

Перенос тепла в «пластической» фазе гексафторэтана

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

*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 16 мая 2007 г.

Исследована теплопроводность твердого гексафторэтана C_2F_6 для трех образцов разной плотности в температурном интервале от 90 К и до начала плавления. Изохорная теплопроводность в β -фазе практически постоянна непосредственно после $\alpha \rightarrow \beta$ перехода и в дальнейшем слабо возрастает с увеличением температуры вплоть до начала плавления. Такое поведение обусловлено ослаблением трансляционно-ориентационного взаимодействия при растормаживании вращательного движения молекул C_2F_6 вокруг оси C–C.

Досліджено теплопровідність твердого гексафторетану C_2F_6 для трьох зразків різної щільності у температурному інтервалі від 90 К та до початку плавлення. Ізохорна теплопровідність у β -фазі практично постійна безпосередньо після $\alpha \rightarrow \beta$ переходу та в подальшому слабо зростає зі збільшенням температури аж до початку плавлення. Така поведінка обумовлена трансляційно-орієнтаційною взаємодією при розгальмовуванні обертового руху молекул C_2F_6 навколо вісі C–C.

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

Ключевые слова: ориентационно-разупорядоченные кристаллы, трансляционно-ориентационное взаимодействие, изохорная теплопроводность, гексафторэтан.

Введение

Молекулярные кристаллы, состоящие из глобулярных, высокосимметричных молекул, образуют ориентационно-разупорядоченные (пластические) фазы, характерной особенностью которых является высокая ориентационная подвижность молекул в узлах кристаллической решетки [1,2]. В некоторых случаях (водород, метан) вращение может приближаться к свободному при предплавлениях температурах, и взаимодействие между трансляционными и ориентационными степенями свободы практически отсутствует. Более обычна ситуация, когда трансляционно-ориентационное взаимодействие (ТОВ) в значительной мере определяет поведение механических и теплофизических свойств молекулярных кристаллов, в частности, упругих констант, скоростей звука, теплоемкости и теплопроводности [3].

Исследования изохорной теплопроводности простых молекулярных кристаллов позволили устано-

вить общие закономерности переноса тепла, связанные с наличием вращательных степеней свободы молекул, при температурах порядка и выше дебаевских ($T \geq \Theta_D$). Сильное трансляционно-ориентационное взаимодействие обуславливает значительный вклад молекулярных либраций в тепловое сопротивление $W = 1/\Lambda$ кристалла [4]. В свою очередь, это приводит к большим отклонениям изохорной теплопроводности от зависимости $\Lambda \propto 1/T$ вследствие приближения ее к своему нижнему пределу Λ_{\min} [5,6]. Концепция нижнего предела теплопроводности исходит из положения, что Λ_{\min} достигается в случае, когда тепло переносится путем диффузии тепловой энергии между соседними квантово-механическими осцилляторами, время жизни которых считается близким к половине периода колебаний [5]. В процессе перехода от сильно к слабо заторможенному вращению трансляционно-ориентационное взаимодействие ослабевает, и изохорная теплопроводность, как правило, возрастает

при увеличении температуры вследствие ослабления рассеяния фононов на вращательных возбуждениях молекул [4,7].

Более специфичным примером ориентационно-разупорядоченной фазы является вращение молекул вокруг избранной оси или вращение фрагментов молекул. Влияние такого рода движения на теплопроводность сравнительно мало изучено. В твердом бензоле изменение интенсивности реориентационного движения молекул в плоскости кольца вокруг оси шестого порядка сопровождается изменением знака температурной зависимости изохорной теплопроводности [7]. Теплопроводность вначале уменьшается с увеличением температуры, проходит через минимум при $T \sim 160$ К и затем слабо возрастает вплоть до температуры плавления. В качестве другого примера можно привести низкотемпературную фазу этана (C_2H_6), где термически активированное вращение метильных групп (CH_3) вокруг оси С–С не приводит к каким-либо особенностям в поведении теплопроводности [8].

В настоящей работе в качестве объекта исследования был выбран твердый гексафторэтан C_2F_6 (молекулярный вес $M = 138,1$, симметрия молекул D_{3d}). Имеющаяся структурная информация довольно противоречива и пока нет однозначных ответов на ряд важных вопросов. Калориметрические исследования при равновесном давлении пара указывают на структурный $\alpha \rightarrow \beta$ переход при $T_f = 103,97$ К и плавление при $T_m = 173,09$ К [9,10]. Температура Дебая C_2F_6 на основе этих измерений равнялась 72,5 К [10]. В ЯМР исследованиях наблюдалось резкое изменение ширины линии при $\alpha \rightarrow \beta$ переходе от значения 11 Гс до 2,5 Гс с последующим уменьшением в β -фазе до 0,5 Гс перед плавлением [11,12]. Предполагается, что имеет место реориентация групп CF_3 в низкотемпературной фазе с энергией активации 21,6 кДж/моль, а в высокотемпературной фазе — реориентация молекулы как целого вокруг оси С–С с энергией активации 2 кДж/моль [12]. В диэлектрических измерениях [13] обнаружен резкий скачок диэлектрической проницаемости при 104 К; в высокотемпературной фазе она увеличивается с ростом температуры, показывая достаточно нетипичное для классических «пластических» фаз поведение [1].

Известно [2], что все галогенозамещенные этана образуют «пластические» фазы, и в ряду $C_2F_6 \rightarrow C_2Cl_6 \rightarrow C_2Br_6$ наблюдается уменьшение энтропии структурного фазового перехода ($\Delta S_f/R$ меняется, соответственно, как 4,32 \rightarrow 2,87 \rightarrow 1,45), которое попытались объяснить Конде, Цуджино, Савада и Ода [14]. Они предположили, что в разупорядоченной кубической фазе соединений типа C_2X_6 молекулы ориентационно разупорядочены таким образом, что ось С–С может быть параллельна любой из четырех пространственных

диагоналей куба. Это дает вклад в ΔS_f , равный $R \ln 4 = 1,39R$. Они также предположили, что при структурном фазовом переходе разупорядочение достигается в результате внутреннего вращения одной группы CX_3 относительно другой, а также за счет вращения молекулы как целого вокруг оси С–С. Для C_2Br_6 эти два типа движения дают лишь небольшой вклад в ΔS_f , но для C_2F_6 этот вклад значителен.

Льюис и Пейс предприняли попытку определения структуры низкотемпературной фазы C_2F_6 с помощью рамановского и рентгеновского методов [15]. Была предложена пространственная группа $C_{2h}^2(C_{21}/m)$ с двумя молекулами на ячейку и точечной симметрией узлов C_i . Авторы считали, что в этой моноклинной фазе все еще сохраняется некоторое статическое разупорядочение.

Пауэл, Пресс и Долинг с помощью нейтронографии установили, что высокотемпературная фаза имеет объемно-центрированную кубическую ячейку [16]. В их исследованиях она сохранялась до 70 К, а в области 70–40 К наблюдались две фазы: высоко- и низкотемпературная. Для высокотемпературной фазы была характерна высокая степень молекулярного беспорядка. Структура низкотемпературной фазы в этой работе не определена, однако утверждалось, что ранее сделанное в работе [15] заключение о моноклинной структуре низкотемпературной фазы не соответствует вновь полученным данным. В более поздних исследованиях нейтронной дифракции C_2F_6 , выполненных в интервале температур 20–170 К, было подтверждено наличие фазового превращения вблизи 103 К, при котором высокотемпературная разупорядоченная ОЦК фаза превращается в низкотемпературную более упорядоченную фазу [17]. Области сосуществования двух фаз, как это наблюдалось в предыдущей нейтронографической работе [15], не было обнаружено. В каждой из наблюдаемых фаз были измерены моменты распределения атомов С и F, а также изотропные величины среднеквадратичных смещений $\langle u^2 \rangle$ молекул C_2F_6 относительно узлов кристаллической решетки. Сравнение полученных для C_2F_6 результатов с данными для SF_6 [18] указывает на подобие их термодинамических свойств. Авторы проводят аналогию также с гексахлорэтаном — C_2Cl_6 , где рентгеновским методом было показано, что в высокотемпературной ОЦК фазе симметрии $Im\bar{3}m$ наблюдается одномерный ориентационный порядок с ориентацией осей молекул вдоль объемной диагонали куба [19,20]. Делается предположение, что подобная ориентационная структура реализуется и в высокотемпературной фазе C_2F_6 .

Данные об упругих константах ориентационно разупорядоченной фазы гексафторэтана C_2F_6 были получены с использованием метода бриллюэновской спектроскопии [21]. Наблюдалось линейное уменьшение

упругих констант C_{11} и C_{12} с повышением температуры, в то время как C_{44} практически постоянно. Было установлено также, что величины отношения акустических скоростей в разных направлениях кристалла свидетельствуют о сильном трансляционно-ориентационном взаимодействии в β - C_2F_6 . Оцененные из полученных упругих констант скорости продольного и поперечного звука равны $v_l = 1260$ м/сек, $v_t = 490$ м/сек при 160 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В настоящей работе исследована теплопроводность твердого C_2F_6 для трех образцов разной плотности в интервале температур от 90 К и до начала плавления. Чистота исследуемого газа была не хуже 99,95%. Измерения проводили на установке коаксиальной геометрии стационарным методом [22]. Давления выращивания варьировались от 110 МПа (образец №1) до 40 МПа (образец №3) при градиенте температуры вдоль измерительной ячейки порядка 1,5 К/см. По окончании выращивания капилляр напуска блокировался путем замораживания его жидким азотом, и образцы отжигались 1–2 часа при предплавильных температурах для снятия градиентов плотности. После измерений образцы испарялись в тонкостенный сосуд, и их массу измеряли взвешиванием. Молярные объемы образцов определяли по известному объему измерительной ячейки и массе образца. Суммарная систематическая погрешность измерений была доминирующей и не превышала 4% для теплопроводности и 0,2% для объема. Более подробно экспериментальная установка, процедура выращивания образцов и методика измерений описаны в [22].

Молярные объемы образцов (V_m), температуры (T_0) начала выполнения в эксперименте условия $V = \text{const}$, а также температуры начала плавления образцов (T_m) представлены в табл. 1. Экспериментальные результаты показаны на рис. 1 разными символами, сглаженные значения теплопроводности — сплошными линиями. Стрелками показаны температуры T_0 начала выполнения в эксперименте условия $V = \text{const}$ и температуры начала плавления образцов T_m . Наиболее плотный образец, выращенный под давлением 110 МПа, достигал условия изохоричности при 114 К; ниже этой температуры теплопроводность соответствует изобарному случаю ($P = 0$). Наблюдался небольшой скачок изобарной теплопроводности (~5%) при температуре 104 К, соответствующей $\alpha \rightarrow \beta$ переходу в C_2F_6 . В низкотемпературной α -фазе изобарная теплопроводность уменьшается при увеличении температуры, что характерно для ориентационно упорядоченных фаз. Мы отмечаем это лишь как качественный результат, поскольку образец с понижением температуры может частично отслаиваться от стенок ячейки.

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

№ образца	$V_m, \text{см}^3/\text{моль}$	$T_0, \text{К}$	$T_m, \text{К}$
1	70,0	114	199
2	71,4	132	193
3	73,4	156	178

Изохорная теплопроводность в β -фазе практически постоянна непосредственно после $\alpha \rightarrow \beta$ перехода и слабо возрастает с увеличением температуры вплоть до начала плавления. Коэффициент Бриджмена $g = -(\partial \ln \Lambda / \partial \ln V)_T$, рассчитанный из экспериментальных данных, равен $4,5 \pm 0,5$ при $T = 170$ К. Такое значение довольно типично для ориентационно упорядоченных фаз [23] и указывает на то, что значительная часть тепла в β -фазе C_2F_6 переносится «диффузными» модами [24].

Температурная зависимость теплопроводности в β -фазе C_2F_6 отличается от наблюдавшейся ранее в кристаллах с одноосным вращением молекул, таких как бензол [7] и этан [8]. Твердый бензол под давлением собственного насыщенного пара существует только в одной кристаллографической модификации и имеет орторомбическую структуру пространственной симметрии $Pbca (D_{2h}^{15})$ с четырьмя молекулами на ячейку [26]. В интервале температур 90–120 К второй момент ЯМР C_6H_6 испытывает значительный спад, причина которого заключается в появлении переориентаций молекул в плоскости кольца вокруг оси шестого порядка [27]. Поскольку ориентации неразличимы, отсутствует фазовый переход, связанный с такого

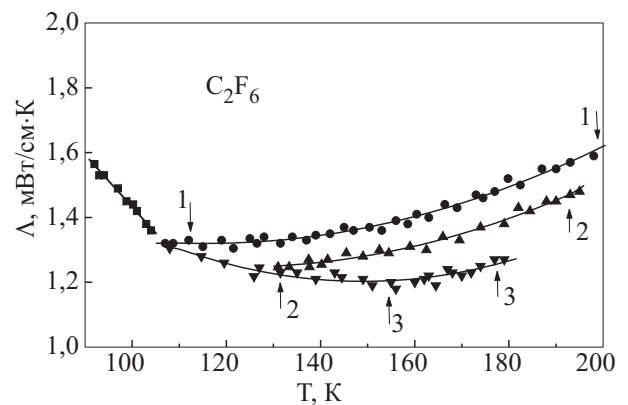


Рис. 1. Теплопроводность трех образцов твердого гексафторэтана различной плотности (см. таблицу). Сплошной линией показаны сглаженные значения теплопроводности. Стрелки указывают на начало выполнения в эксперименте условия $V = \text{const}$ и начало плавления образцов.

типа движением. Частота переориентаций молекул при 85 К составляет 10^4 с^{-1} и в дальнейшем при повышении температуры значительно возрастает, достигая вблизи точки плавления величин порядка 10^{11} с^{-1} , в то время как основная частота осцилляций молекулы бензола вокруг оси шестого порядка при 273 К равна $1,05 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Напомним, что теплопроводность C_6H_6 вначале уменьшается с увеличением температуры, проходит через минимум при $T \sim 160 \text{ К}$, и затем слабо возрастает вплоть до плавления [7].

Низкотемпературная фаза этана имеет моноклинную структуру пространственной группы $P2_1/n$ с двумя молекулами на ячейку [28]. Достаточно интенсивное движение метильных групп вследствие квантового туннелирования наблюдается уже при гелиевых температурах [29]. Так, значение второго момента ЯМР при 4,2 К составляет $12,5 \text{ Гс}^2$, в то время как теоретические оценки для случая полностью замороженного вращения дают величину $38,3 \text{ Гс}^2$. При последующем нагреве значения второго момента снижаются от $12,0 \text{ Гс}^2$ до $11,0 \text{ Гс}^2$ между 30 и 40 К (теория для случая свободного вращения вокруг C_3 дает $10,9 \text{ Гс}^2$); одновременно ширина линии уменьшается от 8,6 до 7,5 Гс. В этом же температурном интервале наблюдается небольшой «горб» теплоемкости. Такое поведение может быть трактовано как переход от квантового туннелирования к термически активированному вращению. Исследования изохорной теплопроводности $\alpha\text{-C}_2\text{H}_6$ не обнаружили каких-либо особенностей, связанных с термически активированным вращением метильных групп (CH_3) вокруг оси C-C [8]. Подобный результат вполне предсказуем, поскольку свободное вращение подразумевает отсутствие трансляционно-ориентационного взаимодействия.

Принято считать, что отношение продольной скорости звука к поперечной (v_l/v_{t2}) в направлении $\langle 110 \rangle$ является мерой трансляционно-ориентационного взаимодействия [30]. Это отношение заметно уменьшается в β -фазе C_2F_6 с повышением температуры [21], что может свидетельствовать об ослаблении трансляционно-ориентационного взаимодействия. В свою очередь, это может приводить к значительному уменьшению рассеяния трансляционных мод, переносящих тепло, так что теплопроводность возрастает при увеличении температуры. Важную роль при этом также может играть соотношение частот молекулярных реориентаций и характерных частот фононов, дающих наибольший вклад в теплопроводность.

Выводы

Исследована теплопроводность твердого гексафторэтана C_2F_6 для трех образцов разной плотности в температурном интервале от 90 К и до начала плавления. Наиболее плотный образец, выращенный под

давлением 110 МПа, достигал условия изохоричности при 114 К, ниже этой температуры теплопроводность соответствовала изобарному случаю. Наблюдался небольшой скачок теплопроводности при температуре 104 К, соответствующей $\alpha \rightarrow \beta$ переходу в C_2F_6 . В низкотемпературной α -фазе изобарная теплопроводность уменьшается при увеличении температуры, что характерно для ориентационно упорядоченных фаз. Изохорная теплопроводность в β -фазе практически постоянна непосредственно после $\alpha \rightarrow \beta$ перехода и слабо возрастает с увеличением температуры вплоть до начала плавления. Такое поведение приписывается ослаблению трансляционно-ориентационного взаимодействия при растормаживании вращательного движения молекул C_2F_6 вокруг оси C-C . Результаты настоящего исследования подтверждают вывод о том, что растормаживание одноосного вращения молекул, подобно растормаживанию вращения молекулы как целого, может приводить к росту изохорной теплопроводности при увеличении температуры.

1. *The Plastically Crystalline State (Orientationally-Disordered Crystals)*, Y.N. Sherwood (ed.), John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto (1979).
2. Н. Парсонидж, Л. Стейвли, *Беспорядок в кристаллах*, Мир, Москва (1982).
3. R.M. Lynden-Bell and K.H. Michel, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 721 (1994).
4. V.A. Konstantinov and V.G. Manzhelii, in: *Die Kunst of Phonons*, T. Paskiewicz and T. Rapcewicz (eds.), Plenum Press, New York, London (1994).
5. D.G. Cahill, S.K. Watson, and R.O. Pohl, *Phys. Rev.* **B46**, 6131 (1992).
6. В.А. Константинов, *ФНТ* **29**, 567 (2003).
7. О.И. Пурский, N.N. Zholonko, and V.A. Konstantinov, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 1021 (2003).
8. В.А. Константинов, В.П. Ревякин, В.В. Саган, *ФНТ* **32**, 905 (2006).
9. E.L. Pace and J.G. Aston, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 566 (1948).
10. J.H. Smith and E.L. Pace, *J. Phys. Chem.* **73**, 2368 (1969).
11. H.S. Gutovsky and G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **18**, 162 (1950).
12. T. Asunama, H. Nakayama, T. Eguchi, and N. Nakamura, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* **A326**, 395 (1999).
13. R. Bohmer and A. Loidl, *J. Phys. Chem.* **94**, 2143 (1991).
14. T. Koide, M. Tsujino, K. Savada, and T. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 2998 (1974).
15. A. Lewis and E.L. Pace, *J. Chem. Phys.* **58**, 3661 (1973).
16. B.M. Powell, W. Press, G. Dolling, and V.F. Sears, *Molec. Phys.* **53**, 941 (1984).
17. S.X. Zeng, R.O. Simmons, D.N. Timms, and A.C. Evans, *J. Chem. Phys.* **110**, 1650 (1999).
18. M.T. Dove, G.S. Pawley, G. Dolling, and B.M. Powell, *Molec. Phys.* **57**, 865 (1986).

19. P. Gerlach and W. Prandl, *Acta Crystallogr.* **A44**, 128 (1988).
20. P. Gerlach, B. Dorner, W. Prandl, and J. Lefebvre, *Acta Crystallogr.* **A44**, 251 (1988).
21. G.T. Andrews, H. Kiefte, M.J. Clouter, and J. Zuk, *J. Chem. Phys.* **99**, 5430 (1993).
22. В.А. Константинов, С.А. Смирнов, В.П. Ревякин, *ИТЭ* **42**, 145 (1999).
23. R.G. Ross, P.A. Andersson, B. Sundqvist, and G. Backstrom, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 1347 (1984).
24. В.А. Константинов, В.П. Ревякин, Е.С. Орел, *ФНТ* **28**, 194 (2002).
25. S. Sasaki, N. Nakashima, and Y. Shimizu, *Physica* **B210&220**, 380 (1996).
26. G.E. Bacon, N.A. Curry, S.A. Wilson, *Proc. Roy. Soc.* **279**, 98 (1964).
27. E.R. Andrew and R.G. Eades, *Proc. Roy. Soc.* **A218**, 537 (1953).
28. G.J.H. van Nes and A. Vos, *Acta Cryst.* **B34**, 1947 (1978).
29. F.L. Givens and W.D. McCormick, *J. Chem. Phys.* **63**, 1150 (1977).
30. H. Kniefte, R. Penny, and M.J. Clouter, *J. Chem. Phys.* **88**, 5846 (1988).

Heat transfer in the «plastic» phase of hexafluoroethane

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

Thermal conductivity of solid hexafluoroethane C_2F_6 was investigated on three samples of different densities in the interval from 90 K to the onset of melting. Isochoric thermal conductivity in β - C_2F_6 is practically constant immediately after the $\alpha \rightarrow \beta$ transition and then increases slightly with temperature. That behavior is attributed to the weakening of the translation-orientation coupling when the rotational motion of the C_2F_6 molecule about the C–C axis becomes less hindered.

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

Keywords: orientationally disordered crystals, translation-rotation coupling, isochoric thermal conductivity, hexafluoroethane.