой и отличаются не более чем в 2–3 раза. В ориентационно упорядоченных фазах изохорная теплопроводность, как правило, слабо убывает с повышением температуры. Исключением являются CCl_4(II) и CHF_2Cl. Во всех ориентационно разупорядоченных фазах наблюдается рост изохорной теплопроводности.

Для нормальных молекулярных кристаллов межмолекулярные моды вообще-то имеют смешанный трансляционно-либрационный характер, и оба вида движения нельзя считать полностью независимыми. Разделение происходит лишь для избранных точек зоны Бриллюэна. Подобного рода моды можно наблюдать с помощью техники неупругого рассеяния нейтронов [1,17]. В ориентационно разупорядоченных фазах, однако, отсутствие дальнего ориентационного порядка подразумевает, что хорошо определенные, чисто либрационные моды не могут распространяться в кристалле, они всегда сильно рассеиваются. Эта интуитивная картина подтверждается провалом попыток наблюдения хорошо определенных либронных мод в ориентационно разупорядоченных фазах [1,18–21], а также расчетами методом молекулярной динамики CBr_4 и SF_6 [22,23]. Сильное трансляционно-ориентационное взаимодействие в ориентационно разупорядоченных фазах приводит также к значительному демпфированию фононных мод [18–24].

Как в упорядоченных, так и в разупорядоченных фазах тепло переносится главным образом

фононами. В первом случае вследствие малой дисперсии либронных ветвей роль либраций в переносе тепла оказывается незначительной. В то же время вклад либронных ветвей в резистивные процессы, как правило, оказывается весьма большим: в ряде случаев он превышает вклад в рассеяние вследствие процессов переброса. Во втором случае, как уже упоминалось ранее, фононы являются единственными хорошо определенными возбуждениями.

В простейшем варианте теория фононного рассеяния для процессов с участием трех квазичастиц предсказывает для теплопроводности поведение $\lambda \propto 1/T$ при постоянном обьеме и $T \gtrsim \Theta$ [25, 26]. В этом случае коэффициент f должен быть равен -1. В пределе очень сильного рассеяния фононов, когда средняя длина свободного пробега фонона становится сравнимой с постоянной решетки, теплопроводность перестает зависеть от температуры [27], и f должен быть равен нулю. Из табл. 2 следует, что поведение теплопроводности в ориентационно упорядоченных фазах фреонов метанового ряда ближе ко второму случаю (сильное рассеяние). Это подтверждается также прямыми оценками длины свободного пробега фононов [10,11–16,27] и малым отличием теплопроводности твердых и жидких [28] фаз в точках плавления.

Рост теплопроводности при повышении температуры в ориентационно разупорядоченных фазах не укладывается в рамки обсуждавшихся выше двух моделей и может быть объяснен ослаблением какого-либо из действующих механизмов рассеяния или появлением нового канала переноса тепла, наряду с фононным. Ранее на примере кристаллических метана и дейтерометана [7,29] было показано, что эффективность рассеяния фононов вращательной подсистемой уменьшается с повышением температуры. Согласно литературным данным [1], в ориентационно разупорядоченных фазах CH_4 и CD_4 характер вращения молекул изменяется от заторможенного до практически свободного. Взаимодействие фононов с почти свободно вращающимися молекулами маловероятно, поскольку выполнение закона сохранения момента количества движения требует участия во взаимодействии более чем одной молекулы. В ориентационно разупорядоченных фазах нецентральное взаимодействие между соседними молекулами приводит к появлению корреляций во вращении групп молекул. Взаимодействие фононов с такими коррелированно вращающимися молекулами уже не запрещено законами сохранения и может приводить к дополнительному рассеянию фононов. Количество таких коррелированно вращающихся молекул максимально в области фазового перехода и уменьшается при повышении температуры. Если связанное с этим уменьшение теплосопротивления по абсолютной величине превосходит рост теплосопротивления, обусловленного фонон-фононным рассеянием, то суммарная теплопроводность должна увеличиваться с ростом температуры. В теоретической работе [29] адекватно описан «избыток» теплосопротивления метана и дейтерометана, при рассмотрении одно- и двухфононных процессов рассеяния на слабозаторможенных ротаторах. Дополнительным аргументом в пользу используемой нами модели может служить то, что разница приведенных теплосопротивлений метанов и отвердевших инертных газов уменьшается при повышении температуры [7]. Интересно отметить, что в метанах характерная колоколообразная зависимость теплопроводности от температуры, по всей видимости, должна сохраняться и в экспериментах при постоянном объеме (для этого требуется лишь условие $g \leq 9$). При этом температурный коэффициент теплопроводности должен менять свой знак (становиться отрицательным) при повышении температуры, что является признаком доминирования фонон-фононных процессов рассеяния при высоких температурах.

Применимость приближения почти свободного вращения молекул вызывает серьезные сомнения при переходе к другим представителям фреонов метанового ряда в ориентационно разупорядоченных фазах, в которых вращательное движение молекул существенно сильнее заторможено. Во всех случаях симметрия молекулы не совпадает с симметрией кристаллического поля. Молекулы распределены по ряду позиций в решетке и вращательно диффундируют. Частичная ориентационная упорядоченность при этом сохраняется на всем протяжении области существования высокотемпературных фаз CCl_4 и CBr_4 [1,17–23].

Аналогично теплопроводности ориентационно разупорядоченных фаз веществ метанового ряда ведет себя теплопроводность SF_6. В SF_6, в котором симметрия молекулы и симметрия кристаллического поля совпадают, повышение степени беспорядка с ростом температуры не является следствием простого увеличения амплитуды либраций, а связано с динамическими реориентациями, облегчаемыми фрустрацией межмолекулярного взаимодействия [18,30].

Несмотря на различие механизмов разрушения ориентационного порядка, приведенные выше соображения о причинах роста теплового сопротивления с температурой могут быть использованы, по нашему мнению, для материалов обоих типов. То обстоятельство, что и в случае этих веществ теплосопротивление возрастает с температурой, свидетельствует о том, что эффект проявляется еще задолго до перехода к почти свободному вращению молекул. Это, в принципе, не противоре-

чит используемой нами модели, однако при количественных теоретических расчетах следует, по-видимому, отказаться от модели слабо заторможенных ротаторов.

В рамках используемых моделей не удается объяснить поведение изохорной теплопроводности в ориентационно упорядоченных фазах CCl_4(II) и CHF_2Cl. Предположение о возможном ослаблении фонон-либронного взаимодействия при высоких температурах в этих веществах не является очевидным и требует специального рассмотрения.

В недавних работах [32,33] возрастание теплопроводности с температурой в ряде силикатных стекол (по линейному закону) было объяснено с использованием модернизированной модели, предложенной в [34]. Предполагалось, что эффект обусловлен теримически активированными прыжками локализованных фононов, являющихся низкочастотными возбуждениями областей, в которых сохраняется порядок. При этом размеры этих областей не зависят от температуры. В молекулярных кристаллах, в которых беспорядок имеет динамическую природу, размеры областей с сохраняющимся ориентационным порядком сильно зависят от температуры. В частности, по этой причине модель, предложенная в работах [32–34], не может быть непосредственно использована для описания молекулярных кристаллов

Авторы признательны А. И. Прохватилову и А. П. Исакиной за плодотворные обсуждения.

Работа финансировалась Государственным комитетом по вопросам науки и технологий при Кабинете Министров Украины (проект 2.3/635 «Либрон»).

1. N. G. Parsonage and L. A. K. Staveley, *Disorder in Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1978).
2. E. F. Neilson and D. White, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5618 (1957).
3. J. H. Lefebvre, and A. Anderson, *J. Raman Spectros.* 23, 243 (1992).
4. L. M. LeBlanc, and A. Anderson, *J. Raman Spectros.* **22**, 255 (1991).
5. В. В. Алтунин, В. З. Геллер, Е. К. Петров, Д. С. Рассказов, Г. А. Спиридонов, *Теплофизические свойства фреонов*, С. Л. Ривкин (ред.), Изд-во стандартов, Москва (1980), ч. I; там же (1985), ч. II.
6. В. Г. Манжелий, И. Н. Крупский, *ФТТ* **10**, 284 (1968).
7. I. N. Krupskii, L. A. Koloskova, and V. G. Manzhelii, *J. Low Temp. Phys.* **14**, 403 (1974).
8. А. И. Прохватилов, А. П. Исакина, *ФНТ* **9**, 419 (1983).
9. A. I. Prokhvatilov and A. P. Isakina, *Phys. Status Solidi* **A78**, 147 (1983).
10. R. G. Ross, P. Andersson, B. Sundqvist, and G. Backstrom, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 1347 (1984).
11. P. Andersson and R. G. Ross, *Mol. Phys.* 39, 1359 (1980).
12. В. И. Кучнев, А. М. Толкачев, В. Г. Манжелий, *ФТТ* 17, 615 (1975).
13. В. А. Константинов, В. Г. Манжелий, С. А. Смирнов, *ФНТ* 18, 1290 (1992).
14. R. G. Ross and P. Andersson, *Mol. Phys.* 36, 39 (1978).
15. V. A. Konstantinov, V. G. Manzhelii, and S. A. Smirnov, *Phys. Status Solidi* **B163**, 369 (1991).
16. В. А. Константинов, В. Г. Манжелий, С. А. Смирнов, *ФНТ* 17, 883 (1991).
17. *Topics in Current Physics: V. 3. Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering*, S. W. Lovesey and T. Springer (eds.), Springer-Verlag, Berlin (1977).
18. B. M. Powell and C. Dolling, *Can. J. Chem.* 66, 897 (1988).
19. D. G. Stirling, W. Press, and H. H. Stiller, *J. Phys.* **C10**, 3959 (1977).
20. M. More, J. Lefebvre, B. Hennion, B. M. Powell, and C. M. Zegen, *J. Phys.* **C13**, 2833 (1980).
21. B. M. Powell, G. Dolling, and H. M. Nieman, *J. Chem. Phys.* 79, 982 (1983).
22. M. T. Dove, G. S. Pavley, G. Dolling, and B. M. Powell, *Mol. Phys.* 57, 865 (1986).
23. M. T. Dove and R. M. Lynden-Bell, *J. Phys.* **C19**, 3343 (1986).
24. C. Deutsch and A. Huller, *Z. Phys.* B86,411 (1992).
25. R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*. Clarendon press, Oxford (1976).
26. В. Г. Манжелий, В. Б. Кокшенев, Л. А. Колоскова, И. Н. Крупский, *ФНТ* 1, 1302 (1975).
27. G. A. Slack, *Solid State Phys.* 34, 1 (1979).
28. W. Tauscher, *ASHRAE J.* **11**, 97 (1969).
29. H. Yasuda, *J. Low Temp. Phys.* 31, 223 (1978).
30. А. П. Исакина, А. И. Прохватилов, *ФНТ* 19, 201 (1993).
31. R. G. Ross, *Phys. Chem. Liq.* 23, 189 (1991).
32. G. S. Dixon, B. D. Gault, Shu-yun Shi, A. Watson, and I. B. Wicksted, *Phys. Rev.* B49, 257 (1994).
33. W. P. Allen, D. Bromwell, T. Doyle, L. Deblin, R. Snider, R. Watson, and G. Dixon, *Phys. Rev.* B49, 265 (1994).
34. A. Jagannathan, R. Orbach, and O. Entin-Wohlman, *Phys. Rev.* B39, 13465 (1989).

Isochoric thermal conductivity of solid freons of methane series: CF_2Cl_2 and CHF_2Cl

V. A. Konstantinov, V. G. Manzhelii, V. P. Revlyakin , and S. A. Smirnov

The isochoric thermal conductivity and the thermal pressure of solid freons of a methane series CF_2Cl_2 and CHF_2Cl are studied near the melting temperature. It is found that the isochoric thermal conductivity of CHF_2Cl increases slowly with temperature whereas in the case of CF_2Cl_2 it is practically constant. A correlation is made with another representatives of the methane series. The relation between the temperature dependence of thermal conductivity and the nature of orientational motion of the molecules is discussed. It is demonstrated that the behavior of thermal conductivity in orientationally-ordered phases fitted well with the case of strong scattering and the concept of «minimum» thermal conductivity. The increase of the isochoric thermal conductivity in orientationally-disordered phases is accounted for by the decrease in phonon scattering by rotational excitations due to the weakening of correlations in the rotation of neighboring molecules.