

# Влияние теплового расширения на перенос тепла в $\beta$ - $C_2F_6$

© О.И. Пурский, В.А. Константинов\*, В.М. Сысоев

Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко,  
Киев, Украина

\* Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины,  
Харьков, Украина

E-mail: Pursky\_O@ukr.net

(Поступила в Редакцию 7 апреля 2009 г.)

Теплопроводность твердого  $C_2F_6$  исследована плоским стационарным методом под давлением насыщенных паров в области температур от 80 К и до начала плавления. Во всем исследуемом интервале температур теплопроводность уменьшается с ростом температуры. Скачок теплопроводности при  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе составляет  $\sim 6.5\%$ . С помощью модифицированного метода приведенных координат исследовано влияние теплового расширения на процессы переноса тепла в  $\beta$ -фазе  $C_2F_6$ . Выделены вклады трансляционного и трансляционно-ориентационного взаимодействий в полное тепловое сопротивление для изобарного и изохорного случаев.

## 1. Введение

Тепловые и механические свойства простых молекулярных кристаллов определяются как трансляционным, так и ориентационным движением молекул в узлах кристаллической решетки [1–2]. Общие закономерности переноса тепла в простых молекулярных кристаллах при температурах порядка и выше дебаевских ( $T \geq \Theta_D$ ) можно сформулировать следующим образом. Сильное трансляционно-ориентационное взаимодействие [3] обуславливает значительный вклад молекулярных либраций в тепловое сопротивление  $W = 1/\Lambda$  кристалла [4–6]. В свою очередь это приводит к отклонениям изохорной теплопроводности от зависимости  $\Lambda \propto 1/T$  вследствие приближения ее к своему нижнему пределу  $\Lambda_{\min}$ . Концепция нижнего предела теплопроводности исходит из положения, что  $\Lambda_{\min}$  достигается в случае, когда тепло переносится путем диффузии тепловой энергии между соседними квантово-механическими осцилляторами, время жизни которых считается близким к половине периода колебаний [7]. В высокотемпературном пределе выражение для нижнего предела теплопроводности  $\Lambda_{\min}$  может быть записано как [7]

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

где  $v_l$  и  $v_t$  — соответственно продольная и поперечная скорости звука,  $n$  — число атомов (молекул) в единице объема. Было высказано предположение, что в случае молекулярных кристаллов это выражение должно быть скорректировано на множитель  $(1 + z/3)$ , где  $z$  — число ориентационных степеней свободы молекулы, чтобы учесть перенос вращательной энергии с узла на узел [5].

В молекулярных кристаллах с относительно слабым нецентральным взаимодействием, как правило, наблюдается переход от либраций к слабо заторможенному вращению при повышении температуры. Трансляционно-ориентационная составляющая теплового сопротивле-

ния в этом случае уменьшается, и изохорная теплопроводность может увеличиваться с ростом температуры. Подобное поведение наблюдалось в ориентационно-разупорядоченных фазах молекулярных кристаллов и в некоторых особых случаях, когда ориентационная подвижность молекул развивалась без последующего фазового перехода [6,8,9].

Другой характерной особенностью молекулярных кристаллов является сильная зависимость теплопроводности от теплового расширения и, как следствие, значительное расхождение данных изохорных и изобарных измерений при высоких температурах. В отличие от кристаллов с сильной связью плотность молекулярных кристаллов может меняться на 10–20% в области существования твердой фазы. При расширении происходит смягчение колебательных мод и понижение потенциального барьера, препятствующего свободному вращению молекул. Зависимость теплопроводности от молярного объема может быть описана с помощью коэффициента Бриджмена [10]

$$g = -(\partial \ln \Lambda / \partial \ln V)_T. \quad (2)$$

Значение этого коэффициента и определяет степень расхождения изохорных и изобарных данных.

В настоящей работе изучалось влияние теплового расширения на механизмы рассеяния фононов в молекулярных кристаллах. В качестве объекта исследования был выбран гексафторэтан  $C_2F_6$ . Как известно, „пластические“ фазы образуют кристаллы, состоящие из молекул, близких по форме либо к сфере, либо к цилиндру. В отличие от пластических фаз таких кристаллов, как  $CCl_4$ ,  $SF_6$ ,  $CH_4$ , в которых процессы ориентационного разупорядочения связаны с растворением вращательного движения молекул в разных плоскостях, в высокотемпературной  $\beta$ -фазе твердого  $C_2F_6$  ориентационное разупорядочение происходит в результате вращения молекулы вокруг одной оси C–C.

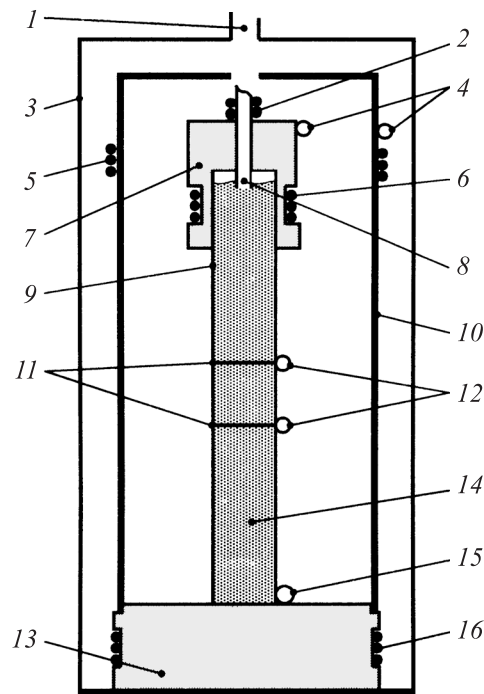
Ранее теплопроводность твердого гексафторэтана исследовалась на нескольких изохорах [11]. В настоящей работе экспериментально исследована изобарная теплопроводность твердого  $C_2F_6$ . Влияние теплового расширения на процессы переноса тепла в  $\beta$ -фазе  $C_2F_6$  изучалось при помощи модифицированного метода приведенных координат (ММПК) путем выделения вкладов трансляционного и трансляционно-ориентационного взаимодействия в полное тепловое сопротивление кристалла в изобарном и изохорном случаях.

## 2. Объект исследования

Согласно данным структурных исследований, под давлением насыщенных паров  $C_2F_6$  существует в двух кристаллических модификациях [12,13]. Низкотемпературная  $\alpha$ -фаза  $C_2F_6$  имеет моноклинную структуру пространственной симметрии  $C_{2h}^2(C2_1/m)$  и содержит две молекулы в элементарной ячейке. Область существования моноклинной фазы ограничена температурой  $T_{\alpha\rightarrow\beta} = 103.97$  К. Изменение энтропии при фазовом  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе составляет  $\Delta S_{\alpha\rightarrow\beta}/R = 4.32$ . Высокотемпературная  $\beta$ -модификация твердого  $C_2F_6$  имеет ОЦК-решетку и является ориентационно-разупорядоченной. Низкое значение энтропии плавления  $\Delta S_m/R = 1.86$  [14,15] (что значительно меньше критерия Тиммерманса  $\Delta S_m/R = 2.5$ ) позволяет классифицировать ее как пластическую.  $C_2F_6$  плавится при температуре 173.09 К. Температура Дебая, рассчитанная из данных работы [14], равна 72.5 К. В ЯМР-исследованиях наблюдалось резкое изменение ширины линии при  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе от значения 11 до 2.5 Г с последующим уменьшением в  $\beta$ -фазе до 0.5 Г перед плавлением [16,17]. Предполагается, что имеет место реориентация  $CF_3$ -групп 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. Отношения скоростей звука в разных направлениях кристалла, полученные из измерений упругих констант, указывают на сильное трансляционно-ориентационное взаимодействие в  $\beta$ -фазе твердого  $C_2F_6$  [18].

## 3. Методика эксперимента

Изобарная теплопроводность твердого  $C_2F_6$  исследовалась плоским стационарным методом. Конструкция измерительной ячейки представлена на рис. 1. Откачка ячейки осуществлялась через канал 1, который также использовался для вывода контактных соединений и капилляра подачи исследуемого вещества 8. Охлаждение измерительной ячейки происходило через контакт медной платформы 13 с вакуумной „рубашкой“ криостата 3, которая находилась в жидком азоте. Измерительная ампула 9 представляла собой тонкостенную трубку из нержавеющей стали длиной 80 мм и внутренним



**Рис. 1.** Конструкция измерительной ячейки. 1 — канал откачки, 2 — нагреватель капилляра напуска, 3 — вакуумная „рубашка“ криостата, 4 — дифференциальная термопара медь–константан, 5 — нагреватель радиационного экрана, 6 — нагреватель для создания контролируемого потока тепла вдоль образца, 7 — медная втулка, 8 — капилляр напуска, 9 — ампула образца, 10 — радиационный экран, 11 — медные кольца для крепления термометров, 12 — германиевые термометры сопротивления, 13 — медная платформа, 14 — образец, 15 — медный термометр сопротивления, 16 — нагреватель медной платформы.

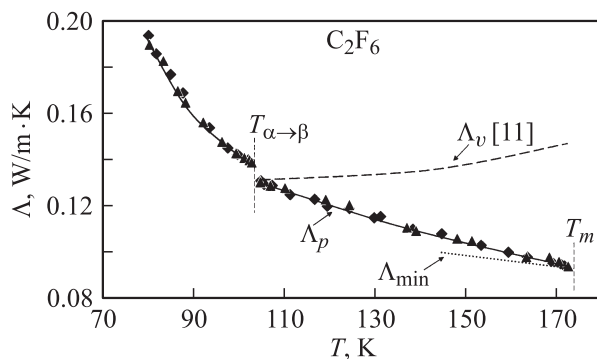
диаметром 7.4 мм. К торцам ампулы припаяны медная втулка 7 и медная платформа 13. На медной втулке расположен нагреватель 6, который служит для создания контролируемого потока тепла вдоль образца. Кроме того, втулка 7 соединяет ампулу с капилляром напуска 8, который используется в процессе выращивания образцов. Для предотвращения закупорки капилляра 8 на его поверхности равномерно намотан нагреватель 2. Для регулировки температуры измерительной ампулы на медной платформе 13 установлен нагреватель 16. В качестве температурных датчиков использовались германиевые термометры сопротивления 12, установленные на медных кольцах 11, припаянных к ампуле 9. Измерения теплопроводности проводились методом модифицированного теплового потенциометра [19] с использованием одного термометра, что позволило минимизировать погрешность определения теплопроводности за счет неучтенных потоков тепла и разной калибровки термометров. Неконтролируемые потоки тепла, обусловленные тепловым излучением, были существенно уменьшены при помощи медного радиационного экрана 10, на поверхности которого при помощи нагревателя 5 и

дифференциальной термопары медь–константан 4 воспроизводилось поле температур измерительной ампулы.

Измерение коэффициента теплопроводности было выполнено на двух свободных образцах в интервале температур от 80 К до температуры плавления. Поликристаллические образцы выращивались из газовой фазы под давлением 1.6 atm, при этом температура дна измерительной ампулы поддерживалась близкой к температуре жидкого азота. Процедура выращивания занимала около 4 h. Чистота исследуемых образцов была не хуже 99.98%. Общая систематическая погрешность измерения коэффициента теплопроводности была доминирующей и не превышала 5%.

#### 4. Результаты и их обсуждение

Результаты измерений изобарной теплопроводности  $\Lambda_p$  твердого  $C_2F_6$  представлены на рис. 2. Разные символы соответствуют двум разным образцам. В пределах точности эксперимента теплопроводность образцов совпадает. На протяжении всего исследуемого интервала температур изобарная теплопроводность уменьшается при повышении температуры. В результате  $\alpha$ – $\beta$ -перехода происходит скачкообразное уменьшение теплопроводности твердого  $C_2F_6$  (рис. 2). Относительное изменение изобарной теплопроводности при этом составляет  $\sim 6.5\%$ . Видно, что уменьшение изобарной теплопроводности в  $\alpha$ -фазе происходит значительно быстрее ( $\Lambda_p \propto T^{-1.3}$ ), чем в  $\beta$ -фазе ( $\Lambda_p \propto T^{-0.67}$ ). Последнее может быть вызвано двумя факторами: приближением теплопроводности к своему нижнему пределу  $\Lambda_{\min}$  в  $\beta$ - $C_2F_6$  и ослаблением трансляционно-ориентационного взаимодействия. Нижний предел теп-



**Рис. 2.** Температурная зависимость изобарной теплопроводности  $\Lambda_p$  твердого  $C_2F_6$ .  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  — температура фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$ ,  $T_m$  — температура плавления. Разные символы соответствуют двум различным образцам. Сплошная линия — сглаженная кривая экспериментальных данных, штриховая — температурная зависимость изохорной теплопроводности  $\Lambda_v$  для образца с молярным объемом  $70 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , построенная по данным работы [11], пунктир — нижний предел теплопроводности  $\Lambda_{\min}$  твердого  $C_2F_6$ , рассчитанный по формуле (1) для изобарного случая в рамках эйнштейновской модели диффузного переноса тепла непосредственно от атома к атому.

лопроводности  $\Lambda_{\min}$ , рассчитанный по формуле (1) для изобарного случая, показан на рис. 2 пунктирной линией. Значения продольных  $v_l$  и поперечных  $v_t$  скоростей звука, необходимые для расчетов  $\Lambda_{\min}$ , определялись из данных по упругим постоянным твердого  $C_2F_6$  [18]. Концентрация молекул в единице объема  $n$  взята из [11]. Видно, что экспериментальные значения изобарной теплопроводности твердого  $C_2F_6$  в области предплавления температур близки к значениям  $\Lambda_{\min}$ , рассчитанным с учетом влияния трансляционно-ориентационного взаимодействия.

Влияние теплового расширения на теплопроводность можно исследовать путем сравнения данных по изобарной и изохорной теплопроводности. Изохорная теплопроводность  $\beta$ - $C_2F_6$  [11] в отличие от изобарной при повышении температуры увеличивается (рис. 2). В работе [11] такое поведение  $\Lambda_v$  приписывается ослаблению трансляционно-ориентационного взаимодействия при растормаживании вращательного движения молекул  $C_2F_6$  вокруг оси C–C. При рассмотрении теплопроводности молекулярных кристаллов (при  $T \geq \Theta_D$ ) необходимо учитывать как трансляционное, так и трансляционно-ориентационное взаимодействие. Влияние теплового расширения на процессы переноса тепла, в частности на фонон-фононное рассеяние и рассеяние фононов ориентационной подсистемой, до сих пор теоретически не исследовалось и представляет собой достаточно сложную задачу, поскольку трансляционные и ориентационные колебания в молекулярных кристаллах являются связанными. Поэтому на практике часто используют упрощенный метод выделения вкладов каждого из механизмов фононного рассеяния в теплопроводность. При этом предполагают, что трансляционно-ориентационное взаимодействие приводит только к перенормировке закона дисперсии, а ориентационные колебания вносят дополнительный вклад в тепловое сопротивление кристалла  $W = 1/\Lambda$  [4,5].

В настоящей работе влияние теплового расширения на процессы переноса тепла в  $\beta$ -фазе твердого  $C_2F_6$  исследуется при помощи ММПК [20] путем выделения трансляционной и трансляционно-ориентационной составляющей полного теплового сопротивления для изобарного и изохорного случаев. Расчет вкладов фонон-фононного  $W_{pp}$  и фонон-вращательного  $W_{pr}$  взаимодействий в полное тепловое сопротивление  $W$  твердого  $C_2F_6$  выполнен в предположении аддитивности разных механизмов фононного рассеяния. При этом предполагается, что тепло переносится главным образом за счет трансляционных колебаний независимо от степени ориентационной упорядоченности. Отметим, что ММПК позволяет избежать использования для расчетов той или иной приближенной модели теплопереноса.

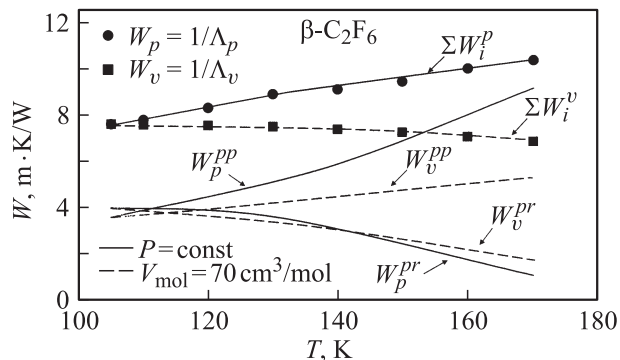
Суть метода заключается в следующем. Полагая, что в приведенных координатах ( $W^* = W/W_{\text{mol}}$ ,  $T^* = T/T_{\text{mol}}$ ) тепловое сопротивление  $C_2F_6$ , обусловленное фонон-фононным рассеянием  $W_{pp}$ , при равных приведенных объемах  $V^* = V/V_{\text{mol}}$  такое же, как и в отвердевших

Приведенные параметры и молярный вес Хе и  $C_2F_6$ 

Вещество	$T_{mol}$ , К	$V_{mol}$ , $cm^3/mol$	$W_{mol}(1/\Lambda_{mol})$ , $m \cdot K/W$	$\mu$
Хе	289.7	119.4	10.01	131.3
$C_2F_6$	292.8	221.88	13.36	137.99

инертных газах, можно выделить фонон-фононную  $W_{pp}$  и фонон-вращательную  $W_{pr}$  компоненты полного теплового сопротивления. Как правило, в качестве параметров приведения используются значения  $T_{mol} = \varepsilon/k_B$ ,  $\Lambda_{mol} = k_B/\sigma^2\sqrt{\varepsilon/\mu}$ ,  $V_{mol} = N\sigma^3$ , где  $\sigma$  и  $\varepsilon$  — параметры потенциала Леннарда–Джонса,  $\mu$  — молярный вес,  $N$  — постоянная Авогадро. В качестве приведенных параметров  $T_{mol}$  и  $V_{mol}$  нами были взяты температуры и молярные объемы  $C_2F_6$  и Хе в критических точках  $T_{cr}$  и  $V_{cr}$  [21] (см. таблицу). Выбор данных координат объясняется тем, что для простых молекулярных веществ критические параметры  $T_{cr}$  и  $V_{cr}$  пропорциональны  $\varepsilon$  и  $\sigma^3$  соответственно. Однако точность определения критических параметров много выше, чем параметров модельного потенциала.

Результаты расчетов представлены на рис. 3. При расчетах использовались данные по критическим параметрам, температурным зависимостям теплопроводности и молярного объема для Хе и  $C_2F_6$ , взятые с работ [11,21–25]. Фонон-фононная  $W_{pp}$  составляющая полного теплового сопротивления увеличивается с ростом температуры в обоих случаях. Как в изобарном, так и в изохорном случае теплового сопротивление  $W_{pr}$ , вызванное трансляционно-ориентационным взаимодействием, уменьшается на протяжении всего температурного диапазона существования высокотемпературной фазы, подобно тому как это происходит в пластической фазе  $CCl_4(1_b)$  [9]. Такое поведение  $W_{pr}$  может быть при-



**Рис. 3.** Вклады фонон-фононного  $W_{pp}$  и фонон-вращательного  $W_{pr}$  рассеяния в полное теплового сопротивление  $W = 1/\Lambda$   $\beta$ - $C_2F_6$ , рассчитанные для изобарного ( $W_p^{pp}$ ,  $W_p^{pr}$ ) и изохорного ( $W_v^{pp}$ ,  $W_v^{pr}$ ) случаев. Символами обозначены полные тепловые сопротивления при постоянном давлении  $W_p$  и постоянном объеме  $W_v$ .  $\Sigma W_i$  — сумма фонон-фононного и фонон-вращательного тепловых сопротивлений.

писано уменьшению рассеяния фононов ориентационной подсистемой вследствие ослабления с ростом температуры корреляций ориентационного движения молекул. В области температур непосредственно после фазового перехода в  $\beta$ -фазу значения  $W_{pr}$  превышают  $W_{pp}$ , что согласуется с выводами работы [17] о сильном трансляционно-ориентационном взаимодействии в  $\beta$ -фазе  $C_2F_6$ . При повышении температуры  $W_{pr}$  уменьшается и становится меньше  $W_{pp}$ , составляя в области предплавильных температур 30% и 13% фонон-фононной составляющей в изохорном и изобарном случаях соответственно. Это хорошо согласуется с результатами работы [17], свидетельствующими об уменьшении отношения продольной к поперечной скорости звука вследствие ослабления трансляционно-ориентационного взаимодействия при повышении температуры.

Значения фонон-фононного  $W_p^{pp}$  теплового сопротивления при постоянном давлении превышают его значения при постоянном объеме  $W_v^{pp}$  (рис. 3). Тепловое расширение не вызывает каких-либо существенных различий в поведении температурных зависимостей фонон-вращательных компонент в изобарном  $W_p^{pr}$  и изохорном  $W_v^{pr}$  случаях вплоть до 140 К (рис. 3). При дальнейшем повышении температуры тепловое расширение приводит к более быстрому уменьшению  $W_p^{pr}$  в сравнении с  $W_v^{pr}$ . Относительное уменьшение  $W_p^{pr}$  в области предплавильных температур составляет 27% от  $W_v^{pr}$ . Наблюдаемый эффект может быть связан с уменьшением потенциального барьера, препятствующего вращению молекул вследствие теплового расширения.

## 5. Заключение

Теплопроводность твердого  $C_2F_6$ , измеренная под давлением собственных насыщенных паров, уменьшается с ростом температуры в обеих фазах. Относительное изменение теплопроводности при  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе составляет  $\sim 6.5\%$ . В высокотемпературной  $\beta$ -фазе теплопроводность значительно слабее, чем в низкотемпературной. Это объясняется приближением изобарной теплопроводности в  $\beta$ -фазе к своему нижнему пределу и ослаблением корреляций ориентационного движения молекул.

Влияние теплового расширения на процессы переноса тепла в  $\beta$ -фазе твердого  $C_2F_6$  исследуется при помощи модифицированного метода приведенных координат путем выделения вкладов трансляционного и трансляционно-ориентационного взаимодействий в полное теплового сопротивление для изобарного и изохорного случаев. В области температур после 140 К теплового сопротивление, связанное с трансляционно-ориентационным взаимодействием, при постоянном давлении уменьшается в сравнении с его значениями при постоянном объеме, что можно объяснить уменьшением за счет теплового расширения потенциального барьера, препятствующего вращению молекул.

Показано, что при повышении температуры растормаживание вращательного движения молекул вокруг одной из избранных осей может, как и в случае растормаживания ориентационного движения молекул в разных плоскостях, приводить к уменьшению фонон-вращательного теплосопротивления и в отсутствие теплового расширения инициировать увеличение теплопроводности.

## Список литературы

- [1] Physics of cryocrystals / Eds V.G. Manzhelii, Yu.A. Freiman. AIP Press, Woodbury, N.Y. (1996). 691 p.
- [2] Н. Парсонидж, Л. Стейвли. Беспорядок в кристаллах. Мир, М. (1982). Т. 1. 335 с.
- [3] R.M. Lynden-Bell, K.H. Michel. *Rev. Mod. Phys.* **66**, 721 (1994).
- [4] В.Г. Манжелий, В.Б. Кокшенев, Л.А. Колоскова, И.Н. Крупский. *ФНТ* **1**, 1302 (1975).
- [5] В.А. Константинов. *ФНТ* **29**, 567 (2003).
- [6] О.И. Пурский, Н.Н. Жолонко, В.А. Константинов. *ФНТ* **29**, 1021 (2003).
- [7] D.G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl. *Phys. Rev.* **B 46**, 6131 (1992).
- [8] V.A. Konstantinov, V.G. Manzhelii, V.P. Revyakin, V.V. Sagan, O.I. Pursky. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 9901 (2006).
- [9] O.I. Pursky, V.A. Konstantinov. *Centr. Eur. J. Phys.* **4**, 210 (2006).
- [10] G.A. Slack. *Solid State Phys.* **34**, 1 (1979).
- [11] В.А. Константинов, В.П. Ревякин, В.В. Саган. *ФНТ* **33**, 1378 (2007).
- [12] A. Lewis, E.L. Pace. *J. Chem. Phys.* **58**, 3661 (1973).
- [13] B.M. Powell, W. Press, G. Dolling, V.F. Sears. *Mol. Phys.* **53**, 941 (1984).
- [14] E.L. Pace, T.G. Aston. *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 566 (1948).
- [15] J.H. Smith, E.L. Pace. *J. Chem. Phys.* **73**, 2368 (1969).
- [16] H.S. Gutovskiy, G.E. Pake. *J. Chem. Phys.* **18**, 162 (1950).
- [17] T. Asunama, H. Nakayama, T. Eguchi, N. Nakamura. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **A 326**, 395 (1999).
- [18] G.T. Andrews, H. Kieffe, M.J. Clouter, J. Zuk. *J. Chem. Phys.* **99**, 5430 (1993).
- [19] Г.К. Уайт. Экспериментальная техника в физике низких температур. Физматгиз, М. (1961). 368 с.
- [20] V.A. Konstantinov, V.G. Manzhelii, V.P. Revyakin, S.A. Smirnov. *Physica* **B 262**, 421 (1999).
- [21] И.К. Кикоин. Таблицы физических величин. Атомиздат, М. (1976). 1008 с.
- [22] B.J. Zwolinski, A.P. Kudchadker, G.H. Alani. *Chem. Rev.* **68**, 659 (1968).
- [23] Н.Н. Крупский, В.Г. Манжелий. *ЖЭТФ* **55**, 2075 (1968).
- [24] В.А. Константинов, В.Г. Манжелий, М.А. Стржемечный, С.А. Смирнов. *ФНТ* **14**, 90 (1988).
- [25] Rare gas solids /Eds M.L. Klein, J.A. Venables. Academic Press, London, N.Y. (1977). V. I–II. 1252 p.