

Особенности переноса тепла в ориентационно упорядоченных фазах молекулярных кристаллов в области преобладания фонон-фононных процессов рассеяния

А.И. Кривчиков, О.О. Романцова, О.А. Королюк, Г.А. Вдовиченко, Ю.В. Горбатенко

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

Статья поступила в редакцию 26 марта 2015 г., опубликована онлайн 25 мая 2015 г.

Измерена теплопроводность ориентационно упорядоченного кристалла третбутанола в области температур 4–150 К при равновесной упругости пара. Проведен анализ литературных данных по теплопроводности ряда ориентационно упорядоченных молекулярных кристаллов в высокотемпературной области. Показано, что теплопроводность может быть описана как сумма двух вкладов: от распространяющихся фононов и локализованных «диффузных» мод. В общем случае вклад локализованных «диффузных» мод обратно пропорционально зависит от числа Z молекул в элементарной ячейке и не зависит от температуры. Высказано предположение, что основным фактором, который влияет на теплоперенос в молекулярном кристалле, является сильная гибридизация акустических фононов и низкочастотных оптических возбуждений фононов упорядоченного кристалла.

Виміряно теплопровідність орієнтаційно впорядкованого кристала третбутанолу в області температур 4–150 К при рівноважній пружності пари. Проведено аналіз літературних даних по теплопровідності ряду орієнтаційно впорядкованих молекулярних кристалів у високотемпературній області. Показано, що теплопровідність може бути описана як сума двох вкладів: від фононів, що розповсюджуються, і локалізованих «дифузних» мод. У загальному випадку внесок локалізованих «дифузних» мод обернено пропорційно залежить від числа Z молекул в елементарній комірці і не залежить від температури. Висловлено припущення, що основний фактор, який впливає на теплоперенос в молекулярному кристалі, є сильна гібридизація акустичних фононів та низькочастотних оптичних збуджень фононів впорядкованого кристала.

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, третбутанол, фононы, «диффузные» моды, гибридизация.

Введение

Интерес к проблеме теплопроводности молекулярного кристалла существует давно, поскольку теплопроводность — фундаментальное свойство, определяющее пределы использования исследуемого материала. Обычно теплопроводность диэлектрических кристаллов имеет вид колокола с ярко выраженным максимумом и может меняться по величине на несколько порядков в зависимости от температуры. Первые измерения теплопроводности диэлектрических кристаллов были

проведены Эйкеном, который показал, что она имеет универсальную зависимость в области «высоких» температур $\kappa(T) \sim T^{-1}$. В дальнейшем Дебай и Пайерлс [1] объяснили такое поведение теплопроводности фонон-фононными процессами рассеяния. Однако в реальных кристаллах в ряде случаев наблюдались отклонения от этого закона как в одну, так и другую сторону. Например, в инертных газах отклонения от закона Эйкена наблюдались как для изобарной, так и изохорной теплопроводности [2]. Для изобарной теплопроводности такие отклонения были вначале приписаны много-

фононным процессам рассеяния [3], в дальнейшем было высказано предположение, что они могут быть связаны с тепловым расширением кристалла [4]; в случае изохорных исследований отклонения были приписаны возникновению дополнительного канала теплопроводности — вакансионного механизма [5], который обеспечивал аддитивный вклад в теплопроводность. В последующих работах по исследованию изохорной теплопроводности отвердевших инертных газов и молекулярных кристаллов с дальним ориентационным порядком было показано, что причинами отклонения от закона Эйкена могут быть или ангармонизмы кристаллической решетки (перенормировка закона дисперсии) [6], или кроссовер (переход) от низкотемпературного фононного теплопереноса к высокотемпературному диффузному теплопереносу колебательными возбуждениями — «диффузными» модами («диффузонами») [7,8]. В высокотемпературной области (область сильного рассеяния) активизируются все высокочастотные фононные возбуждения, как локализованные коротковолновые оптические, включая либрационные, так и акустические фононы с предельно малой длиной свободного пробега, равной половине длины волны фонона. Эти возбуждения молекулярного кристалла называют диффузонами [9].

Переход от слабого фононного рассеяния к сильному рассеянию определяется кроссовером Йоффе–Регеля для акустических фононов.

Модель кроссовера от акустических фононов к акустическим диффузонам для описания теплопроводности кристалла является развитием модели нижнего предела теплопроводности Кахилла–Поля [10], предложенной для интерпретации теплопроводности аморфных твердых тел при высоких температурах.

Недавно, на примере ряда кристаллов одноатомных спиртов с дальним трансляционным и ориентационным порядком [11,12], было экспериментально показано, что высокотемпературное поведение теплопроводности, измеренной при равновесной упругости пара, следует модели аддитивных независимых двух вкладов: фононов и диффузонов всех типов, как оптических, так и акустических. Зависимость теплопроводности от температуры имеет универсальный вид:

$$\kappa(T) = A/T + C, \quad (1)$$

где первое слагаемое описывает фонон-фононное рассеяние (закон Эйкена), а второе слагаемое C , не зависящее от температуры, — дополнительный теплоперенос локализованными возбуждениями, диффузонами. Идея о том, что фононная теплопроводность зависит от числа молекул в элементарной ячейке, впервые была сформулирована Роуфоссом и Клеменсом [13]. Зависимость параметра A (фононного вклада) от различных характеристик кристалла (например, параметра решетки, числа атомов (молекул) в решетке, среднего веса

атомов (молекул), температуры Дебая, параметра Грюнрайзена, коэффициента расширения и т.д.) рассмотрена в работах [14,15].

При исследовании теплопроводности полиморфных фаз циклогексанола [16] экспериментально обнаружено, что вклад диффузонов обратно пропорционален количеству молекул Z , приходящихся на одну элементарную ячейку. Следует отметить, что все остальные параметры (плотность, температура Дебая и др.) этих кристаллических фаз имеют близкие значения.

Зависимость (1) теплопроводности от температуры полностью ориентационно упорядоченной фазы в широкой области температур можно интерпретировать двумя компонентами [6,12,17] (и [18] — вычисления с помощью метода молекулярной динамики для Ag и SiO₄):

$$\kappa(T) = \kappa_I(T) + \kappa_{II}(T). \quad (2)$$

Компонента $\kappa_I(T)$ соответствует распространяющимся акустическим фононам, $\kappa_I(T) = A/T$. Компонента $\kappa_{II}(T)$ описывает перенос тепла локализованными колебательными модами различной природы, в том числе акустическими фононами, у которых средняя длина свободного пробега равна половине длины волны фонона: $\kappa_{II}(T) = C$.

Цель настоящей работы — исследование высокотемпературного поведения теплопроводности молекулярного кристалла в зависимости от его структурных характеристик, в первую очередь от Z — числа молекул в элементарной ячейке, при условии, что плотность и скорость звука (температура Дебая Θ) в них являются близкими величинами.

В данной работе представлены результаты исследования теплопроводности поликристалла третбутанола, который имеет тригональную кристаллическую структуру $P\bar{3}$ [19] с большой величиной $Z = 18$, а также проанализированы литературные данные о высокотемпературном поведении изобарной и изохорной теплопроводности других молекулярных кристаллов с разными значениями Z и различными кристаллическими упорядоченными структурами.

Эксперимент и дискуссия

Жидкий образец третбутанола C₄H₁₀O (чистотой $\geq 99,5\%$ SIGMA-ALDRICH, обезвоженный, с содержанием воды $< 0,005\%$, $M = 74,12$ г/моль) был помещен в контейнер измерительной ячейки в потоке газа гелия ⁴He. Поскольку температура плавления третбутанола $T_m = 298$ К, перед помещением в измерительный контейнер материал третбутанола и измерительный контейнер были предварительно нагреты до $T \approx 30\text{--}40$ °С. Газ ⁴He использовался для улучшения теплообмена между образцом и контейнером. Теплопроводность кристаллического третбутанола была измерена при равновесном давлении пара в экспериментальной установке,

описанной ранее [20], с использованием метода стационарного линейного теплового потока при температурах от 4 до 150 К. Приготовление кристаллического образца подробно описано в работах [11,17,21,22]. Поликристаллический образец получен при медленном охлаждении жидкости, отожжен в течение длительного времени ≈ 10 ч вблизи T_m . Измерения проводили при постепенном уменьшении температуры. После достижения самой низкой температуры эксперимента (4 К) измерения были продолжены при повышении температуры до 150 К.

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплопроводности $\kappa(T)$ кристаллического образца третбуанола. Здесь же для сравнения приведены данные теплопроводности кристаллических образцов двух других спиртов [17,21]: метанола (орторомбическая структура $P2_12_12_1$ и $Z = 4$) и 1-бутанола (триклинная структура P_1 и $Z = 2$) в ориентационно упорядоченной фазе. Зависимость $\kappa(T)$ третбуанола типична для теплопроводности упорядоченного кристалла. В области низких температур теплопроводность указанных спиртов следует универсальной зависимости $\kappa(T) \sim T^2$ [23], которая является результатом предельно сильного рассеяния фононов системой дислокаций.

В области высоких температур во всех трех спиртах теплопроводность следует зависимости $\kappa(T) = A/T + C$, согласно модели аддитивных вкладов фононов и диффузонов. Параметры A и C приведены в табл. 1. Нужно заметить, что в этих кристаллах величины де-

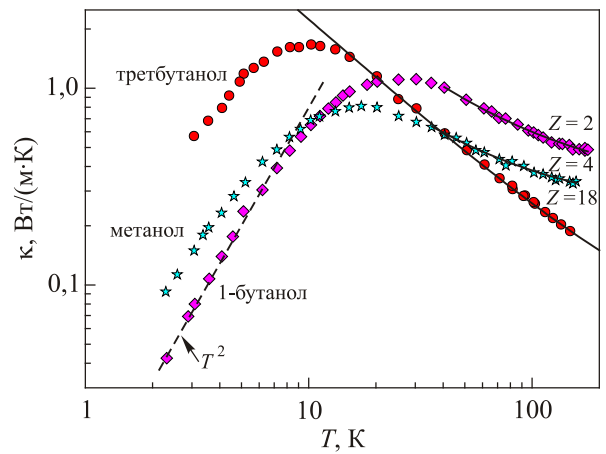


Рис. 1. Теплопроводность трех спиртов с различной ориентационно упорядоченной структурой: данные настоящей работы (●) — третбутанол с тригональной структурой $P\bar{3}$ и $Z = 18$; данные [21] (◆) — 1-бутанол с триклинной структурой P_1 и $Z = 2$; данные [17] (★) — метанол с орторомбической структурой $P2_12_12_1$ и $Z = 4$. Штриховая линия — универсальная зависимость $\kappa(T) \sim T^2$ [23], сплошные линии — аппроксимация $\kappa(T) = A/T + C$ согласно модели аддитивных вкладов фононов и диффузонов.

баевской температуры Θ довольно близки: в третбутаноле $\Theta = 115$ К [24], в 1-бутаноле $\Theta = 112$ К [24], в метаноле $\Theta = 106$ К [17]. Величины плотности тоже отличаются несущественно: в третбутаноле $\rho = 930$ кг/м³

Таблица 1. Параметры A и C , определяющие интенсивности фононного и диффузного теплопереноса соответственно в упорядоченных структурах молекулярных веществ, по данным теплопроводности, измеренной при равновесной упругости пара (изобарная теплопроводность) и при постоянном молярном объеме V_m (см³/моль)

№ п/п	Вещество	Z	A , Вт/м	C , Вт/(м·К)	M , г/моль	Теплопроводность
1	Гексаметилентетрамин (CH ₂) ₆ N ₄ , ОЦК $I43m$ [7]	1	80	0,25	152	изохорная, $V_m = 101,5$, $\Theta = 110$ К [7]
2	Гексан C ₆ H ₁₄ , триклинная $P\bar{1}$ [28]	1	54	0,05	86	изохорная [29], $V_m = 95,6$, $\Theta = 102$ К
3	Циклогексен C ₆ H ₁₀ , стабильная фаза II триклинная $P\bar{1}$ [30]	2	34	0,22	82,14	изобарная [31], $\Theta = 102,5$ К, $\rho = 1214$ кг/м ³ [31]
4	2-адамantanон C ₁₀ H ₁₄ O, фаза II моноклинная $P2_1/c$ [32]	2	15	0,36	150,2	изобарная [33], $V_m = 121,6$ [34], $\Theta = 112$ К [35]
5	1-бутанол C ₄ H ₉ OH, триклинная P_1 [36]	2	28	0,32	74,12	изобарная [21], $\Theta = 112$ К, $P = 951$ кг/м ³ [24]
6	Этан C ₂ H ₆ , упорядоченная α -фаза моноклинная $P2_1/n$ [37]	2	21	0,17	30	изохорная, $V_m = 41,6$ [38]
7	Нафталин C ₁₀ H ₈ , моноклинная $P2_1/a$ [39]	2	84	0,29	128	изохорная, $V_m = 103,3$ [7]
8	Антрацен C ₁₄ H ₁₀ , моноклинная $P2_1/a$ [39]	2	90,0	0,33	178,22	изохорная, $V_m = 138,6$ [7]

№ п/п	Вещество	Z	A, Вт/м	C, Вт/(м·К)	M, г/моль	Теплопроводность
9	Ag [40]	4	35,1	0,044	39,95	изохорная, $V_m = 22,56$ [6]
10	Kr [40]	4	38,2	0,041	83,8	изохорная, $V_m = 27,1$ [6]
11	Xe [40]	4	16,5	0,061	131,3	изохорная, $V_m = 37,4$ [6]
12	N ₂ O, кубическая Pa3 [40]	4	9,2	0,345	44,01	изохорная, $V_m = 29,01$ [41], $\Theta = 120$ К [7]
13	N ₂ O, кубическая Pa3 [40]	4	35,7	0,22	44,01	изобарная [42]
14	CO ₂ , кубическая Pa3 [40]	4	40	0,345	44,01	изохорная, $V_m = 27,58$ [41], $\Theta = 128$ К [7]
15	Метанол CH ₃ OH, орторомбическая P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ [25]	4	14,2	0,24	32,04	изобарная [12,17]
16	Хлороформ CHCl ₃ , орторомбическая Pnma [43]	4	5,8	0,23	120	изохорная, $V_m = 62,5$ [44]
17	Хлористый метилен CH ₂ Cl ₂ , орторомбическая Pbcn [45]	4	7,2	0,25	84	изохорная, $V_m = 49,1$ [44]
18	Тetraгидрофуран, C ₄ H ₈ O, моноклинная C2/c [46]	4	41	0,2	72,11	изохорная, $V_m = 61,5$ [47]
19	Циклогексанол C ₆ H ₁₁ OH, метастабильная фаза III, моноклинная Pc [27]	4	26,9	0,19	100,16	изобарная [16], $\Theta = 133$ К [16], $\rho = 1261,51$ кг/м ³ [27]
20	Этанол-D C ₂ D ₅ OD, моноклинная Pc [48]	4	20,1	0,18	52,11	изобарная [12]
21	Этанол C ₂ H ₅ OH, моноклинная Pc [49]	4	16,9	0,16	46,07	изобарная [12]
22	RS-камфора C ₁₀ H ₁₆ O, орторомбическая Smm [50]	4	5,5	0,126	152,24	изобарная, $P = 0,1$ ГПа [51]
23	2-пропанол C ₃ H ₇ OH, триклинная P1 [52]	4	18,5	0,10	60,09	изобарная [22]
24	1-пропанол C ₃ H ₇ OH, моноклинная P2 ₁ /m [52]	6	21,6	0,1	60,09	изобарная [12]
25	Циклогексен C ₆ H ₁₀ , фаза III, моноклинная P2 ₁ /c [30]	8	16,1	0,055	82,14	изобарная [31], $\Theta = 100,5$ К, $\rho = 1185$ кг/м ³ [31]
26	Циклогексанол C ₆ H ₁₁ OH, стабильная фаза II тетрагональная P4 ₂ /c [27]	8	26,9	0,1	100,16	изобарная [16], $\Theta = 136$ К [16], $\rho = 1274,8$ кг/м ³ [27]
27	Третбутанол C ₄ H ₉ OH, тригональная P3 [19]	18	22,0	0,04	74,12	изобарная, настоящая работа, $\Theta = 115$ К [24], $\rho = 930$ кг/м ³ [19]
28	СВг ₄ фаза II, моноклинная C2/c [53]	32	7	0,06	331,6	изобарная [54]
29	СВг ₄ фаза II, моноклинная C2/c [53]	32	16	0,055	331,6	изобарная [55]

№ п/п	Вещество	Z	A, Вт/м	C, Вт/(м·К)	M, г/моль	Теплопроводность
30	CCl ₄ , моноклинная C2/c [53]	32	30	0,06	153,82	изохорная [56]
31	CCl ₄ , моноклинная C2/c [53]	32	16	0,08	153,82	изобарная [33], V _m = 82,4 [57], Θ = 100,3 К [58]
32	CCl ₃ Br, моноклинная C2/c	32	10	0,09	198,27	изобарная [33], V _m = 78,8 [57], Θ = 63,8 К [58]
33	CCl ₂ Br ₂ , моноклинная C2/c	32	8,3	0,09	242,72	изобарная [33], V _m = 82,0 [57], Θ = 58,4 К [58]
34	Цианоциклогексан C ₆ H ₁₁ CN	2*	3,5	0,36	109,17	изобарная [16], Θ = 113 К [16]

Примечание: Z — число молекул на элементарную ячейку упорядоченной структуры, M — молярная масса. Для некоторых структур приведены плотность ρ, давление P и температура Дебая Θ; * — оценочное значение, согласно эмпирической аппроксимации $Z = 0,7 C^{-1}$; структура ориентационно упорядоченной фазы II цианоциклогексана не установлена.

при $T = 220$ К [19], в метаноле $\rho = 1015$ кг/м³ [25], в 1-бутаноле $\rho = 1318,5$ кг/м³ [26]. При таких довольно близких величинах дебаевской температуры и плотности в этих кристаллах сильно изменяется величина Z. Характерная особенность высокотемпературного поведения $\kappa(T)$ — обратно пропорциональная зависимость диффузного вклада (параметра C) от величины Z. При увеличении Z от 2 до 4 и далее до 18 величина C уменьшается от 0,32 до 0,24 и далее до 0,04 Вт/(м·К). Этот результат согласуется с данными по зависимости параметра C от Z, полученными для двух полиморфных кристаллических фаз циклогексанола [16].

В ориентационно упорядоченных кристаллических фазах рассмотренных одноатомных спиртов высокотемпературная зависимость теплопроводности хорошо описывается выражением (2), где $\kappa_I(T) = A/T$ и $\kappa_{II}(T) = C$. Это же выражение также описывает поведение $\kappa(T)$ и других молекулярных кристаллов в области высоких температур.

Для иллюстрации того, что диффузный вклад зависит от Z, на рис. 2 представлена зависимость вклада $\kappa_{II}(T) = \kappa(T) - \kappa_I(T)$ в координатах $\kappa_{II}T$ от температуры. Этот вклад выделен из общей теплопроводности как для третбутилового спирта, так и для двух полиморфных кристаллических фаз одного и того же вещества — циклогексанола. Циклогексанол C₆H₁₁OH в стабильной фазе II с тетрагональной структурой $P\bar{4}2_1c$ имеет значение Z = 8, а в метастабильной фазе III с моноклинной структурой Pc имеет значение Z = 4 [16]. В этих фазах величины плотности и дебаевской температуры очень близки: Θ = 136 К в фазе II, Θ = 133 К в фазе III [16]; плотность дейтерированного циклогексанола в фазе II $\rho = 1274,8$ кг/м³, в фазе III $\rho = 1261,51$ кг/м³ [27]. На рис. 2 видно, что $\kappa_{II}T$ в третбутаноле и циклогексаноле прямо пропорционально зависит от

температуры и сильно зависит от Z. Это означает, что диффузный вклад в широкой области температур не зависит от температуры, но зависит от Z: $\kappa_{II}(T) = C(Z)$.

Чтобы установить функциональную зависимость $\kappa_{II}(T) = C(Z)$, нами проведен анализ экспериментальных данных изобарной и изохорной теплопроводности других молекулярных кристаллов с известной структурой в упорядоченном состоянии. Согласно выражениям (1) и (2), выделены два вклада: $\kappa_I(T) = A/T$ и $\kappa_{II}(T) = C$. В табл. 1 приведены значения Z и параметры A и C, определяющие интенсивности фононного и диффузного теплопереноса соответственно.

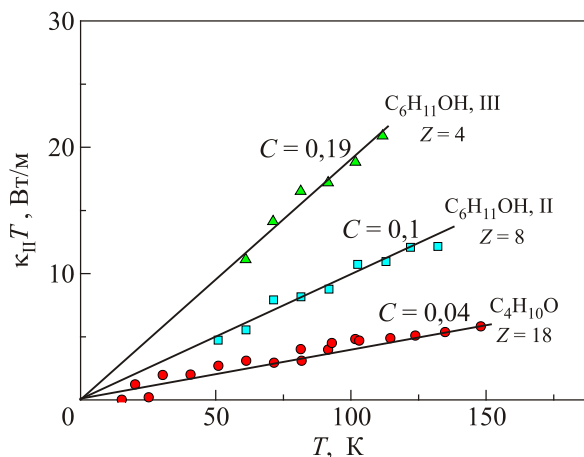


Рис. 2. Зависимость теплопроводности вклада диффузонов $\kappa_{II}(T)$ в $\kappa(T)$ третбутанола (данные настоящей работы) и двух полиморфов циклогексанола, имеющих различное число молекул Z в элементарной ячейке [16], в координатах $\kappa_{II}T$ от температуры. Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — зависимость $\kappa_{II}(T) = CT$.

На рис. 3 для различных молекулярных веществ представлена зависимость величины параметра C от числа молекул Z в элементарной ячейке кристалла по данным, приведенным в табл. 1 (согласно литературным данным о теплопроводности и кристаллической структуре молекулярных кристаллов). Видно, что экспериментальные данные показывают обратно пропорциональную зависимость $C(Z)$. С ростом числа Z интенсивность диффузного теплопереноса резко уменьшается, приблизительно как $C = 0,7 Z^{-1}$. На этом же рисунке для сравнения приведено значение параметра C для теплопроводности кристаллов инертных газов Ar, Kr и Xe. Атомы этих веществ не имеют вращательных степеней свободы, что проявляется в малой величине параметра C в их теплопроводности по сравнению с молекулярными кристаллами, у которых на величину этого параметра оказывают значительное влияние вращательные степени свободы молекулы. Отметим малое значение параметра C в образце гексана C_6H_{14} , что плохо согласуется с кривой $C = 0,7 Z^{-1}$. Это, возможно, связано с тем, что значение Z в гексане определено недостаточно точно, поскольку для точного определения Z необходимо иметь данные по дейтерированному гексану C_6D_{14} . Параметр C в гексаметилентетраамине ($Z = 1$) удовлетворительно согласуется с зависимостью $C = 0,7 Z^{-1}$, несмотря на то, что предполагается существование строго направленных сил между этими молекулами в кристалле вследствие локальной полярности, сосредоточенной на атомах азота, хотя сами по себе молекулы ГМТ неполярные [7].

Зависимость $C = 0,7 Z^{-1}$ не согласуется с предсказанием модели диффузонов для акустических фононов. Согласно [59], теплоперенос посредством фононных диффузонов в ионном кристалле в высокотемпературном пределе описывается следующим выражением:

$$\kappa_{\min} = 0,87k_B Z^{2/3} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right)^{2/3} \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, \bar{M} — средняя атомная масса, Z — количество ионов на элементарную ячейку, E — модуль Юнга, ρ — плотность, N_A — постоянная Авогадро. Полагая, что $C(Z) = \kappa_{\min}(Z)$, получаем, что интенсивность этого диффузного процесса увеличивается с ростом Z : $C(Z) \propto Z^{2/3}$. Этот рост обусловлен эффективной перенормировкой плотности состояний акустических фононов при учете оптических фононов в случае, когда $Z > 1$ в рамках приближения Дебая для описания колебательного спектра кристалла. Предсказания модели фононных диффузонов противоречат экспериментальным данным (см. рис. 3).

Возникает вопрос о причине расхождения данных эксперимента и модели. Одним из качественных объяснений зависимости $C(Z) \propto Z^{-1}$ может быть роль оптических колебательных мод в теплопроводности молекулярного кристалла. Дисперсионные кривые в

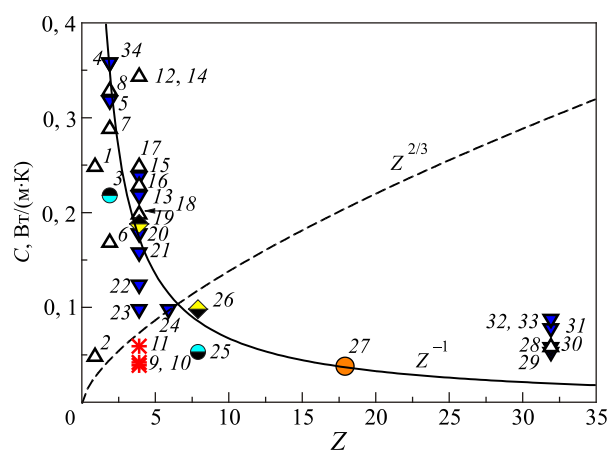


Рис. 3. Зависимость параметра C от количества молекул Z , входящих на элементарную ячейку. Пустые и заполненные символы получены по экспериментальным данным изохорной и изобарной теплопроводности соответственно (см. табл. 1). Символы, заполненные наполовину, относятся к данным различных полиморфных фаз циклогексанола (\diamond) и циклогексена (\circ); * — теплопроводности кристаллов инертных газов. Цифровые обозначения: гексаметилентетраамин ($CH_2)_6N_4$ [7] (1); гексан C_6H_{14} [29] (2); циклогексен C_6H_{10} , фаза II [31] (3); 2-адмантанон $C_{10}H_{14}O$ [33] (4); 1-бутанол C_4H_9OH [21] (5); этан C_2H_6 [38] (6); нафталин $C_{10}H_8$ [7] (7); антрацен $C_{14}H_{10}$ [7] (8); Ar [6] (9); Kr [6] (10); Xe [6] (11); N_2O [41] (12) и [42] (13); CO_2 [41] (14); метанол CH_3OH [12] (15); хлороформ $CHCl_3$ [44] (16); хлористый метилен CH_2Cl_2 [44] (17); тетрагидрофуран C_4H_8O [47] (18); циклогексанол $C_6H_{11}OH$, метастабильная фаза III [16] (19); этанол-D C_2D_5OD [12] (20); этанол C_2H_5OH [12] (21); RS-камфора $C_{10}H_{16}O$ [51] (22); 2-пропанол C_3H_7OH [22] (23); 1-пропанол C_3H_7OH [22] (24); циклогексен C_6H_{10} , фаза III [31] (25); циклогексанол $C_6H_{11}OH$, стабильная фаза II [16] (26); третбутанол C_4H_9OH (27); CBr_4 [54] (28) и [55] (29); CCl_4 [56] (30) и [33] (31); CCl_3Br [33] (32); CCl_2Br_2 [33] (33); цианоциклогексан $C_6H_{11}CN$ [16] (34), оценочное значение $Z = 2$. Штриховая линия — зависимость $C \sim Z^{2/3}$ согласно выражению (3) [59], сплошная — эмпирическая аппроксимация $C = 0,7 Z^{-1}$.

случае кристаллических твердых тел состоят из трех акустических и дополнительных оптических ветвей, число которых определяется числом молекул в элементарной ячейке кристаллической решетки. Так, существуют три акустические моды, $3(Z - 1)$ трансляционных оптических мод и $3Z$ мод, обусловленных вращательными степенями свободы молекул. Акустические моды — основные носители тепла в кристаллической решетке. Оптические фононы — плохие переносчики тепла из-за очень малой их групповой скорости. Они могут влиять на теплопроводность, но только в результате взаимодействия с акустическими фононами. Когда низколежащие оптические моды пересекаются с акустическими, в области пересечения возникает гибридизация фононных мод, например, как

показано для моноклинного кристалла дейтерированного этанола в работе [60]. В этом случае вблизи пересечения мод групповая скорость оптических фононов становится заметно больше и тогда они тоже участвуют в процессе переноса тепла. Это проявляется в том, что при малых Z параметр C становится большим. С увеличением количества молекул в элементарной ячейке количество оптических мод возрастает и происходит их перемешивание, групповая скорость оптических мод опять становится очень малой. Такой процесс приводит к уменьшению параметра C при увеличении Z . В настоящей работе идея гибридизации различных типов возбуждений может быть использована для объяснения двух вкладов в теплопроводность молекулярных кристаллов с дальним трансляционным и ориентационным порядком.

Идея гибридизации различных типов возбуждений использована и в работе [61], в которой для объяснения температурного поведения теплопроводности ряда электрических изоляторов в области высоких температур была предложена модель теплопереноса с учетом двух независимых аддитивных вкладов: фононного и фотонного. В модели рассмотрен как вклад решеточных колебаний (фононов), так и вклад объемной диффузии связанных (гибридизированных) возбуждений (фонон-поляритонов) в области частот инфракрасного спектра.

В работе Косевича [62] также акцентировалось внимание на влияние взаимодействия (гибридизации) между звуковыми и низкочастотными локальными модами на свойства молекулярных кристаллов с двухуровневыми центрами.

В работе Константинова [7] говорилось о том, что в молекулярных кристаллах трансляционные и ориентационные виды движения связаны трансляционно-ориентационными колебаниями, а тепло переносится смешанными трансляционно-ориентационными модами. Теплоемкость этих мод при температурах, близких к дебаевским, насыщается пропорционально количеству степеней свободы молекулы. В результате выражение для нижнего предела теплопроводности молекулярных кристаллов, молекулы которых имеют ξ вращательных степеней свободы, будет иметь следующий вид:

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

где n — число молекул в единице объема, v_l и v_t — продольная и поперечная скорости звука соответственно. Это выражение, однако, не описывает экспериментальные данные по теплопроводности циклогексанола и циклогексена в полиморфных фазах II и III, хотя фазы отличаются только величиной Z , остальные параметры у них близки.

Разделение теплопроводности на две составляющие проводилось также в ряде работ Константинова по исследованию изохорной теплопроводности, см., например, [7,8,47], где учитывается перенос тепла низкочастотными фононными и высокочастотными «диффузными» модами. Однако это разделение предполагает подвижную по температуре границу «диффузности», ниже которой теплопроводность определяется фононным механизмом, а выше — «диффузными» модами. К тому же «диффузные» моды в этом представлении включаются достаточно резко, а фононный вклад меняется как $\sim T^{-3/2}$. В подходе, предложенном нами — аддитивности независимых вкладов κ_I и κ_{II} в теплопроводность, — фононный вклад при температуре выше температуры максимума теплопроводности меняется согласно закону Эйкена $\kappa_I \sim T^{-1}$, а вклад всех остальных мод — диффузных, оптических, либрационных — существует во всей области температур, однако при низких температурах он пренебрежимо мал, с ростом температуры постепенно нарастает, а в области температур, где теплопроводность $\sim T^{-1}$, $\kappa_{II} = \text{const}$. Такой подход является дальнейшим развитием подхода Константинова к описанию зависимости теплопроводности от температуры.

В пользу правильности нашего подхода говорит и следующее обстоятельство. Изобарная и изохорная теплопроводности связаны между собой через коэффициент объемного теплового расширения α и параметр Бриджмена g :

$$\left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial T} \right)_\rho = -\alpha g, \quad (5)$$

где P — давление, $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln \rho)_T$ — параметр Бриджмена [63]. Разделение теплопроводности на две составляющие $\kappa_I(T)$ и κ_{II} , которым соответствуют параметры Бриджмена g_I и g_{II} , позволяет объяснить сложное температурное поведение параметра Бриджмена $g(T)$ в широкой области температур [7]:

$$g(T) = \frac{g_1 \kappa_1 + g_2 \kappa_2}{\kappa_1 + \kappa_2}. \quad (6)$$

Нами сделана оценка параметров Бриджмена g_I , соответствующих фононной составляющей, и g_{II} , соответствующих диффузной составляющей, по данным высокотемпературной изохорной теплопроводности образцов тетрагидрофурана C_4H_8O [47], двуокиси углерода CO_2 [41] и Хе [6]. В случае C_4H_8O $g_I = 16,7 \pm 0,5$, $g_{II} = 0 \pm 0,5$; для CO_2 $g_I = 19,1 \pm 0,5$, $g_{II} = 0 \pm 0,5$; для Хе $g_I = 12,8 \pm 0,5$, $g_{II} = 0 \pm 0,5$. При $T = 160$ К коэффициент Бриджмена $g = 9,3 \pm 0,5$ в случае C_4H_8O для образца с $V_m = 61,5$ см³/моль; в случае Хе и $T = 180$ К, $g = 7,6 \pm 0,5$ для образца с $V_m = 37,0$ см³/моль, что находится в согласии с данными Росса с соавторами [64], которые утверждали, что в большинстве веществ $4 < g < 10$.

При постоянной температуре изохорная теплопроводность согласно выражению (5) больше изобарной теплопроводности и их разность увеличивается с ростом температуры по мере увеличения коэффициента линейного расширения. Этот факт может быть использован для объяснения того, что в случае диффузного теплопереноса изохорная теплопроводность больше или равна изобарной теплопроводности (см. рис. 3).

Таким образом, измерена теплопроводность кристалла третбутилового спирта, имеющего дальний трансляционный и ориентационный порядок, в области температур от 4 до 150 К при равновесной упругости пара. Проведен анализ данных по теплопроводности ряда молекулярных кристаллов в ориентационно упорядоченных фазах в высокотемпературной области. Показано, что теплопроводность ориентационно упорядоченных кристаллических фаз в этой области температур может быть описана как сумма двух вкладов: $\kappa(T) = A/T + C$, где A/T — вклад распространяющихся фононов, а C — вклад локализованных «диффузных» мод, не зависящий от температуры. Показано, что теплопроводность является структурно-зависимым свойством: число молекул Z в элементарной ячейке кристаллической решетки молекулярного кристалла влияет на величину теплопроводности вследствие вклада локализованных «диффузных» мод. Этот вклад не зависит от температуры и обратно пропорционально зависит от Z . Предложено качественное объяснение: сильная гибридизация акустических фононов и низкочастотных оптических возбуждений фононов упорядоченного кристалла — основной фактор, влияющий на теплоперенос молекулярного кристалла в области высоких температур.

Авторы выражают искреннюю благодарность докт. физ.-мат. наук В.А. Константинову и член-корр. НАН Украины М.А. Стржемечному за интерес к работе и ценные замечания.

1. R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Clarendon press, Oxford (1976).
2. А.И. Бондаренко, В.Г. Манжелый, В.А. Попов, М.А. Стржемечный, В.Г. Гаврилко, *ФНТ* **8**, 1215 (1982) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **8**, 617 (1982)].
3. И.Н. Крупский, В.Г. Манжелый, *ЖЭТФ* **55**, 2075 (1968).
4. G.A. Slack, *Solid State Phys.* **34**, 1 (1979).
5. А.И. Бондаренко, V.G. Manzhelii, V.A. Popov, M.A. Strzhemchny, and V.G. Gavrillko, *Solid State Commun.* **45**, 387 (1983).
6. V.A. Konstantinov, V.G. Manzhelii, M.A. Strzhemchny, and S.A. Smirnov, *Fiz. Nizk. Temp.* **14**, 90 (1988) [*Low Temp. Phys.* **14**, 48 (1988)].
7. В.А. Константинов, *ФНТ* **29**, 567 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 422 (2003)].
8. V.A. Konstantinov, V.G. Manzhelii, V.P. Revyakin, and V.V. Sagan, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 553 (2005) [*Low Temp.*

- Phys.* **31**, 419 (2005)]; V.G. Manzhelii, V.A. Konstantinov, V.P. Revyakin, V.V. Sagan, and O.I. Pursky, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 9901 (2006).
9. И.А. Господарев, В.И. Гришаев, А.В. Еременко, М.С. Ключко, А.В. Котляр, Е.В. Манжелый, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **40**, 1296 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 1013 (2014)].
10. D.G. Cahill and R.O. Pohl, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **39**, 93 (1988); *Phys. Rev. B* **35**, 4067 (1987); D.G. Cahill, S.K. Watson, and R.O. Pohl, *Phys. Rev. B* **46**, 6131 (1992).
11. А.И. Krivchikov, F.J. Bermejo, I.V. Sharapova, O.A. Korolyuk, and O.O. Romantsova, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 1143 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 891 (2009)].
12. O.A. Korolyuk, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 526 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 416 (2011)].
13. M.C. Roufosse and P.G. Klemens, *J. Geophys. Res.* **79**, 703 (1974).
14. S.K. Sharma and S.K. Srivastava, *Int. J. Mod. Phys. B* **21**, 4419 (2007).
15. А.М. Hofmeister, *PNAS* **104**, 9192 (2007).
16. А.И. Krivchikov, O.A. Korolyuk, I.V. Sharapova, J.Ll. Tamarit, F.J. Bermejo, L.C. Pardo, M. Rovira-Esteva, M.D. Ruiz-Martin, A. Jezowski, J. Baran, and N.A. Davydova, *Phys. Rev. B* **85**, 014206 (2012).
17. O.A. Korolyuk, А.И. Krivchikov, I.V. Sharapova, and O.O. Romantsova, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 380 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 290 (2009)].
18. A.J.H. McGaughey and M. Kaviani, *Int. J. Heat and Mass Transfer* **47**, 1783 (2004); *ibid.* **47**, 1799 (2004).
19. P.A. McGregor, D.R. Allan, S. Parsons, and S.J. Clark, *Acta Cryst. B* **62**, 599 (2006).
20. А.И. Krivchikov V.G. Manzhelii, O.A. Korolyuk, B.Ya. Gorodilov, and O.O. Romantsova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 728 (2005); А.И. Krivchikov, B.Ya. Gorodilov, O.A. Korolyuk, V.G. Manzhelii, H. Conrad, and W. Press, *J. Low Temp. Phys.* **139**, 693 (2005).
21. M. Hassaine, R.J. Jiménez-Riobóo, I.V. Sharapova, O.A. Korolyuk, А.И. Krivchikov, and M.A. Ramos, *J. Chem. Phys.* **131**, 174508 (2009).
22. А.И. Krivchikov, А.Н. Yushchenko, O.A. Korolyuk, F.J. Bermejo, R. Fernandez-Perea, I. Bustinduy, and M.A. Gonzalez, *Phys. Rev. B* **77**, 024202 (2008).
23. T. Romanova, P. Stachowiak, A. Jezowski, А.И. Krivchikov, and G.A. Vdovichenko, *Physica B: Condens. Matter* **459**, 93 (2015).
24. M. Hassaine, M.A. Ramos, А.И. Krivchikov, I.V. Sharapova, O.A. Korolyuk, and R.J. Jiménez-Riobóo, *Phys. Rev. B* **85**, 104206 (2012).
25. B.H. Torrie, O.S. Binbrek, M. Strauss, and I.P. Swainson, *J. Solid State Chem.* **166**, 415 (2002).
26. I.M. Shmyt'ko, R.J. Jiménez-Riobóo, M. Hassaine, and M.A. Ramos, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 195102 (2010).
27. R.M. Ibberson, S. Parsons, D.R. Allan, and A.M.T. Bell, *Acta Cryst. B* **64**, 573 (2008).

28. R. Boese, H. C. Weiss, and D. Blaser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 988 (1999).
29. V.A. Konstantinov, V.P. Revyakin, and V.V. Sagan, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 531 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 420 (2011)].
30. R.M. Ibberson, M.T.F. Telling, and S. Parson, *Cryst. Growth Des.* **8**, 512 (2008).
31. 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).
32. M. Romanini, Ph. Negrier, J.Ll. Tamarit, S. Capaccioli, M. Barrio, L.C. Pardo, and D. Mondieig, *Phys. Rev. B* **85**, 134201 (2012).
33. A.I. Krivchikov, G.A. Vdovichenko, O.A. Korolyuk, F.J. Bermejo, L.C. Pardo, J.Ll. Tamarit, A. Jezowski, and D. Szewczyk, *J. Non-Cryst. Solids* **407**, 141 (2015).
34. Ph. Negrier, M. Barrio, M. Romanini, J.Ll. Tamarit, A. Krivchikov, L. Kepinski, A. Jezowski, and D. Szewczyk, *Cryst. Growth & Des.* **14**, 2626 (2014).
35. A.B. Bazyleva, A.V. Blokhin, G.J. Kabo, A.G. Kabo, and V.M. Sevruk, *Thermochim. Acta* **451**, 65 (2006).
36. P. Derollez, A. Hédoux, Y. Guinet, F. Danède, L. Paccou, *Acta Crystallograph. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **69**, 195 (2013).
37. G.J.H. van Nes and A. Vos, *Acta Cryst. B* **34**, 1947 (1978).
38. В.А. Константинов, В.П. Ревякин, В.В. Саган, *ФНТ* **32**, 905 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 689 (2006)].
39. E.A. Silinch, *Organic Molecular Crystals*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980).
40. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrilko, and A.P. Isakina, *Handbook for Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Begell House Inc. NY, Wallingford, UK (1999).
41. В.А. Константинов, В.Г. Манжелей, С.А. Смирнов, А.М. Толкачев, *ФНТ* **14**, 189 (1988) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **14**, 104 (1988)].
42. Л.А. Колоскова, И.Н. Крупский, В.Г. Манжелей, Б.Я. Городилов, Ю.Г. Кравченко, *ФТТ* **16**, 3089 (1974).
43. R. Fourm and M. Renaud, *C. R. Acad. Sci. Paris B* **263**, 69 (1966).
44. В.А. Константинов, В.Г. Манжелей, С.А. Смирнов, *ФНТ* **17**, 883 (1991) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **14**, 462 (1991)].
45. T. Kawaguchi, K. Tanaka, T. Takenchi, and T. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 62 (1973).
46. P. Luger and J. Buschmann, *Angew. Chem. Int. Ed. (English)* **22**, 410 (1983).
47. В.А. Константинов, В.В. Саган, В.П. Ревякин, А.В. Карачевцева, *ФНТ* **40**, 1290 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 1008 (2014)].
48. F.J. Bermejo, A. Criado, R. Fayos, R. Fernandez-Perea, H.E. Fischer, E. Suard, A. Guelylah, and J. Zuniga, *Phys. Rev. B* **56**, 11536 (1997).
49. P.G. Jönsson, *Acta Cryst. B* **32**, 232 (1976).
50. A.J. Mora and A.N. Fitch, *J. Solid State Chem.* **134**, 211 (1997).
51. O. Andersson, R.G. Ross, and A. Jezowski, *Mol. Phys.* **70**, 1065 (1990).
52. C.C. Talón, F.J. Bermejo, C. Cabrillo, G.J. Cuello, M.A., Gonzalez, J.W. Richardson, Jr., A. Criado, M.A. Ramos, S. Vieira, F.L. Cumbreira, and L.M. Gonzalez, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 115506 (2002).
53. А.И. Прохвятилов, Н.Н. Гальцов, Н.А. Клименко, М. А. Стржеменный, *ФНТ* **34**, 185 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 142 (2008)].
54. Б.М. Могилевский, В.Г. Сурич, *ФТТ* **13**, 293 (1971).
55. P. Andersson and R.G. Ross, *Molec. Phys.* **39**, 1359 (1980).
56. V.A. Konstantinov, V.G. Manzhelii, and S.A. Smirnov, *Phys. Status Solidi (b)* **163**, 368 (1991).
57. B. Parat, L.C. Pardo, M. Barrio, J.L. Tamarit, P. Negrier, J. Salud, D.O. López, and D. Mondieig, *Chem. Mater.* **17**, 3359 (2005); M. Barrio, J.Ll. Tamarit, P. Negrier, L.C. Pardo, N. Veglio, D. Mondieig, *New J. Chem.* **32**, 232 (2008); J.Ll. Tamarit, M. Barrio, L.C. Pardo, P. Negrier, and D. Mondieig, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 244110 (2008).
58. T. Atake and H. Chihaha, *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 51 (1971); T. Ohta, O. Yamamuro, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem.* **99**, 2403 (1995).
59. A.M. Limarga, S. Shian, R.M. Leckie, C.G. Levi, and D.R. Clarke, *J. Europ. Ceram. Soc.* **34**, 3085 (2014).
60. C. Talon, M.A. Ramos, S. Vieira, G.J. Cuello, F.J. Bermejo, A. Criado, M.L. Senent, S.M. Bennington, H.E. Fischer, and H. Schober, *Phys. Rev. B* **58**, 745 (1998).
61. A.M. Hofmeister, J. Dong, and J.M. Branlund, *J. App. Phys.* **115**, 163517 (2014).
62. А.М. Косевич и В.П. Старик, *ЖЭТФ* **86**, 2282 (1984).
63. O. Andersson and N. Yasuhiro, *Current Inorganic Chem.* **4**, 2 (2014).
64. R.G. Ross, P. Andersson, B. Sundqvist, and G. Bäckström, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 1347 (1984).

The specific features of heat transfer in the orientationally ordered phases of molecular crystals in the region with predominant phonon–phonon scattering

A.I. Krivchikov, O.O. Romantsova, O.A. Korolyuk, G.A. Vdovichenko, and Yu.V. Horbatenko

The thermal conductivity of an orientationally ordered tert-butanol crystal has been measured at $T = 4–150$ K under the equilibrium vapor tension. The literature data on the thermal conductivity of some orientationally ordered molecular crystals in the high-temperature region have been analyzed. It is shown that the thermal conductivity can be described as a sum of two contributions made by propagating phonons and localized “diffuse” modes. In the general case the contribution of localized “diffuse” modes is inversely dependent on the number Z of the molecules

in the unit cell and is temperature independent. It is suggested that the strong hybridization of acoustic phonons and low-frequency optical excitations of phonons in an ordered crystal is the main factor influencing the heat transfer in a molecular crystal.

PACS: **66.70.-f** Non-electronic thermal conductivity and propagation of heat pulse in solids; heat waves;
63.20.kk Interaction of phonons with other quasiparticles.

Keywords: thermal conductivity, tert-butanol, phonons, “diffuse” modes, hybridization.