

Особенности переноса тепла в твердом тетрагидрофуране

В.А. Константинов, В.В. Саган, В.П. Ревякин, А.В. Карачевцева

*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 25 мая 2014 г., опубликована онлайн 22 сентября 2014 г.

Исследована изохорная теплопроводность твердого тетрагидрофурана C_4H_8O (циклического углеводорода с псевдообращательным движением молекул) на образцах разной плотности в температурном интервале 120–180 К. Для всех образцов изохорная теплопроводность уменьшалась с ростом температуры по закону значительно более слабому, чем $1/T$. Экспериментальные результаты интерпретируются в рамках дебаевской модели теплопроводности с учетом переноса тепла низкочастотными фононами и высокочастотными «диффузными» модами. Сколь-нибудь заметного влияния псевдообращательного движения молекул тетрагидрофурана на теплопроводность не обнаружено.

Досліджено ізохорну теплопровідність твердого тетрагідрофурану C_4H_8O (циклічного вуглеводню з псевдообертювним рухом молекул) на зразках різної щільності в температурному інтервалі 120–180 К. Для всіх зразків ізохорна теплопровідність зменшувалася із зростанням температури по закону значно слабкішому, ніж $1/T$. Експериментальні дані інтерпретуються в рамках дебаївської моделі теплопровідності з урахуванням перенесення тепла як фононами, так і «дифузними» модами. Скільки-небудь помітного впливу псевдообертювального руху молекул тетрагідрофурану на теплопровідність не знайдено.

PACS: **66.70.-f** Неэлектронная теплопроводность и распространение теплового импульса в твердых телах; тепловые волны;
63.20.kk Взаимодействие фононов с другими квазичастицами.

Ключевые слова: теплопроводность, тетрагидрофуран, псевдообращение, фононы, «диффузные» моды.

Введение

Псевдообращение представляет собой специфический тип внутримолекулярного движения большой амплитуды, которое имеет место при низкобарьерных конформационных переходах циклических молекул и политропных перегруппировках комплексов в результате колебаний атомов или групп атомов около их положений равновесия [1]. Формально псевдообращение напоминает вращение молекулы как целого и широко представлено в ряду алициклических соединений (особенно для циклов C5–C8). Псевдообращение в тетрагидрофуране C_4H_8O (THF) возникает благодаря почти полной взаимной компенсации угловых сил деформации вследствие нететрагональности угловых связей в остове кольца и наличия торсионных сил, обусловленных водород-водородным отталкиванием [2,3]. Псевдо-

обращение как молекулярное движение с большой амплитудой может заметно влиять на трансляционно-ориентационное (ТО) взаимодействие в молекулярных кристаллах и, следовательно, на теплопроводность, поскольку она определяется как трансляционным, так и ориентационным движением молекул.

Структурные и термодинамические свойства тетрагидрофурана достаточно подробно исследованы ввиду его важной роли как структурной единицы углеводородов и биологических молекул, так и в контексте общего интереса к низкобарьерным конформационным переходам в циклических молекулах [3–7]. Согласно калориметрическим данным, THF имеет только одну кристаллографическую модификацию и плавится при 164,9 К с большим изменением энтропии $\Delta S_f/R = 7,07$ (R — газовая постоянная), что указывает на высокую степень упорядочения в твердом THF [8]. Температура

Дебая (Θ_D), рассчитанная из низкотемпературных данных по теплоемкости, равна 143,6 К. Кристаллическая структура тетрагидрофурана была определена рентгеновским методом на монокристаллических образцах при 103 и 148 К [9]. Структура дейтерированного тетрагидрофурана исследована также методом нейтронной дифракции высокого разрешения на порошковых образцах при 5 и 120 К [10]. Во всей области температур как нормальный, так и дейтерированный THF имеют моноклинную решетку пространственной группы $C2/c$ с четырьмя молекулами на элементарную ячейку.

Заторможенное псевдовращение в THF исследовалось различными спектроскопическими и *ab initio* расчетными методами [1–7]. Согласно результатам исследований, стабильной формой молекулы в основном состоянии является скрученная (C_2) конформация, однако форма конверта (C_s) лишь немного менее стабильна (1,26 кДж/моль), в то время как планарная (C_{2v}) конформация имеет максимальную энергию (19,7 кДж/моль) (C_2 , C_s и C_{2v} — точечные группы симметрии конформеров THF). Колебательный спектр твердого THF исследован методом неупругого рассеяния нейтронов в интервале температур 30–120 К [6]. Экспериментальные данные однозначно свидетельствуют, что в твердом тетрагидрофуране псевдовращательное движение молекул имеет вид колебательной деформации молекулярного кольца с большой амплитудой и фундаментальной частотой порядка 140 см^{-1} .

Теплопроводность при постоянном давлении (κ) и теплоемкость на единицу объема (ρC_p) измерены для THF с использованием нестационарного метода нагретой проволоки в температурном интервале 130–300 К и давлениях 110 МПа и 2 ГПа [11]. На основании результатов измерений авторы пришли к выводу, что теплопроводность твердого тетрагидрофурана определяется главным образом трехфононными процессами переброса (U -процессами), подобно ориентационно-упорядоченным фазам других молекулярных кристаллов. Они также наблюдали заметное отклонение от зависимости $\kappa \propto 1/T$, которое было приписано влиянию теплового расширения. Принимая во внимание сказанное выше и то, что возможное влияние псевдовращения на теплопроводность ранее не обсуждалось, была принята попытка исследования изохорной теплопроводности твердого THF.

Детали эксперимента

Для корректного сопоставления с теорией при $T \geq \Theta_D$ измерения должны быть выполнены при постоянной плотности образцов, поскольку термическое расширение само по себе приводит к существенному изменению теплопроводности. Изохорные исследования возможны для молекулярных твердых тел, имеющих сравнительно высокую сжимаемость и коэффици-

ент теплового расширения. Выращивая образцы под высоким давлением в измерительной ячейке и блокируя затем капилляр напуска путем его замораживания, можно получать образцы достаточной плотности, которые затем могут быть охлаждены при практически постоянном объеме, в то время как давление в ячейке постепенно уменьшается. Для образцов определенной плотности давление может упасть до нуля при некоторой характерной температуре T_0 и условие изохоричности нарушается. При температуре ниже T_0 данные становятся изобарными, измеренными при давлении насыщенных паров, а при дальнейшем охлаждении образец может отслаиваться от стенок ячейки. Плавление образца при постоянном объеме происходит в определенном температурном интервале, а начало плавления сдвигается в сторону более высоких температур при увеличении плотности образцов.

Настоящие исследования проводились методом стационарного потока тепла на установке коаксиальной геометрии [12]. Образцы выращивались под различными давлениями (30, 60 и 90 МПа), при этом температурный градиент вдоль ячейки составлял порядка 1,5 К/см. По окончании роста образцов капилляр напуска блокировался путем замораживания жидким азотом, и образцы отжигались при предплавленных температурах в течение нескольких часов для снятия градиента напряжений в образце. После измерений образцы переконденсировались в тонкостенный сосуд, и массы образцов определялись взвешиванием. Молярные объемы образцов рассчитывались по известному объему измерительной ячейки и массе образцов. Чистота THF (Sigma-Aldrich) была не ниже 99,8%. Систематическая ошибка измерений составляла $\pm 4\%$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изохорная теплопроводность твердого THF измерена на трех образцах разной плотности в интервале температур от 125 К до начала плавления. Была также исследована теплопроводность при давлении насыщенного пара на образце, выращенном под давлением в несколько атмосфер. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1 (сплошные линии — сглаженные значения теплопроводности; штриховая линия показывает теплопроводность, измеренную при давлении насыщенного пара). Стрелками обозначены начало выполнения условия изохоричности (T_0) и начало плавления образцов (T_m). Штрихпунктирной линией показана теплопроводность твердого и жидкого THF под давлением 110 МПа согласно работе [11]. Наши экспериментальные данные отличаются от данных упомянутой выше работы примерно на 9%, что несколько выше суммарной систематической ошибки обоих экспериментов (7%).

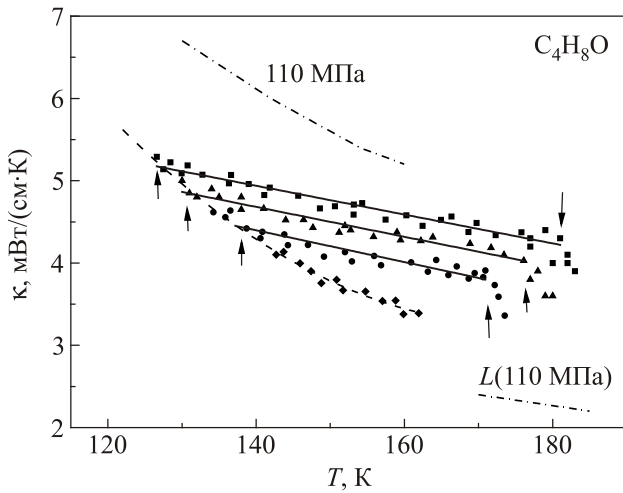


Рис. 1. Изохорная теплопроводность трех образцов твердого THF разной плотности: ■ — №1 ($V_m = 61,5 \text{ см}^3/\text{моль}$), ▲ — №2 ($V_m = 61,9 \text{ см}^3/\text{моль}$), ● — №3 ($V_m = 62,4 \text{ см}^3/\text{моль}$, см. также табл. 1), ◆ — теплопроводность при давлении насыщенного пара. Сплошными линиями показаны сглаженные значения изохорной теплопроводности. Стрелки указывают на начало выполнения в эксперименте условия $V = \text{const}$ и начало плавления образцов. Штрихпунктирными линиями показана теплопроводность тетрагидрофурана, измеренная под давлением 110 МПа согласно [11].

Изохорная теплопроводность всех образцов уменьшается с ростом температуры по значительно более слабой зависимости, чем $\kappa \propto 1/T$, имеет изгиб и затем резко уменьшается. Изгиб соответствует началу плавления образцов. В области изгиба и выше сосуществуют две фазы: твердая и жидкая; количество жидкой фазы возрастает с температурой. Согласно данным работы [11], отношение теплопроводности твердой и жидкой фаз равно 2,06 при давлении 110 МПа и соответствующей этому давлению температуре плавления 173 К. Температурные зависимости теплопроводности, измеренной при давлении насыщенного пара и давлении 110 МПа, качественно согласуются и близки к зависимости $1/T$. Разные температурные зависимости изобарной и изохорной теплопроводностей обусловлены влиянием теплового расширения. Молярные объемы V_m образцов, температуры T_0 начала выполнения в эксперименте условия $V = \text{const}$ и температуры T_m начала плавления образцов представлены в табл. 1. Коэффициент Бриджмена $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$, рассчитанный из наших экспериментальных данных, равен $7,7 \pm 0,6$ при 160 К. Отсутствие информации о сжимаемости твердого THF, к сожалению, не позволяет вычислить коэффициент Бриджмена из данных работы [11].

Таблица 1. Молярные объемы V_m образцов, температуры T_0 начала выполнения в эксперименте условия $V = \text{const}$ и температуры T_m начала плавления образцов

Номер образца	$V_m, \text{ см}^3/\text{моль}$	$T_0, \text{ К}$	$T_m, \text{ К}$
1	61,5	128	181
2	61,9	135	177
3	62,4	141	172

Исследования изохорной теплопроводности широкого ряда молекулярных кристаллов позволили установить основные закономерности переноса тепла в этих объектах при $T \geq \Theta_D$ [13]. Сильное трансляционно-ориентационное взаимодействие вносит значительный вклад в тепловое сопротивление $W = 1/\kappa$. В свою очередь это приводит к большим отклонениям изохорной теплопроводности от закона $\kappa \propto 1/T$ вследствие приближения теплопроводности к своему нижнему пределу κ_{min} . Концепция нижнего предела теплопроводности основывается на идее, что κ_{min} достигается тогда, когда перенос тепла осуществляется путем диффузии тепловой энергии между соседними квантово-механическими осцилляторами, время жизни которых близко к полупериоду колебаний [14]. В ориентационно-упорядоченных фазах молекулярных кристаллов значительная часть тепла переносится «диффузными» модами, и теплопроводность изменяется намного слабее, чем $\kappa \propto 1/T$. В ориентационно-разупорядоченных (пластических) фазах молекулярных кристаллов «вращательный» вклад в полное тепловое сопротивление резко уменьшается при постепенном переходе к слабо-заторможенному вращению (свободно вращающиеся молекулы не рассеивают фононы), и изохорная теплопроводность растет с увеличением температуры [13].

Более специфический пример ориентационно-разупорядоченной фазы — вращение молекул вокруг выбранной оси или вращение фрагментов молекул. Влияние такого рода движения на теплопроводность сравнительно мало изучено. Для циклических соединений такие исследования были выполнены ранее для бензола (C_6H_6) [15] и «пластических» фаз фурана ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$) [16], циклогексана (C_6H_{12}) [17] и циклогексена (C_6H_{10}) [18]. Было обнаружено, что изохорная теплопроводность $\kappa_V(T)$ бензола уменьшается с ростом температуры, проходит через минимум при $T \approx 220 \text{ К}$ и затем плавно возрастает вплоть до плавления. Такое поведение было приписано ослаблению трансляционно-ориентационного взаимодействия, когда вращательное движение молекул бензола вокруг оси шестого порядка становится все менее заторможенным. Энергия активации реориентационного движения в бензоле (0,88 кДж/моль) близка по величине к энергии активации псевдовращения в THF (1,4 кДж/моль).

Рост изохорной теплопроводности с температурой наблюдался также в пластических фазах ряда молекулярных кристаллов [16–18]. Молекулы бензола и фурана имеют планарную структуру, в то время как молекулы циклогексана и циклогексена находятся преимущественно в конформациях «кресло» и «полукресло» соответственно. Разупорядочение в этих веществах имеет динамическую природу. Молекулы фурана быстро переориентируются между четырьмя разрешенными ориентациями. Фаза I циклогексена имеет динамический ориентационный беспорядок, который соответствует свободному одноосному вращению молекул и инверсии относительно плоскости молекулярного кольца. Молекулы в высокотемпературной фазе I циклогексана имеют значительную степень ориентационной свободы, так что характер ориентационного движения в жидкой и пластической фазах практически один и тот же.

Настоящие исследования изохорной теплопроводности THF дают основания утверждать, что псевдovращение, в отличие от заторможенного вращения молекулы как целого в плоскости кольца, не приводит к увеличению изохорной теплопроводности с ростом температуры, как это имеет место, например, в бензоле [15]. Напомним, что энергия активации реориентационного движения в бензоле и энергия активации псевдovращения в THF близки по абсолютной величине.

Теплопроводность уменьшается при понижении температуры подобно тому, как она ведет себя в ориентационно-упорядоченных фазах других молекулярных кристаллов [13], хотя нельзя полностью исключить определенный вклад псевдovращения в отклонение от зависимости $\kappa \propto 1/T$. Ранее для описания отклонений от $1/T$ была предложена модель, где тепло переносится как низкочастотными фононами, так и высокочастотными «диффузными» модами [13]. Проанализируем, насколько хорошо эта модель описывает поведение теплопроводности THF.

Теплопроводность диэлектрических кристаллов можно представить в виде [19]

$$\kappa(T) = 3nk_B v \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} l(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1)$$

где $\Theta_D = v(h/2\pi k_B)(6\pi^2 n)^{1/3}$, n — количество атомов (молекул) в единице объема, v — усредненная по поляризациям скорость звука, $l(x)$ — длина свободного пробега фононов. При $T \geq \Theta_D$ фононная длина свободного пробега определяется главным образом процессами переброса:

$$l(x) = \frac{1}{CT} \frac{h^2 v^2}{k_B^2 T^2 x^2}, \quad (2)$$

где C — численный коэффициент. Длина свободного пробега фононов не может стать меньше половины

длины волны: $l(x) = \alpha\lambda/2$, где $\alpha \approx 1$, так что «граница диффузности» Θ^* (она же «кроссовер» между фононными и диффузными модами) может быть записана как

$$\Theta^* = 2hv/\alpha k_B C T. \quad (3)$$

«Диффузными» будем считать моды, средняя длина свободного пробега которых достигла $\alpha\lambda/2$. Логично положить $\Theta^* \leq \Theta_D$, в противном случае $\Theta^* = \Theta_D$. Интеграл теплопроводности при этом разбивается на две части, описывающие вклады в теплопроводность низкочастотных фононов и высокочастотных «диффузных» мод:

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_{dif}, \quad (4)$$

$$\kappa_{ph}(T) = 3nk_B v \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \left[\int_0^{\Theta^*/T} l(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right], \quad (5)$$

$$\kappa_{dif}(T) = 3nk_B v \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \left[\int_{\Theta^*/T}^{\Theta_D/T} \alpha \frac{vh}{2k_B x T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right]. \quad (6)$$

Компьютерная подгонка проводилась методом наименьших квадратов к сглаженным значениям теплопроводности для самого плотного образца с $V_m = 61,5 \text{ см}^3/\text{моль}$. Температура Дебая бралась равной 144 К [8], что соответствует усредненной скорости звука $2,2 \cdot 10^3 \text{ м/с}$. Варьировались подгоночные параметры C и α . Наилучшее совпадение с экспериментом получено при $C = 7,6 \cdot 10^{-12} \text{ м/К}$ и $\alpha = 2,04$. Коэффициенты C и α довольно близки по значениям к рассчитанным для упорядоченных фаз других молекулярных кристаллов, исследованных ранее (см. табл. 2).

Таблица 2. Усредненные значения скорости звука v и подгоночные параметры C и α для разных молекулярных кристаллов

Вещество	$v, 10^3 \text{ м/с}$	$C, 10^{-11} \text{ м/К}$	α
C ₄ H ₈ O	2,2	0,76	2,04
C ₂ H ₆	1,42	1,06	1,84
C ₃ H ₈	1,95	1,1	2,64
C ₆ H ₁₄	2,4	0,68	1,86
CO ₂	2,0	0,9	2,7
N ₂ O	1,9	1,5	2,3
N ₂	1,2	3,0	1,8
CO	1,3	3,8	1,6

На рис. 2 показаны сглаженные значения экспериментальной теплопроводности для наиболее плотного образца, подгоночные кривые и вклады в теплопроводность низкочастотных фононов κ_{ph} и высокочастотных «диффузных» мод κ_{dif} , рассчитанные согласно

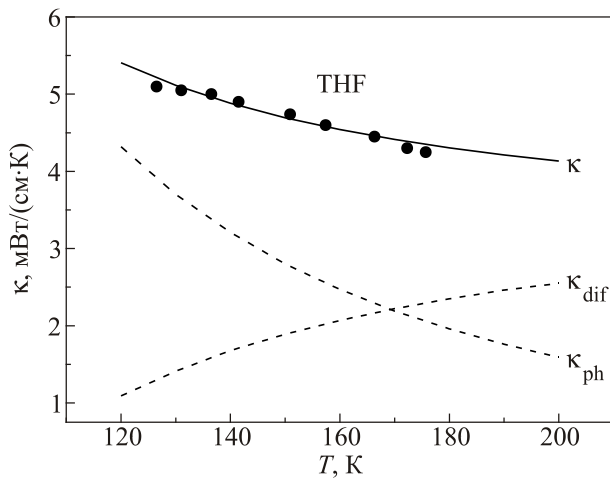


Рис. 2. Подгоночная кривая κ к сглаженным значениям изохорной теплопроводности THF (образец №1) и рассчитанные согласно (4)–(6) вклады в теплопроводность низкочастотных фононов κ_{ph} и «диффузных» мод κ_{dif} .

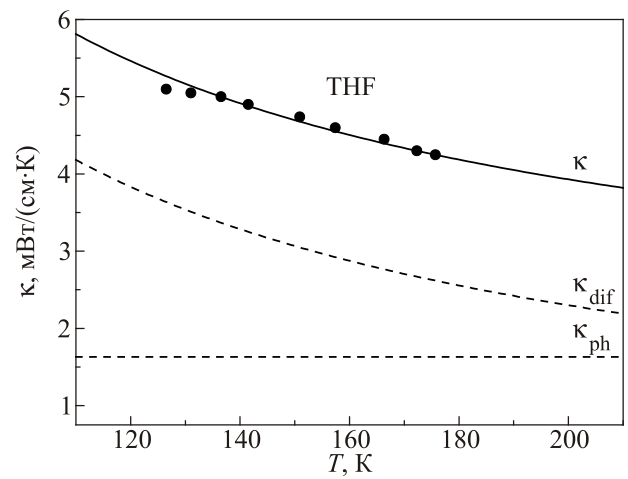


Рис. 3. Подгоночная кривая κ к сглаженным значениям изохорной теплопроводности THF (образец №1) и вклады в теплопроводность низкочастотных фононов κ_{ph} и «диффузных» мод κ_{dif} , рассчитанные согласно подгонке по зависимости $\kappa(T) = A/T + B$.

(4)–(6). В настоящей модели граница «диффузности» Θ^* понижается при увеличении температуры; соответственно, фононный вклад в теплопроводность уменьшается, а «диффузный» растет.

Несколько иной подход предложен в работах [18,20]. Авторы также исходили из утверждения, что теплопроводность определяется суммой вкладов фононных и «диффузных» мод, как это описывается уравнением (4). В то же время, анализируя поведение теплопроводности ряда молекулярных кристаллов, они сделали вывод, что теплопроводность с хорошей точностью может быть описана выражением $\kappa(T) = A/T + B$, где член A/T описывает трехфононные процессы переброса, а B — вклад локальных (диффузных) мод [20]. Этот вклад предполагается независимым от температуры при $T \geq \Theta_D$. Коэффициенты A и B легко найти путем линейной экстраполяции теплопроводности в координатах κ – T . Для тетрагидрофурана $A = 46$ Вт/м, $B = 0,16$ Вт/(м·К). Для сравнения в ориентационно-упорядоченной фазе II циклогексена эти коэффициенты равны 34 Вт/м и 0,22 Вт/(м·К). Соответствующая подгоночная кривая, а также вклады в теплопроводность низкочастотных фононов (κ_{ph}) и высокочастотных «диффузных» мод (κ_{dif}) показаны на рис. 3.

Видно, что обе рассмотренные модели достаточно хорошо описывают температурную зависимость теплопроводности тетрагидрофурана, и сложно отдать предпочтение какой-либо из них.

Выводы

Исследована изохорная теплопроводность твердого тетрагидрофурана C_4H_8O (вещества с псевдовраща-

тельным движением молекул в узлах кристаллической решетки) на образцах разной плотности, а также теплопроводность при давлении насыщенного пара в интервале температур 120–180 К. Изохорная теплопроводность уменьшается с ростом температуры по закону более слабому, чем $1/T$, в то время как теплопроводность при давлении насыщенного пара меняется по зависимости, близкой к $1/T$. Для интерпретации экспериментальных результатов привлекаются две несколько отличающиеся модели теплопроводности, учитывающие перенос тепла как низкочастотными фононами, так и высокочастотными «диффузными» модами. Первая модель с подвижной границей «диффузности» Θ^* основывается на более-менее ясных физических представлениях и предполагает наличие четко определенного «кроссовера» между фононными и «диффузными» модами. В то же время в рамках этой модели «диффузные» моды «включаются» довольно резко выше некоторой определенной температуры, а фононный вклад в теплопроводность меняется пропорционально $T^{-3/2}$, так как часть фононных мод становится «диффузными» при понижении Θ^* . Вторая модель полуэмпирическая, не основанная на строгих физических предположениях, и предполагает, что «диффузный» вклад существует во всей области температур. На основании данных только для тетрагидрофурана затруднительно сделать окончательный выбор в пользу той или иной модели и желательно проанализировать теплопроводность широкого ряда других молекулярных кристаллов. Отклонения изохорной теплопроводности от зависимости $\kappa \propto 1/T$ в тетрагидрофуране близки к тем, что наблюдаются в ориентационно-упорядоченных фазах других молекулярных кристал-

лов, и нет необходимости в привлечении дополнительных механизмов, влияющих на перенос тепла, в частности, влияния псевдотворщения.

1. D.O. Harris, G.G. Engerholm, C.A. Tolman, A. Luntz, R.A. Keler, H. Kim, and W.D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **50**, 2438 (1969).
2. W.J. Lafferty, D.W. Robinson, R.W. St. Louis, J.W. Russell, and H.L. Strauss, *J. Chem. Phys.* **42**, 2915 (1965).
3. D.G. Melnik, S. Gopalakrishnan, and T.A. Miller, *J. Chem. Phys.* **118**, 3589 (2003).
4. G.G. Engerholm, A.C. Luntz, and W.D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **50**, 2446 (1969).
5. D.W. Scott, *J. Chem. Thermodynamics* **2**, 833 (1970).
6. B. Cadioli, E. Gallinella, C. Coulombeau, H. Jobic, and G. Berthier, *J. Phys. Chem.* **97**, 7844 (1993).
7. S.J. Han and Y.K. Kang, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **369**, 157 (1996).
8. B.V. Lebedev, I.B. Rabinovich, V.I. Milov, and V.Ya. Lityagov, *J. Chem. Thermodynamics* **10**, 321 (1978).
9. P. Luger and J. Buschmann, *Angew. Chem. Int. Ed. (English)* **22**, 410 (1983).
10. W.I.F. David and R.M. Ibberson, *Acta Cryst. C* **48**, 301 (1992).
11. R.G. Ross and P. Andersson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **78**, 35 (1981).
12. В.А. Константинов, С.А. Смирнов, В.П. Ревякин, *ИТЭ* **42**, 145 (1999).
13. V.A. Konstantinov, *Heat Transfer in Molecular Crystals*, in: *Heat Transfer — Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems*, Aziz Belmiloudi (ed.), “InTech” Open Access Publisher (2011).
14. D.G. Cahill, S.K. Watson, and R.O. Pohl, *Phys. Rev. B* **46**, 6131 (1992).
15. O.I. Pursky, N.N. Zholonko, and V.A. Konstantinov, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 1021 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 771 (2003)].
16. V.A. Konstantinov, V.P. Revyakin, V.V. Sagan, and A.V. Zvonaryova, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 606 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 473 (2013)].
17. В.А. Константинов, В.П. Ревякин, В.В. Саган, О.И. Пурский, В.М. Сысоев, *ЖЭТФ* **139**, 258 (2011).
18. V.A. Konstantinov, A.I. Krivchikov, O.A. Korolyuk, V.P. Revyakin, V.V. Sagan, G.A. Vdovichenko, and A.V. Zvonaryova, *Physica B* **424**, 54 (2013).
19. R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Clarendon Press, Oxford (1976).
20. O.A. Korolyuk, A.I. Krivchikov, I.V. Sharapova, and O.O. Romantsova, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 380 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 290 (2009)].

The features of heat transfer in solid tetrahydrofuran

V.A. Konstantinov, V.V. Sagan,
V.P. Revyakin, and A.V. Karachevtseva

The isochoric thermal conductivity of solid tetrahydrofuran C_4H_8O (a cyclic hydrocarbon with pseudo-rotational motion of molecules) has been measured on samples of different densities in the temperature range 120–180 K. The isochoric thermal conductivity decreases with temperature by the law much weaker than $1/T$. The experimental data are interpreted in terms of the Debye model of thermal conductivity with allowance for the heat transfer by both low-frequency phonons and “diffuse” modes. No significant contribution of the pseudo-rotation on the thermal conductivity has been detected.

PACS: **66.70.-f** Nonelectronic thermal conduction and heat-pulse propagation in solids; thermal waves;
63.20.kk Phonon interactions with other quasiparticles.

Keywords: thermal conductivity, tetrahydrofuran, pseudo-phonons, “diffuse” modes.