

Перенос тепла в ориентационно разупорядоченной фазе SF₆

О. И. Пурский, Н. Н. Жолонко

Черкасский инженерно-технологический институт, Украина, 257006, г. Черкассы, бульвар Шевченко, 460

В. А. Константинов

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
Украина, 61164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: konstantinov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 30 сентября 1999 г., после переработки 1 декабря 1999 г.

Исследована изобарная теплопроводность твердой SF₆ в высокотемпературной фазе. Экспериментальные результаты пересчитаны к постоянной плотности. Изохорная теплопроводность вначале уменьшается при повышении температуры, проходит через плавный минимум, затем начинает возрастать. С помощью модифицированного метода приведенных координат рассчитаны фонон-фононный и фонон-вращательный вклады в полное теплосопrotивление. Рост изохорной теплопроводности объясняется ослаблением рассеяния фононов на коллективных вращательных возбуждениях молекул по мере ослабления корреляций вращения.

Досліджено ізобарну теплопровідність твердої SF₆ в високотемпературній фазі. Експериментальні результати перераховано до постійної густини. Ізохорна теплопровідність спочатку зменшується з підвищенням температури, проходить через плавний мінімум, а потім починає зростати. За допомогою модифікованого методу приведених координат розраховано фонон-фононний та фонон-обертальний внески в повний тепловий опір. Зростання ізохорної теплопровідності пояснюється послабленням розсіяння фононів на колективних обертальних збудженнях молекул у міру того, як ослаблюються кореляції обертання.

PACS: 66.70.+f; 63.20.Ls; 44.50.+f

Шестифтористую серу часто относят к веществам, имеющим пластическую кристаллическую фазу. Однако природа ориентационного беспорядка в высокотемпературной фазе SF₆ несколько иная, чем в пластических фазах других молекулярных кристаллов, где симметрии молекулы и окружения не совпадают. Обычно для кристаллов, молекулы которых обладают ориентационной свободой, 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. Довольно часто увеличение ориентационной подвижности связано с фазовым изменением или переходом. Наличие или отсутствие перехода определяется, как правило, тем, различимы или нет возможные

ориентации, т. е. зависит от взаимосвязи симметрии молекулы и симметрии ее позиции в решетке.

Молекула SF₆ имеет октаэдрическую симметрию. В высокотемпературной β-фазе молекулы занимают узлы ОЦК решетки пространственной симметрии $1_{m}3_{m}$ [1–5]. Область существования β-фазы необычайно велика, кристаллизация SF₆ происходит при 222,4 К, а фазовый переход, понижающий симметрию трансляционной и ориентационной подсистем кристалла, — только при 94,3 К. Взаимодействие между ближайшими соседями в ОЦК фазе способствует упорядочению молекул связями S–F вдоль направления {100}, а во взаимодействии со следующими соседями между атомами фтора преобладает отталкивание. Последние данные структурных исследований [3] указывают на строгий ориентационный порядок в SF₆ выше температуры фазового перехода. Это

обстоятельство отличает SF₆ от таких пластических кристаллов, как CH₄, CCl₄, алмаantan и др., в которых разрушение дальнего ориентационного порядка происходит непосредственно после фазового перехода. Интенсивное нарастание процессов ориентационного разупорядочения начинается в SF₆ только при температурах выше 150 К и имеет динамическую природу. Повышение степени ориентационного беспорядка с ростом температуры не является следствием простого увеличения амплитуды либраций, а обусловлено динамическими реориентациями, облегчаемыми фрустрацией межмолекулярного взаимодействия [3–5]. С учетом вышесказанного SF₆ представляется удобным объектом для исследования в монофазной однокомпонентной системе влияния широкого спектра вращательных состояний молекул на теплопроводность при переходе от практически полной ориентационной упорядоченности до почти свободного ротационного движения.

Для возможно более корректного сопоставления экспериментальных результатов с предсказаниями теории сравнение необходимо проводить при постоянном объеме, чтобы исключить влияние теплового расширения. До настоящего времени теплопроводность твердой фазы SF₆ была исследована лишь на нескольких изохорах в узком температурном интервале вблизи температуры плавления [6]. Обнаружен рост изохорной теплопроводности при повышении температуры, в то время как изобарная теплопроводность уменьшалась. Наблюдаемый эффект приписывался ослаблению рассеяния фононов на возбуждениях вращательного движения молекул по мере ослабления корреляций их вращения. Представляет несомненный интерес расширение температурного интервала измерений теплопроводности вплоть до фазового перехода при 94,3 К, чтобы охватить возможно более широкий спектр вращательных возбуждений в SF₆. Теплопроводность, измеренная при давлении насыщенных паров, может быть пересчитана к изохорной с использованием данных по тепловому расширению [3] и объемной зависимости теплопроводности [6].

В настоящей работе представлены результаты исследования плоским стационарным методом теплопроводности твердой SF₆ в интервале от температуры фазового перехода 94,3 К до плавления. Измерительная ампула, в которой выращивался образец, представляла собой трубку из нержавеющей стали X18H9T длиной 70 мм и внутренним диаметром 7,2 мм. В качестве температурных датчиков использовались германиевые термометры сопротивления и термопара медь–

константан, которые устанавливались на медных кольцах, припаянных к ячейке. Измерения проводили методом модифицированного теплового потенциометра [7], что позволило минимизировать погрешность при определении теплопроводности. Неконтролируемые потоки тепла, обусловленные тепловым излучением, были существенно уменьшены при помощи радиационного экрана, на котором системой термопар и прецизионным терморегулятором воспроизводилось поле температур измерительной ячейки. Образец выращивался из газовой фазы под давлением около 1,4 бар, при этом температура дна измерительной ампулы поддерживалась вблизи температуры жидкого азота. Процедура выращивания занимала около 2 ч. Исследования проводились на двух образцах (чистота исходной SF₆ была не хуже 99,98%). Общая погрешность измерения теплопроводности не превышала 15%, из которых основная часть (10%) была систематической и зависела от погрешности определения геометрических размеров ампулы. В пределах точности эксперимента теплопроводности обоих образцов совпадают.

Таблица 1

Температурная зависимость изобарной теплопроводности двух образцов твердой SF₆

Образец № 1		Образец № 2	
T, К	λ, мВт/см·К	T, К	λ, мВт/см·К
94	3,81	93	3,46
99	3,75	97	3,38
111	3,68	126	2,69
112	3,17	148	2,07
119	2,53	152	1,70
132	2,80	183	1,47
143	1,83	191	1,48
168	1,68	215	1,40

Результаты измерений представлены в табл. 1 и на рис. 1. Сплошная линия 1 представляет теплопроводность, пересчитанную к молярному объему 58,25 см³/моль, который SF₆ имеет выше температуры фазового перехода (94,3 К) [3]. Расчет производился по формуле [8]

$$\lambda_V = \lambda_P(V(T)/V_m)^g, \quad (1)$$

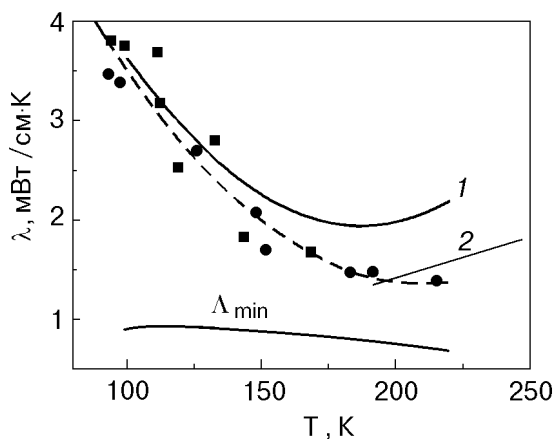


Рис. 1. Изохорная и изобарная теплопроводности твердой SF₆ в высокотемпературной фазе. Символы ■ и ● соответствуют двум образцам. Кривая 1 — теплопроводность, пересчитанная к молярному объему 58,25 см³/моль. Линия 2 — данные работы [6] для образца с молярным объемом 62,2 см³/моль. Показан также нижний предел теплопроводности Λ_{\min} твердой SF₆, рассчитанный для изобарного случая, согласно Кахилу и Полю, в рамках эйнштейновской модели диффузного переноса тепла непосредственно от атома к атому [9].

где λ_V и λ_P — соответственно изохорная и изобарная теплопроводности; $V(T)$ — текущий молярный объем свободного образца; V_m — молярный объем, к которому производится перерасчет; g — коэффициент Бриджмена, $g = -(\partial \ln \lambda / \partial \ln V)_T$ (согласно данным работы [6], он принимался равным 5,2). Сплошной линией 2 представлены данные работы [6] для образца с молярным объемом 62,2 см³/моль. В нижней части рисунка показан нижний предел теплопроводности твердой SF₆, рассчитанный для изобарного случая, согласно Кахилу и Полю, в рамках эйнштейновской модели диффузного переноса тепла непосредственно от атома к атому [9]:

$$\Lambda_{\min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} \sum_i v_i \left\{ \left(\frac{T}{\Theta_i}\right)^2 \int_0^{\Theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right\}. \quad (2)$$

Суммирование проводится по трем колебательным модам (две поперечные и одна продольная) со скоростями звука v_i ; Θ_i — граничная дебаевская частота для каждой поляризации, выраженная в градусах Кельвина, $\Theta_i = v_i(\hbar/k_B)(6\pi^2 n)^{1/3}$, где n — количество атомов в единице объема; k_B — постоянная Больцмана. Необходимые для расчета данные о плотности и скоростях звука взяты из [3].

Изохорная теплопроводность твердой SF₆ в высокотемпературной β -фазе вначале уменьшается при повышении температуры, проходит через плавный минимум, затем начинает возрастать. Ее поведение выше 200 К хорошо согласуется с данными работы [6], если учесть различную плотность образцов. Интересно отметить, что характеры температурной зависимости теплопроводности твердой SF₆ и пластической фазы твердого метана [10] противоположны. В CH₄ (1) изохорная теплопроводность вначале растет при повышении температуры, проходит через плавный максимум, затем уменьшается вплоть до температуры плавления. На рис. 1 также видно, что выше 150 К теплопроводность твердой SF₆ приближается к своему нижнему пределу, превышая его не более чем в два раза.

Последнее имеет, как минимум, два важных следствия. Во-первых, близость абсолютной величины теплопроводности к своему нижнему пределу дает основания ожидать, что ее температурную зависимость определяют главным образом акустические колебания с малыми волновыми векторами. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов [4] и данные расчетов методом молекулярной динамики (ММД) [5] указывают на существование хорошо определенных акустических фононов, сильно затухающих по мере удаления от центра зоны Бриллюэна. Во-вторых, следует ожидать существенных отклонений от закона $\lambda \propto 1/T$. Данное обстоятельство не может, однако, объяснить рост теплопроводности в β -фазе SF₆ при предплавильных температурах.

Для выяснения причин столь различного поведения теплопроводности в высокотемпературных фазах метана и SF₆ в настоящей работе предпринята попытка разделения фонон-фононного и фонон-вращательного вкладов в полное тепловое сопротивление твердой SF₆ подобно тому, как это было сделано в случае твердого метана [10]. При этом предполагалось, что тепло переносится главным образом трансляционными колебаниями, независимо от степени ориентационной упорядоченности. Как уже обсуждалось ранее [11], в ориентационно упорядоченных фазах роль либраций в переносе тепла оказывается незначительной вследствие малой дисперсии либронных ветвей. В ориентационно разупорядоченных фазах трансляционные колебания являются единственными хорошо определенными возбуждениями. При обработке данных был использован модифицированный метод приведенных координат (см. ниже). Важно отметить, что в этом случае нет

необходимости обращаться к той или иной приближенной модели.

Как правило, в качестве параметров приведения используются значения $T_{\text{mol}} = \epsilon/k_B$, $\lambda_{\text{mol}} = k_B/\sigma^2 \sqrt{\epsilon/\mu}$ и $V_{\text{mol}} = N\sigma^3$, где σ и ϵ — параметры потенциала Леннарда-Джонса; μ — молярный вес. В настоящей работе в качестве приведенных параметров T_{mol} и V_{mol} были использованы температуры и молярные объемы SF₆ и отвердевших инертных газов (криптона и ксенона) в критических точках T_{cr} и V_{cr} (табл. 2).

Таблица 2

Приведенные параметры и молярный вес Kr, Xe и SF₆

Материал	T_{mol} , К	V_{mol} , см ³ /моль	λ_{mol} , Вт/м·К	μ
Kr	209,4	92,01	0,124	83,8
Xe	289,7	119,5	0,100	131,3
SF ₆	318,7	201,45	0,074	146,05

Выбор данных параметров объясняется следующим. Для простых молекулярных веществ T_{cr} и V_{cr} пропорциональны ϵ и σ^3 соответственно. Однако точность определения критических параметров много выше, чем параметров биномиального потенциала. Заметим, что величины σ и ϵ существенно зависят от выбора биномиального потенциала и метода его определения. Полагая, что полное теплосоппротивление твердой SF₆ $W = 1/\lambda$ является суммой фонон-фононного W_{pp} и фонон-вращательного W_{pr} вкладов и что в приведенных координатах ($W^* = W/W_{\text{mol}}$, $T^* = T/T_{\text{mol}}$) составляющая, обусловленная фонон-фононным рассеянием W_{pp} , такая же, как в отвердевших инертных газах при равных приведенных молярных объемах $V^* = V/V_{\text{mol}}$, можно выделить фонон-фононную и фонон-вращательную компоненты теплового сопротивления.

Результаты расчета представлены на рис. 2. Фонон-фононная составляющая теплового сопротивления W_{pp} практически (в пределах 2–3%) не зависит от выбора для сравнения того или иного инертного газа. В отличие от твердого метана, в котором тепловое сопротивление, обусловленное наличием вращательных степеней свободы молекул W_{pr} , начинает резко уменьшаться сразу после перехода в ориентационно разупорядоченную фазу и становится практически равным нулю выше 100 К [10], тепловое сопротивление твердой SF₆, связанное с наличием вращательных степеней свободы молекул, вначале увеличивается при повышении температуры, подобно тому как это

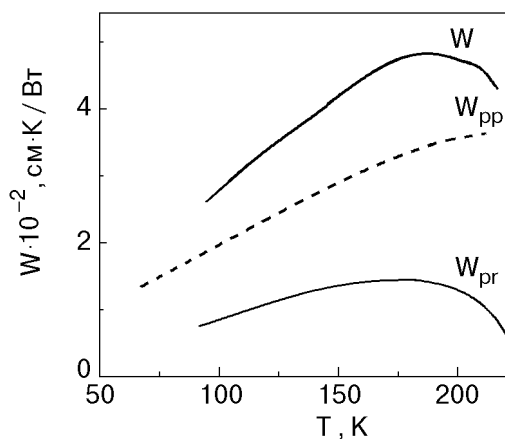


Рис. 2. Вклады фонон-фононного рассеяния (W_{pp}) и рассеяния фононов на вращательных возбуждениях молекул (W_{pr}) в полное теплосоппротивление W твердой SF₆ с молярным объемом 58,25 см³/моль.

происходит в ориентационно упорядоченных фазах ряда простых молекулярных кристаллов [9]. Такое поведение может быть приписано дополнительному рассеянию фононов на коллективных вращательных возбуждениях, плотность которых растет при повышении температуры. Это хорошо согласуется с данными работы [3] о довольно строгом ориентационном порядке в твердой SF₆ непосредственно после фазового перехода при 93,4 К, но противоречит результатам работ по неупругому рассеянию нейтронов и расчетам методом молекулярной динамики [4,5]. В [5] хорошо определенные коллективные возбуждения, связанные с наличием вращательных степеней свободы молекул, вообще не были обнаружены в твердой SF₆ во всех направлениях высокой симметрии. При температуре около 170 К фонон-вращательная составляющая теплового сопротивления проходит через максимум и начинает уменьшаться. Это опять же хорошо согласуется с данными работы [3] об интенсивном нарастании процессов ориентационного разупорядочения в твердой фазе SF₆ при температурах выше 150 К. Наблюдаемый эффект, как и в случае твердого метана, может быть приписан ослаблению рассеяния фононов на коллективных вращательных возбуждениях молекул SF₆ по мере ослабления корреляций их вращения. Добавочный вклад в теплосоппротивление от вращательных степеней свободы составляет около 30% фонон-фононной составляющей, что гораздо меньше, чем в твердом метане непосредственно после перехода в ориентационно разупорядоченную фазу [10] или в кристаллах типа азота [12]. Данные о бриллюэновском рассеянии [13] также свидетельствуют о более слабом трансляционно-вращательном взаимодействии в твердой

фазе SF₆ по сравнению с метаном и другими кубическими кристаллами.

1. J. Michel, M. Drifford, and P. Rigny, *J. Chem. Phys.* **67**, 31 (1970).
2. G. Dolling, B. M. Powell, and V. F. Search, *Mol. Phys.* **37**, 1859 (1979).
3. А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, *ФНТ* **19**, 201 (1993).
4. M. T. Dove and G. S. Pawley, *J. Phys.* **C17**, 6581 (1984).
5. M. T. Dove, G. S. Pawley, G. Dolling, and B. M. Powell, *Molec. Phys.* **57**, 865 (1986).
6. В. А. Константинов, В. Г. Манжелей, С. А. Смирнов, *ФНТ* **18**, 1290 (1992).
7. Т. Н. Анцигина, Б. Я. Городилов, Н. Н. Жолонко, А. И. Кривчиков, В. Г. Манжелей, В. А. Слюсарев, *ФНТ* **18**, 417 (1992).
8. В. А. Константинов, В. Г. Манжелей, М. А. Стржемечный, С. А. Смирнов, *ФНТ* **14**, 90 (1988).
9. D. G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl, *Phys. Rev.* **B46**, 6131 (1992).
10. V. A. Konstantinov, V. G. Manzhelii, V. P. Revyakin and S. A. Smirnov, *Physica* **B262**, 421 (1999).
11. В. А. Константинов, В. Г. Манжелей, В. П. Ревякин, С. А. Смирнов, *ФНТ* **21**, 102 (1995).
12. В. А. Константинов, В. Г. Манжелей, С. А. Смирнов, А. М. Толкачев, *ФНТ* **14**, 189 (1988).
13. H. Kniefte, R. Penney, and M. J. Clouter, *J. Chem. Phys.* **88**, 5846 (1998).

Heat transfer in the orientationally disordered phase of SF₆

О. И. Пурский, Н. Н. Жолонко,
and В. А. Константинов

The isobaric thermal conductivity of solid SF₆ in the high-temperature plastic phase is studied. The experimental results are recalculated to constant density. The isochoric thermal conductivity first decreases at rising temperature, passes through a smooth minimum and then starts to increase. The phonon-phonon and phonon-rotational contributions to the total thermal resistance are calculated by the modified method of reduced coordinates. The growth of the isochoric thermal conductivity is attributed to relaxation of the phonon scattering at the collective rotational excitations of molecules as their rotational correlations become weaker.