

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР  
им. Б. И. ВЕРКИНА**

На правах рукописи

**ВДОВИЧЕНКО Георгий Александрович**

УДК 536.24; 536.48

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
КРИСТАЛЛОВ СФОРМИРОВАННЫХ ПРОСТЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ И  
ГЛОБУЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В СОСТОЯНИЯХ  
ОРИЕНТАЦИОННОГО БЕСПОРЯДКА**

01.04.09 – физика низких температур

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
Кривчиков Александр Иванович  
доктор физ.- мат. наук, с. н. с.

Харьков – 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
РАЗДЕЛ 1. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТЕЛ (ОБЗОР) .....	13
1.1 Перенос тепла в атомарном кристалле.....	13
1.2 Теплопроводность простых молекулярных кристаллов. ....	19
1.3 Теплопроводность кристаллов с ориентационным беспорядком.....	25
1.4 Структура систем с глобулярной или циклической геометрией молекулы .....	29
1.4.1 Галогенометаны $CCl_{4-n}Br_n$ ( $n=0,1,2$ ) .....	30
1.4.2 Фреоны R-112 и R-113 .....	32
1.4.3 Циклогексен .....	37
1.4.4 Тиофен.....	40
1.4.5 Трет-бутиловый спирт .....	43
Выводы .....	46
РАЗДЕЛ 2. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА .....	48
2.1 Автоматизированная установка для измерения изобарной теплопроводности криокристаллов.....	48
2.2 Методика получения стеклоподобных образцов молекулярных веществ	55
Выводы .....	60
РАЗДЕЛ 3 НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СТЕКЛОПОДОБНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ .....	61
3.1 Ориентационное стекло в кристаллическом фреоне.....	61
3.2 Теплопроводность твердого циклогексена.....	74
3.3 Теплопроводность кристаллического тиофена в различных полиаморфных ориентационных состояниях.....	85
Выводы .....	98
РАЗДЕЛ 4 ОСОБЕННОСТИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ОРИЕНТАЦИОННО УПОРЯДОЧЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ.....	100

4.1 Эффект влияния беспорядка замещений местоположений атомов хлора атомами брома в молекулах хлоробромометана ( $CBr_nCl_{4-n}$ , где $n = 0,1,2$ ) на поведение зависимости теплопроводности от температуры. ....	100
4.2 Универсальное низкотемпературное поведение теплопроводности. ....	117
4.3 Переноса тепла в области преобладания фонон-фононных процессов рассеяния. Теплопроводность твердого трет-бутилового спирта.....	121
Выводы .....	133
ВЫВОДЫ .....	134
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	137

## СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ДУС – двухуровневые системы

ОЦК – фаза с объемно-центрированной кубической структурой

РС – релаксационные системы

ТСУ-2 – термометр сопротивления

*Umklapp* – фонон-фононные процессы (U – процессы)

$\bar{C}$  – безразмерный параметр связи фононной и двухуровневой систем

$E$  – энергия

$g(\omega)$  – плотность колебательных состояний (ПКС)

$H$  – гамильтониан

$\hbar$  – постоянная Планка

$l_{res}$  – длина свободного пробега звуковых волн

$M$  – молярная масса

$N_A$  – число Авогадро

$T$  – температура

$T_g$  – температура стеклования

$T_m$  – температура плавления

$V$  – объем

$W$  – характеристическая энергия в модели мягких потенциалов

$\Theta$  – температура Дебая

$\kappa$  – коэффициент теплопроводности

$k_B$  – постоянная Больцмана

$\lambda$  – длина волны

$v$  – скорость звука

$\rho$  – плотность

$\tau$  – время свободного пробега фонона (время релаксации)

$\omega$  – частота колебаний

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Благодаря относительной простоте структуры, молекулярные кристаллы являются удобными объектами для экспериментальной проверки теплофизических моделей и новых подходов, необходимых для создания функциональных материалов с заданной теплопроводностью. В молекулярных кристаллах связь между молекулами осуществляется слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Среди большого разнообразия молекулярных кристаллических веществ существует группа веществ, которую называют стеклоподобными кристаллами, которая имеет ряд уникальных низкотемпературных свойств, типичных для аморфных веществ. Стеклоподобные молекулярные кристаллы или ориентационные стекла образуются при быстром охлаждении кристаллов с динамическим ориентационным беспорядком и имеют конечную остаточную энтропию, обусловленную замороженным ориентационным беспорядком молекул. Стеклоподобные молекулярные кристаллы относятся к группе частично упорядоченных кристаллических фаз, которые называются мезофазами. В настоящее время, мезофазы, ориентационные стекла и другие кристаллы с беспорядком вызывают повышенный научный и практический интерес.

Предыдущие исследования низкотемпературной зависимости теплопроводности молекулярных ориентационных стекол показали, что рассеяние фононов на ориентационных дефектах является доминирующим фактором в теплопроводности, которая характерна для твердых аморфных веществ.

Исследование свойств анизотропных ориентационно разупорядоченных

систем при низких температурах может предоставить информацию о трансляционно-ориентационном взаимодействии молекул и может способствовать теоретическому описанию процессов переноса тепла в кристаллах с беспорядком.

Уникальными объектами для исследований подобных явлений являются вещества, которые состоят из молекул с плоской геометрией и не содержат водородных связей, например, тиофен и циклогексен. Ниже температуры плавления молекулы этих веществ упорядочиваются объемными слоями и имеют только одну вращательную степень свободы, в результате чего образуются различные анизотропные разупорядоченные состояния.

Еще одной интересной для исследования системой является ряд глобулярных молекул [1] со сферической формой - галогенометанов  $CBr_{4-n}Cl_n$  ( $n = 0, 1, 2$ ). Ряд этих галогенометанов позволяет исследовать эффекты ориентационного разупорядочения по расположению атома Br, который замещает атом Cl в молекуле.

Таким образом, **актуальность** темы диссертационной работы определяется важностью вышеупомянутых нерешенных проблем, связанных с низкотемпературным переносом тепла в частично разупорядоченных системах с вращательными и конформационными степенями свободы, а именно: в анизотропных ориентационных стеклах и молекулярных кристаллах с набором полиморфных метастабильных и стабильных состояний.

**Связь работы с научными программами, планами, темами.** Диссертационная работа выполнена в отделе тепловых свойств молекулярных кристаллов Физико-технического института низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины. Исследования, которые составили содержание данной работы, выполнялись в соответствии с ведомственными тематическими программами НАН Украины в рамках тематического плана

ФТИНТ им. Б. И. Веркина НАН Украины: «Молекулярные твердые тела и наноструктуры при низких температурах» (номер государственной регистрации 0107U000941, срок исполнения 2007-2011 гг.), «Элементарные возбуждения и фазовые состояния простых молекулярных твердых тел и наноструктур» (номер государственной регистрации 0112U002639, срок исполнения 2012-2016 гг.), а также в рамках комплексного научного проекта "Квантовые явления в наносистемах и наноматериалах при низких температурах" в рамках программы научных проектов общего конкурса НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований «Метастабильные состояния простых конденсированных систем» (номер государственной регистрации 0112U003554, срок исполнения 2012-2013).

**Цель и задачи исследования.** *Целью* данной работы является экспериментальное установление особенностей теплопроводности при низких температурах кристаллов простых циклических молекул в состояниях конформационного и ориентационного беспорядка и выявление влияния структурного беспорядка в расположении примесных атомов в кристаллах с глобулярными молекулами.

Для достижения поставленной в работе цели необходимо было решить следующие задачи:

- экспериментально исследовать низкотемпературную теплопроводность циклогексена в неравновесных ориентационно разупорядоченных состояниях и полностью ориентационно упорядоченной фазе кристалла в зависимости от температуры;

- исследовать теплопроводность стеклоподобного кристалла тиофена в метастабильной и стабильной последовательностях полиморфных фаз в зависимости от температуры;

- исследовать температурную зависимость теплопроводности кристаллов галогенометанов в зависимости от беспорядка по расположению замещенных атомов хлора атомами брома;

- экспериментально определить теплопроводность стеклоподобного кристалла галогеноэтана (фреона) R-113 в зависимости от температуры.

**Объектом исследования** является низкотемпературная теплопроводность молекулярных кристаллов с беспорядком и процессы рассеяния носителей тепла в стеклоподобных кристаллах.

**Предметом исследования** является влияние особенностей структуры, конформационных степеней свободы и ориентационного беспорядка на температурную зависимость теплопроводности анизотропного молекулярного кристалла при равновесной упругости пара.

**Методы исследования.** Основным экспериментальным методом исследований является метод плоского стационарного теплового потока для измерения коэффициента теплопроводности молекулярных твердых тел при низких температурах, поскольку этот метод является очень чувствительным к проявлению особенностей аномалий теплопроводности в молекулярных кристаллах в состояниях с конформационным и ориентационным беспорядком. Анализ экспериментальных данных теплопроводности молекулярных кристаллов в ориентационно разупорядоченных состояниях проводился по методике, основанной на моделях Дебая-Пайерлса и минимальной теплопроводности.

#### **Научная новизна полученных результатов:**

1. Впервые экспериментально установлена температурная зависимость теплопроводности молекулярных кристаллов, сформированных из простых циклических молекул тиофена и циклогексена в твердых состояниях с

ориентационным беспорядком, и показано, что в состоянии анизотропного ориентационного стекла их теплопроводность определяется процессами фонон-фононного взаимодействия и рассеянием фононов на дислокациях.

2. Впервые обнаружено, что теплопроводность анизотропного кристалла тиофена в ряду полиморфных разупорядоченных состояний с динамическим ориентационным беспорядком не зависит от температуры, что свидетельствует о сильном рассеянии фононов вращательными возбуждениями.

3. Впервые обнаружен широкий минимум на температурной зависимости теплопроводности фреона R-113 в состоянии изотропного ориентационного стекла с конформационным беспорядком. Показано, что такое anomальное поведение теплопроводности описывается в рамках модели мягких потенциалов с учетом механизма резонансного рассеяния фононов гармоническими осцилляторами, связанными со степенями свободы молекулы фреона.

4. Впервые получены температурные зависимости теплопроводности ряда молекулярных кристаллов хлоробромометанов и обнаружено, что беспорядок в расположении атомов брома, которые замещают атомы хлора, приводит к значительному снижению фононной теплопроводности. Показано, что такой примесный эффект определяется рэлеевским рассеянием фононов на ориентационных дефектах и дефектах массы.

5. Проанализировано поведение низкотемпературной теплопроводности широкого ряда молекулярных поликристаллов, для которых она близка к квадратичной температурной зависимости, и впервые показано, что величины коэффициентов теплопроводности этих кристаллов лежат в пределах, характерных для аморфных веществ, где главным механизмом рассеяния фононов является рассеяние на двухуровневых туннельных состояниях.

**Практическое значение полученных результатов** заключается в том, что полученные особенности низкотемпературной теплопроводности молекулярных кристаллов с ориентационным беспорядком, могут быть использованы при разработке теории, которая бы связала бы структуру вещества с ее свойствами, а также для прогнозирования тепловых свойств функциональных материалов. Информация о механизмах теплопереноса в частично разупорядоченных системах является полезной при разработке новых стабильных форм фармацевтических материалов, а также элементов или веществ, которые используются в термоэлектрических системах. Данная работа содержит исследование физических свойств молекулярных твердых мезофаз, которые могут быть применены как аккумуляторы холода, поскольку имеют более низкую энергию химической реакции по сравнению с кристаллическими фазами, но являются более стабильными и, соответственно, дольше сохраняют свои физические и химические свойства, чем аморфные твердые тела. Кроме этого, информация о теплопереносе в стеклоподобных кристаллах может быть использована для создания материалов с чрезвычайно высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью. Таким образом, полученные данные и выявленные закономерности могут быть полезны в энергетической, химической и фармацевтической промышленности, а также в геологических, астрофизических исследованиях и космической технике.

**Личный вклад автора.** Все результаты исследований, которые выполнены в соавторстве, получены и обобщены в диссертационной работе при непосредственном участии автора. Диссертант принимал активное участие на всех этапах научного исследования, а именно: в постановке задачи, подготовке экспериментального оборудования и проведении эксперимента, интерпретации полученных результатов, формулировании выводов и написании статей и обнародовании их на семинарах и конференциях. Соискателем лично были

получены все экспериментальные зависимости коэффициентов теплопроводности циклогексена, тиофена, трет-бутилового спирта, фреона R-113 и галогенометанов:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBrCl}_3$  и  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ . Диссертантом самостоятельно выполнена обработка и анализ основных экспериментальных данных в рамках моделей Дебая-Пайерлса и минимальной теплопроводности. Автором лично выявлено, что беспорядок в расположении атомов брома, замещающих атомы хлора, приводит к значительному усилению рэлеевского рассеяния фононов на ориентационных дефектах и дефектах массы.

Таким образом, личный вклад диссертанта является определяющим.

### **Апробация результатов диссертации.**

Результаты диссертационной работы были представлены на следующих отечественных и международных научных конференциях:

- 9th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2012, Odessa, Ukraine, September 2-8, 2012);
- XXXVI Совещание по физике низких температур (НТ-36, Санкт-Петербург, Россия, Июль 2-6, 2012);
- 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (7th IDMRCS, Barcelona, Spain, July 21-27, 2013);
- The International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS-2013, Matsue, Japan, August 1-8, 2013);
- XXI Galina Puchkovska International School-Seminar, Spectroscopy of Molecules and Crystals (XXIst ISSSMC, Beregove, Crimea, Ukraine, September 22-29, 2013);
- IV International Conference of Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICYS-LTP-2013, Kharkiv, Ukraine, June 3-7, 2013);

- V International Conference of Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICYS-LTP-2014, Kharkiv, Ukraine, June 2-6, 2014);
- 10th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2014, Almaty, Kazakhstan, August 3-September 7, 2014).

**Публикации.** Результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 15 научных работах, из них 7 - в ведущих отечественных и зарубежных специализированных журналах [2-8], и 8 - тезисы докладов на отечественных и международных научных конференциях [9-16].

**Структура диссертации.** Работа состоит из введения, четырех разделов, выводов и списка использованных источников. Объем диссертации составляет 147 страниц, она содержит 33 рисунка, 11 таблиц, список использованных источников из 149 наименований занимает 9 страниц.

## РАЗДЕЛ 1

### ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТЕЛ

#### 1.1 Перенос тепла в атомарном кристалле

Сформулированное в 1850 году Рудольфом Клаузиусом второе начало термодинамики гласит о том, что перенос тепла необратимо осуществляется от более нагретого конца образца к более холодному. Предпосылкой к формулировке данного закона была работа французского математика Жана Батиста Фурье, которая математически описывала процесс переноса тепла:

$$Q = -\kappa \nabla T \quad (1.1)$$

Поток тепла  $Q$  пропорционален градиенту температуры  $\nabla T$  через коэффициент теплопроводности  $\kappa$ , величина которого различна для разных веществ. Коэффициент теплопроводности является тензором второго порядка, но в случае изотропных веществ поток тепла параллелен направлению градиента температуры, и коэффициент теплопроводности является положительной скалярной величиной. В различных твердотельных фазовых состояниях механизмы распространения тепла очень отличаются.

Рассмотрение динамики кристаллической решетки с точки зрения колебаний отдельных атомов имеет определенные недостатки, среди которых чрезвычайное усложнение математического описания системы в условиях, когда движение отдельных атомов становится ангармоническим. Как альтернатива этому подходу была предложена эквивалентная модель, которая рассматривает твердое тело как систему независимых осцилляторов [17]. Эта

модель дает более точные предсказания при нуле температур и позволяет сравнительно просто описать ангармонические процессы.

Согласно этой модели, сложное колебательное движение атомов можно описать за счет нормальных колебательных мод или стоячих плоских волн. Математически перенос тепловой энергии в диэлектрическом кристалле рассматривается как движение газа квазичастиц кристаллического тела – фононов, распространяющихся в волновом пространстве, также называемым пространством количества движения. Фононы характеризуются частотой  $\omega$ , квазиимпульсом  $\mathbf{q}$  и типом поляризации. Зависимость частоты от величины квазиимпульса называют законом дисперсии. Для кристаллических тел дисперсионные кривые имеют три акустические ветви и дополнительные оптические ветви, число которых определяется числом различных атомов в элементарной ячейке кристаллической решетки. Низкочастотные акустические ветви соответствуют атомам в элементарной ячейке, движущимся в фазе, а высокочастотные оптические ветви соответствуют атомам в элементарной ячейке, колеблющимся в противофазе. Акустические моды являются основными носителями тепла. Оптические фононы, сами по себе являются плохими переносчиками тепла, но их влияние на процессы теплопереноса проявляется в результате взаимодействия с акустическими фононами.

Фононный теплоперенос описывается моделью слабовзаимодействующего фононного газа. В контексте этой модели, частицы, из которых состоит кристалл, локализованы, а носители тепловой энергии фононные моды полностью делокализованы и распространяются свободно между столкновениями с другими фононами, дефектами кристаллической решетки и границами кристалла.[18]

В случае относительно невысокого градиента температуры локальная функция распределения фононов по энергиям близка к равновесной, и это

делает возможным применение уравнения 1.2. Различные фоновые моды можно рассматривать как независимые, каждую со своим временем релаксации  $\tau_i(\mathbf{q})$ . В этом случае коэффициент теплопроводности определяется суммой вкладов от всех фононов:

$$\kappa = \frac{1}{8\pi^3} \sum_i \int C(\omega_i(\mathbf{q})) \tau_i(\mathbf{q}) (\mathbf{v}_i \mathbf{s})^2 d\mathbf{q}, \quad (1.2)$$

где  $\mathbf{s}$  – направление распространения потока тепла,  $\mathbf{v}_i = d\omega(\mathbf{q})/d\mathbf{q}$  – групповая скорость моды  $i$ ,  $C(\omega, T)$  – удельная теплоемкость моды:

$$C(\omega, T) = \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2}, \quad (1.3)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\hbar$  – постоянная Планка.

Для упрощения описания решеточной теплопроводности применяется модель Дебая, которая рассматривает кристаллическое тело как сплошную упругую среду с линейным законом дисперсии и плотностью фоновых состояний в аппроксимации модели Дебая:

$$g(\omega) = 3N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}. \quad (1.4)$$

Спектр фоновых состояний начинается от нуля и заканчивается на предельной частоте Дебая  $\omega_D$ .

Для каждой моды средняя длина свободного пробега выражается как:

$$l_i(\mathbf{q}) = \tau_i(\mathbf{q}) v_i, \quad (1.5)$$

где  $v_i$  – скорость распространения звуковой моды.

При наличии в кристалле нескольких, независимых механизмов рассеяния фононов эффективное обратное время релаксации (скорость релаксации)  $\tau_{\text{Resist}}^{-1}(\omega, T)$  может быть представлено как сумма обратных времен релаксации отдельных механизмов рассеяния фононов:

$$\tau_{\text{Resist}}^{-1}(\omega, T) = \sum_i \tau_i^{-1}(\omega, T). \quad (1.6)$$

С учетом времен релаксации, выражение для коэффициента теплопроводности в зависимости от температуры для кристаллических тел может быть записано следующим образом:

$$\kappa(T) = \frac{k_B}{2\pi^2\nu} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D} \tau_{\text{Resist}}(x, T) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.7)$$

где  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ , ( $\hbar$ -перечеркнутое, курсив)  $\theta_D$  - температура Дебая,  $\nu$  – средняя

скорость звука и  $\tau_{\text{Resist}}$  - эффективное время релаксации для нескольких процессов рассеяния фононов.

Средняя длина свободного пробега фононов является характеристикой, сильно зависящей от структуры образца, и может меняться от нанометров в разупорядоченных материалах до нескольких десятков миллиметров в совершенных монокристаллах.

Рассеяние фононов дефектами кристаллической решетки реального кристалла можно описать, предполагая, что в кристалле присутствует несколько механизмов рассеяния фононов: рассеяние точечными дефектами, линейными дефектами (дислокациями) и рассеяние границами кристаллитов.

Дефект, линейные размеры которого малы по сравнению с длиной волны фонона, можно рассматривать как точечный. К числу таких дефектов могут быть причислены изотопические дефекты, чужеродные атомы, находящиеся в узле, вместо собственного атома (атомы замещения), вакансии, атомы внедрения или комбинации этих дефектов. Подробное рассмотрение рассеяния фононов на точечных дефектах было сделано Клеменсом [19], при этом учитывалось возмущение кинетической энергии из-за изменения массы, возмущение потенциальной энергии вследствие изменения констант упругости, характеризующих некоторые связи и возмущения потенциальной энергии из-за поля упругого напряжения.

Для изотропной среды выражения для скорости релаксации на точечном изотопическом дефекте будет иметь вид [18]:

$$\tau_R^{-1} = C_R \omega^4 \quad (1.8)$$

где  $C_R$  - параметр рэлеевского рассеяния.  $C_R = \frac{V_0}{4\pi v^3} \Gamma$ ,  $V_0$  - объем, приходящийся на одну молекулу, а коэффициент  $\Gamma$  определяет интенсивность рассеяния.

Эффект рассеяния на границах кристалла возникает при низких температурах, когда длина свободного пробега фононов становится сравнимой с размерами кристаллита. Выражение для скорости релаксации принимает следующий вид [19]:

$$\tau_B^{-1} = \frac{(1-p)}{(1+p)} \frac{v}{\alpha L} \quad (1.9)$$

где  $\alpha$  - параметр порядка единицы (для цилиндрического образца  $\alpha = 1$ ),  $L$  - линейный размер кристаллита в направлении, перпендикулярном тепловому потоку;  $p$  - вероятность зеркального отражения фононов на боковой границе, а часть фононов  $(1-p)$  считается рассеивающейся диффузно. Параметр  $p$  характеризует степень совершенства поверхности и соответствует 0, когда поверхность является абсолютно шероховатой и 1 в случае абсолютно гладкой поверхности. В случае криокристаллов, при расчете скорости релаксации фононов при рассеянии, грани кристаллита принято считать абсолютно шероховатыми, в том смысле, что параметр  $p = 0$ . Этот механизм рассеяния фононов является доминирующим механизмом рассеяния в совершенных кристаллах при низких температурах, и хорошо описывает наблюдаемый экспериментальный факт убывания  $\kappa(T) \sim T^3$  с уменьшением температуры.

Рассеяние фононов на дислокациях можно рассматривать как отдельные механизмы (может рассматриваться как рассеяние на ядре дислокации, либо как рассеяние полями напряжения дислокаций, а также флаттер-эффект – когда

взаимодействие фонона с дислокацией может приводить к ее вибрации). Скорость релаксации для рассеяния полями напряжений простых неподвижных винтовых и краевых дислокаций описывается следующим выражением:

$$\tau_D^{-1} \approx N_D (\gamma b)^2 \omega, \quad (1.10)$$

где  $b$  – вектор Бюргерса, величина которого порядка межатомного расстояния,  $N_D$  – плотность дислокаций выражающее число дислокационных линий на единицу площади.

Помимо рассеяния, вызванного нарушением в периодическом расположении атомов в пространстве, фононы рассеиваются вследствие взаимодействия с другими фононами. Процессы взаимодействия между собой подчиняются законам сохранения энергии и квазиимпульса.

С повышением температуры в области высоких частот возрастает роль процессов с перебросом квазиимпульса, называемых  $U$ -процессами. Эти процессы приводят к прекращению роста величины коэффициента теплопроводности с ростом температуры и последующему убыванию пропорционально  $\kappa(T) \sim 1/T$  с ростом температуры вплоть до предплавильных температур. Скорость релаксации  $U$ -процессов для акустических фононов в области низких температур может быть представлена в виде:

$$\tau_U^{-1}(x, T) = A_U x^2 T^3 e^{(-E/T)} \quad (1.11)$$

где параметр  $A_U$  характеризует интенсивность трехфононных процессов с перебросом квазиимпульса, а  $E$  - характерная энергия процесса. Параметр  $A_U$  для одноатомных кристаллов зависит от константы Грюнайзена  $\gamma$  и средней атомной массы  $M$  в кристалле:

$$A_U \approx \frac{k_B^2 \gamma^2}{\hbar M v^2 \Theta_D}. \quad (1.12)$$

## 1.2 Теплопроводность простых молекулярных кристаллов.

Молекулярными кристаллами называются твёрдые тела, состоящие из молекул, центры масс которых упорядоченно располагаются в пространстве. Термин «кристалл» в отношении молекулярных твердых тел принято применять к системам, в которых помимо трансляционной симметрии, молекулы упорядочены ориентационно. Силы связи между атомами внутри молекулы значительно превосходят межмолекулярные силы, которые ответственны за кристаллическую структуру. Очевидно, что геометрия молекулы отличается от идеальной сферической геометрии атомов, что служит причиной более сложной пространственной упаковки. Следствием более сложной структуры и асимметричности молекул является присутствие дополнительных, по отношению к атомарным кристаллам возбуждений. Часть этих возбуждений соответствует оптическим фононным ветвям, часть - внутримолекулярным возбуждениями. Однако самым существенным отличием является все же наличие вращательных степеней свободы молекулы. Появление дополнительных степеней свободы молекул вносит вклад в термодинамические и кинетические свойства молекулярных твердых тел за счет того, что помимо смещений центров масс осцилляторов, присутствует дополнительная система возбуждений, которая характеризуется малоугловыми колебаниями молекул вокруг собственных осей. Эти колебания называются либрациями, а квазичастицы характеризующие их – либронами[20, 21].

Динамику решетки молекулярных кристаллов, подобно атомарным, можно рассматривать как среду, в которой распространяются плоские волны. Упрощенно, набор колебаний молекулярного кристалла можно рассматривать как две системы: независимых гармонических осцилляторов и независимых

гармонических либраций. Гармонические либрации подобно фононам различаются значениями волнового вектора  $\mathbf{k}$  и обладают частотами  $\omega(\mathbf{k})$ , которые определяются законом дисперсии. Число независимых либраций равно числу физически неэквивалентных значений  $\mathbf{k}$ , что соответствует числу ориентационных степеней свободы кристалла.

Почти во всем диапазоне спектра возбуждений колебания молекул имеют смешанный характер трансляционно – ориентационных колебаний. Разделение спектра на отдельно ориентационные и трансляционные частоты происходит лишь в небольшой области вблизи центра зоны Бриллюэна.

Либроны, также, как и оптические фононы, сами по себе не являются хорошими переносчиками тепла, но их вклад проявляется при участии в трехчастичных резистивных процессах рассеяния, и приводит к уменьшению средней длины свободного пробега акустических фононов. Взаимодействие вращательных и трансляционных степеней свободы приводит к новым эффектам в теплопроводности кристаллов.

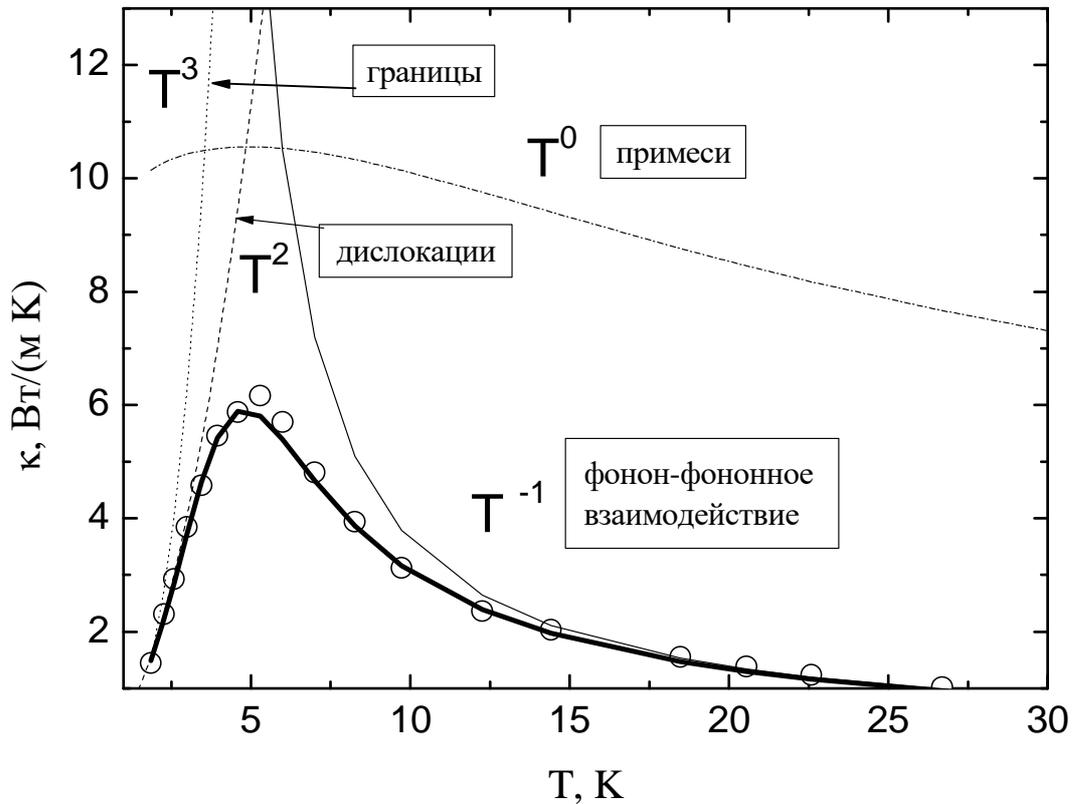
Типичный вид температурной зависимости коэффициента теплопроводности ориентационно-упорядоченных молекулярных кристаллов  $\kappa(T)$  изображен на рисунке 1.1:  $\kappa(T)$  растет с понижением температуры, достигает максимума и далее уменьшается по закону  $\kappa(T) \sim T^2$ . Показатель степени  $n \approx 2$  не соответствует механизму рассеяния фононов на границах кристалла, который доминирует при низких температурах в кристаллических атомарных образцах. В области температур, выше максимума теплопроводности зависимость коэффициента теплопроводности для широкого ряда молекулярных веществ следует закону  $\kappa(T) \propto T^{-1}$ , который хорошо известен экспериментаторам как закон Эйкена. Однако, широкий ряд кристаллических молекулярных систем показывает отклонение от этого закона. На данный момент отсутствует единая теоретическая модель, дающая

количественное описание тепловых свойств реальных молекулярных кристаллов и способная объяснить физические свойства молекулярных кристаллов в рамках единого подхода.

Для интерпретации экспериментальных данных теплопроводности наиболее часто используют модель Дебая-Пайерлса, пренебрегающую геометрическими особенностями молекул, внутримолекулярными возбуждениями и вращательными степенями свободы.

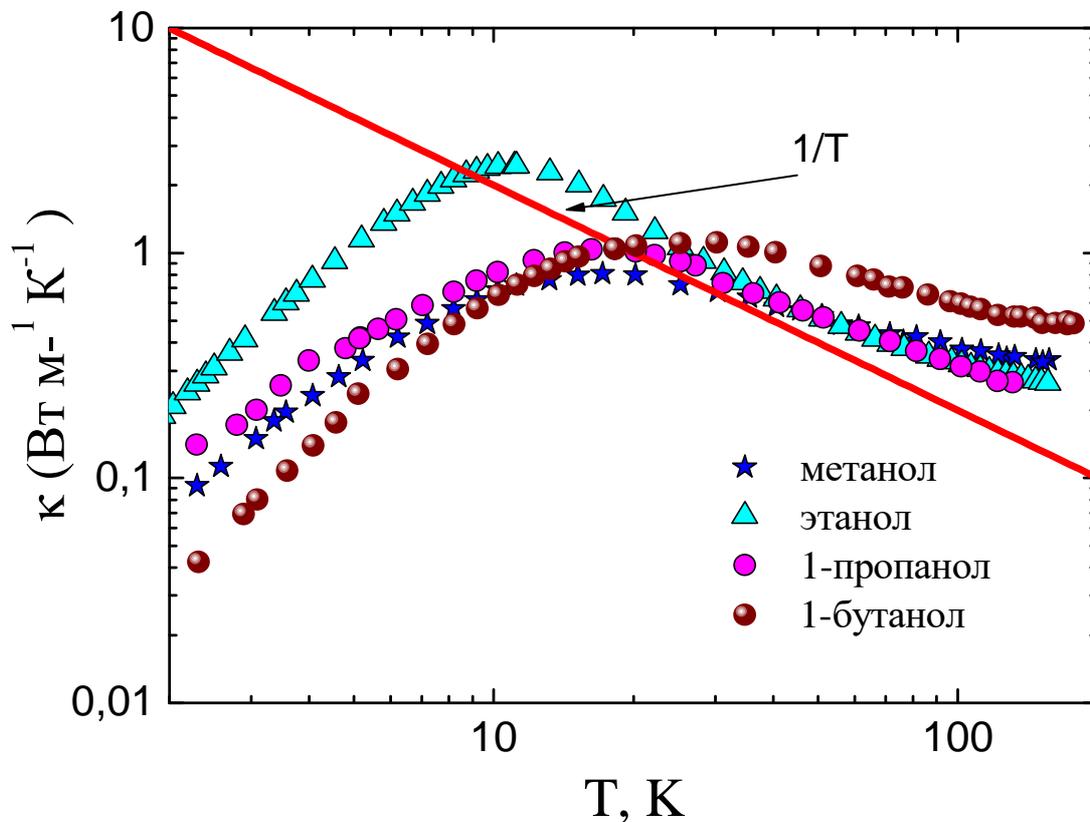
Согласно модели Дебая-Пайерлса [17], убывание теплопроводности с ростом температуры выше температуры максимума теплопроводности, является следствием резистивных процессов фонон-фононного рассеяния. В результате этих процессов уменьшается длина свободного пробега фононов. Экспериментально наблюдаемое более высокое значение величины коэффициента теплопроводности относительно предсказаний модели Дебая для этой температурной области остается открытым вопросом и на сегодняшний день. Это расхождение между экспериментальными данными и теоретической зависимостью нарастает по мере увеличения температуры. Наиболее явно данный эффект заметен при измерении изохорной теплопроводности [23]. На рисунке 1.2 показаны экспериментальные данные  $\kappa(T)$  некоторых простых молекулярных спиртов[8].

Хорошо видно, что экспериментальные данные низкотемпературной теплопроводности простых молекулярных ориентационно - упорядоченных кристаллов имеют общие закономерности: возрастание по закону  $T^2$  в области низких температур, максимум теплопроводности и убывание по линейному закону, отличающемуся от  $\kappa(T) \propto T^{-1}$  в области высоких температур.



**Рис.1.1** Экспериментальные данные зависимости коэффициента теплопроводности от температуры твердого криптона ( $\circ$ ) [22], описанные в рамках время-релаксационной модели Дебая – Пайерлса (сплошная кривая). Тонкие пунктирные линии иллюстрируют различные процессы рассеяния фононов: фонон-фононные взаимодействия, примесное (рэлеевское), дислокационное и граничное рассеяние.

Для описания большей, по отношению к предсказанной, величины коэффициента теплопроводности в области высоких температур, принимается предположение, что в результате сильного рассеяния фононов происходит локализация возбуждений, что приводит к появлению дополнительного механизма теплопереноса.



**Рис.1.2.** Отклонение от закона Эйнена температурной зависимости теплопроводности ряда кристаллов простых молекулярных спиртов [24] в ориентационно-упорядоченной фазе при равновесной упругости пара.

В результате температурную зависимость теплопроводности молекулярных твердых тел при температурах выше максимума теплопроводности можно интерпретировать, основываясь не предположении о том, что существует два независимых механизма переноса тепла, одним из которых является перенос энергии фононами с большой длиной свободного

пробега  $\kappa_I(T)$ , а второй – соответствует переносу тепла коротковолновыми, высокочастотными колебательными возбуждениями  $\kappa_{II}(T)$  [25-29]:

$$\kappa(T) = \kappa_I(T) + \kappa_{II}(T) \quad (1.13)$$

Для описания компоненты  $\kappa_{II}(T)$  при достаточно высоких температурах используют модель Кахилла-Поля [25-29]. Эта модель хорошо описывает перенос тепла в сильно разупорядоченных молекулярных кристаллах и аморфных телах. Согласно этой модели, переносчиками энергии являются локализованные фононы с малой длиной свободного пробега, а перенос тепла определяется случайными блужданиями тепловой энергии между кластерами соседствующих атомов, которые колеблются со случайными фазами. Модель Кахилла-Поля является развитием модели Эйнштейна, но в отличие от модели Эйнштейна, в ней используются экспериментальные значения скорости звука и плотности, в предположении, что они не меняются с изменением температуры. Также предполагается, что минимальное время жизни каждого колебания равно полупериоду колебания:  $\tau = \pi/\omega$  [25] и не учитывается разница между продольной и поперечными поляризациями. Коэффициент теплопроводности определяется случайной диффузией термической энергии между соседними локализованными квантово – механическими осцилляторами, и записывается как сумма трех дебаевских интегралов:

$$\kappa_{\min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} \sum_i v_i \left\{ \left(\frac{T}{\Theta_i}\right)^2 \int_0^{\Theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right\} \quad (1.14)$$

Суммирование производится по трем колебательным модам (две поперечные и одна продольная) со скоростями звука  $v_i$ ;  $\Theta_i$  - 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. В высокотемпературном  $T \geq \Theta_D$  пределе:

$$\kappa_{\min} = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{6} \right)^{1/3} k_B n^{2/3} (v_l + 2v_t) \quad (1.15)$$

где  $v_l$  и  $v_t$  – продольная и поперечная скорости звука.

### 1.3 Теплопроводность кристаллов с ориентационным беспорядком

Молекулярные кристаллы являются системами, которые могут образовывать различные стабильные и метастабильные состояния в зависимости от условий образования конденсированных фаз. В полностью упорядоченном молекулярном кристалле в расположении молекул имеет место дальний ориентационный порядок, но существует множество случаев, когда при наличии трансляционного порядка возникает беспорядок по одному или сразу нескольким факторам упорядочения. Ориентационно разупорядоченные фазы характеризуются случайным распределением молекул между эквивалентными ориентациями. Если вращательное движение молекул почти не ограничено, такое состояние вещества называют пластическим кристаллом. Понятие пластический кристалл было введено Тиммермансом [30], который ввел критерий, характеризующий степень ориентационной подвижности молекул. В состоянии пластического кристалла, молекулы, располагаясь в узлах решетки, имеют возможность совершать термоактивированные переориентации, при этом свободное вращение молекул ограничивается энергетическими барьерами, создаваемым электростатическим полем соседних молекул. При понижении температуры барьеры между эквивалентными

ориентациями возрастают и характер ориентационного движения молекул меняется. При определенной температуре переориентации полностью прекращаются. По аналогии со структурными стеклами, температура замораживания ориентационных перескоков молекул называется температурой стеклования. Как в молекулярных структурных стеклах, так и в ориентационных стеклах температура стеклования является величиной, зависящей от нескольких факторов, таких как скорость охлаждения, чистота образца и т.д.

На рисунке 1.3 в полулогарифмических координатах представлена низкотемпературная зависимость теплопроводности от температуры ряда ориентационных стекол простых молекулярных веществ: фреона R-112 [31], циклогексанола ( $C_6H_{11}OH$ ), цианоциклогексана ( $C_6H_{11}CN$ ) [31] и теплопроводность дейтерированного этанола в состояниях структурного и ориентационного стекла [32]. Температурные зависимости теплопроводности всех рассмотренных ориентационных стекол показывают наличие трех температурных интервалов, в которых наблюдаются различия: низкотемпературный, область скрытого “плато” и высокотемпературный интервал.

В области самых низких температур и на протяжении области скрытого “плато” основными носителями тепла являются фононы. При более высоких температурах 5-50 К, наряду с фононами, реализуются режимы “диффузного” и прыжкового переноса тепла.

При температурах выше  $T > 50$  К для большинства исследованных ориентационных стекол наблюдается размытый максимум и дальнейшее убывание теплопроводности с ростом температуры - кристаллоподобное поведение теплопроводности, которое проявляется во влиянии на

теплопроводность фонон-фононных процессов рассеяния, характерных для ориентационно-упорядоченных кристаллов.

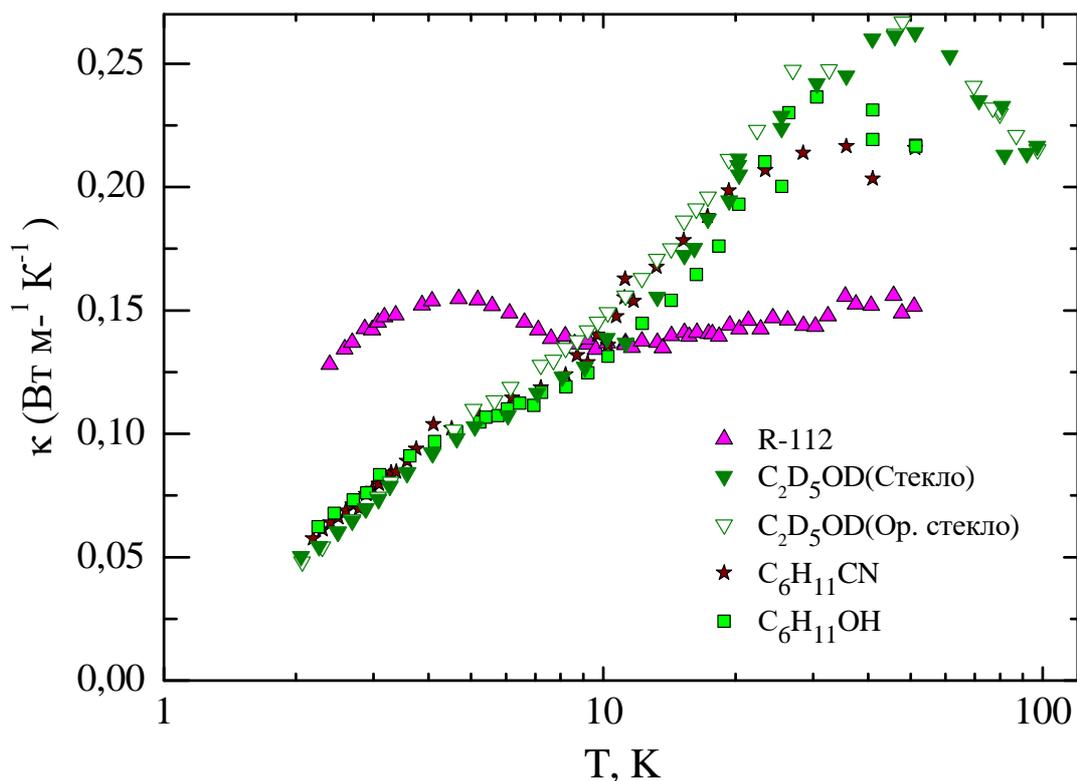


Рис. 1.3 Температурная зависимость теплопроводности дейтерированного этилового спирта в состояниях структурного и ориентационного стекла [32], фреона-112 [31], циклогексанола и цианоциклогексана [31] в состоянии ориентационного стекла.

Таким образом, особенностью температурного поведения теплопроводности ориентационных стекол является то, что при низких температурах, наблюдается стеклоподобное поведение; а в области высоких температур наблюдается кристаллоподобное поведение теплопроводности.

Интересным фактом является то, что несмотря на наличие трансляционной симметрии, в ориентационном стекле дейтерированного этанола, значения величины коэффициента теплопроводности на всем температурном интервале близки к значениям  $\kappa(T)$  структурного стекла, с той оговоркой, что в состоянии структурного стекла наблюдается незначительный прогиб теплопроводности в интервале температур 5 – 25 К. Этот эффект впервые был обнаружен в поведении зависимости теплопроводности от температуры ориентационного и структурного стекол протонированного этанола [33].

Другим интересным фактом оказывается то, что температурная зависимость теплопроводности циклогексанола и цианоциклогексана в состоянии ориентационного стекла по поведению и абсолютному значению практически совпадают. Это значит, что замена функциональной группы –ОН на –СN в молекуле не играет значительной роли в процессах рассеяния фононов в этих ориентационных стеклах.

Подобная схожесть поведения температурных кривых теплопроводности наблюдается и для дейтероэтанола и циклогексанола. Несмотря на то, что этиловый спирт имеет открытую углеродную цепочку, а углеродный скелет циклогексанола образует цикл (кольцо), теплопроводность обоих спиртов в низкотемпературной области (2 – 12 К) близка по абсолютному значению. Такая особенность также свидетельствует о том, что для этих веществ цикличность углеродного скелета не влияет на процессы теплопереноса.

Атипичной выглядит температурная зависимость теплопроводности фреона R-112. При температурах ниже 10 К на графике зависимости теплопроводности от температуры фреона R-112 наблюдается хорошо определенный максимум, а абсолютная величина коэффициента теплопроводности при температуре максимума значительно больше, чем у

дейтероэтанола, цианоциклогексана и циклогексанола при этой же температуре. Характерное для стекольного состояния плато наблюдается в широком температурном интервале: от 9 К почти до температуры стеклования.

В связи с данными наблюдениями особый интерес представляет причина подобных различий поведения тепловых свойств ориентационных стекол молекулярных кристаллов.

#### **1.4 Структура систем с глобулярной или циклической геометрией молекулы.**

В твердом теле, метастабильные состояния, помимо канонических стекол, часто встречаются в системах, которые разупорядочены лишь частично. Одной из классических работ, где было выявлено влияние ориентационного беспорядка в молекулярных кристаллах на теплофизические свойства, были соли галогенидов щелочных металлов  $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$  и  $(KCl)_{1-x}(KCN)_x$ . В этих исследованиях было показано, что низкотемпературные тепловые свойства ориентационных стекол имеют отличительные особенности, характерные для аморфных тел: плато теплопроводности и калориметрический бозонный пик [34]. Было показано, что в этих системах решающим фактором, определяющим тепловые свойства, является наличие ориентационного беспорядка. В то же время, существует ряд молекулярных систем, в которых разупорядочение молекул по пространственным ориентациям не приводит к проявлению аморфоподобных особенностей в тепловых свойствах.

Исследование систем, где молекулярный беспорядок наблюдается только по одному признаку: ориентациям или конформациям, позволяет изолировать эффект влияния одного параметра беспорядка на физические свойства системы.

### 1.4.1 Галогенометаны $\text{CCl}_{4-n}\text{Br}_n$ ( $n=0,1,2$ )

Ряд хлоробромометанов  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ ,  $n= 0, 1, 2$  является интересным объектом для исследования, так как позволяет отследить эффекты влияния увеличения массы молекулы и смещения ее центра тяжести на тепловые свойства молекулярного кристалла в результате замещения легкого атома хлора в молекуле тяжелым атомом брома. Тетраэдрическая геометрия молекулы, которая приближена к сферической с точки зрения электростатического поля, позволяет проводить сравнения экспериментальных данных с существующими теориями. В данной группе веществ, при охлаждении, наблюдается серия твердотельных превращений, которые вызваны присутствием термоактивированных вращательных степеней свободы молекулы. При охлаждении ниже температуры плавления  $T_m = 252, 267$  и  $293$  К галогенометаны  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  переходят в состояние пластического кристалла с ГЦК решеткой, в котором наблюдается динамический ориентационный беспорядок. Беспорядок в этих системах наблюдается исключительно по положению атома брома, который может занимать одно из нескольких возможных положений.

При температурах  $226, 238$  и  $259$  К в веществах  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  соответственно, происходит замораживание вращательного движения молекул, что проявляется как особенности на температурной зависимости теплоемкости, показанной на рисунке 1.4. Причиной уменьшения величины теплоемкости является уменьшение плотности возбуждений решетки, относящихся к вращательному движению молекул. Такие изменения сопровождается трансформацией кристаллической ячейки в более сложную моноклинную

структуру с  $Z = 32$  молекулами на элементарную ячейку или асимметричную структуру с  $Z=4$ . [35-37]

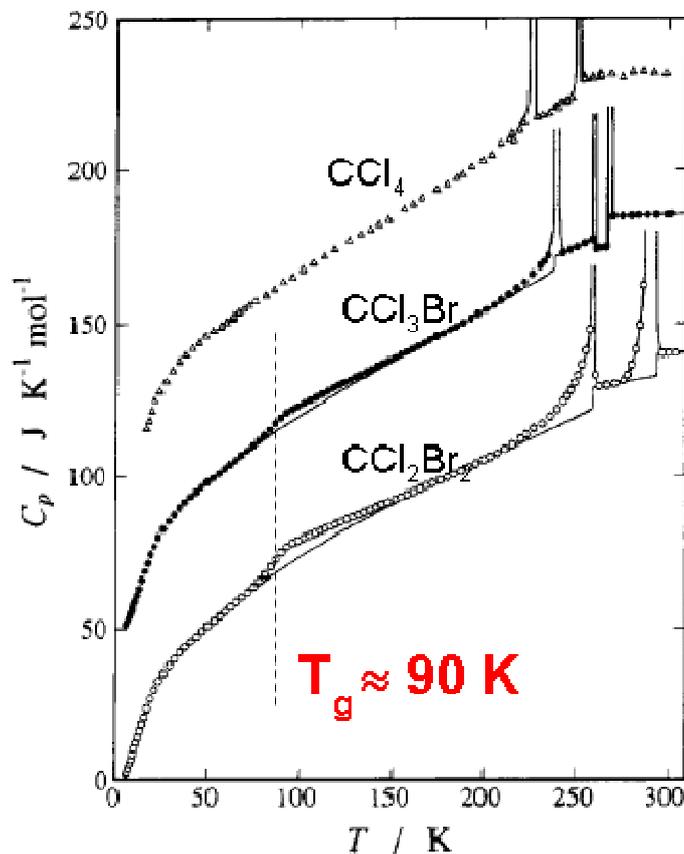


Рис.1.4. Зависимость теплоемкости от температуры ряда галогенометанов  $\text{CCl}_{4-n}\text{Br}_n$  ( $n=0,1,2$ ). [35]

Таким образом, ниже указанных температур рассматриваемый ряд галогенометанов образует специфические ориентационные стекла. Особенность этого состояния заключается в том, что в этих системах наблюдается статистический беспорядок только по положению атома Br, при этом центры масс молекул и ориентации тетраэдрических каркасов молекул хорошо упорядочены. Вращение молекул вокруг своей оси симметрии ( $C_{3v}$  для  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $C_{2v}$  в случае  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ ) имеет такой характер, что в случае с  $\text{CCl}_3\text{Br}$  статистическая вероятность пространственного распределения атома Cl вдоль

оси симметрии составляет 75% , а Br - 25%, и 50% для Cl 50% для Br в случае  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ . Исследование динамики  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  [35-38] показали наличие дополнительной ветви  $\beta$ -релаксации вблизи температуры стеклования, что является характерной особенностью канонических молекулярных стекол, возникающей вследствие наличия двухуровневых систем.

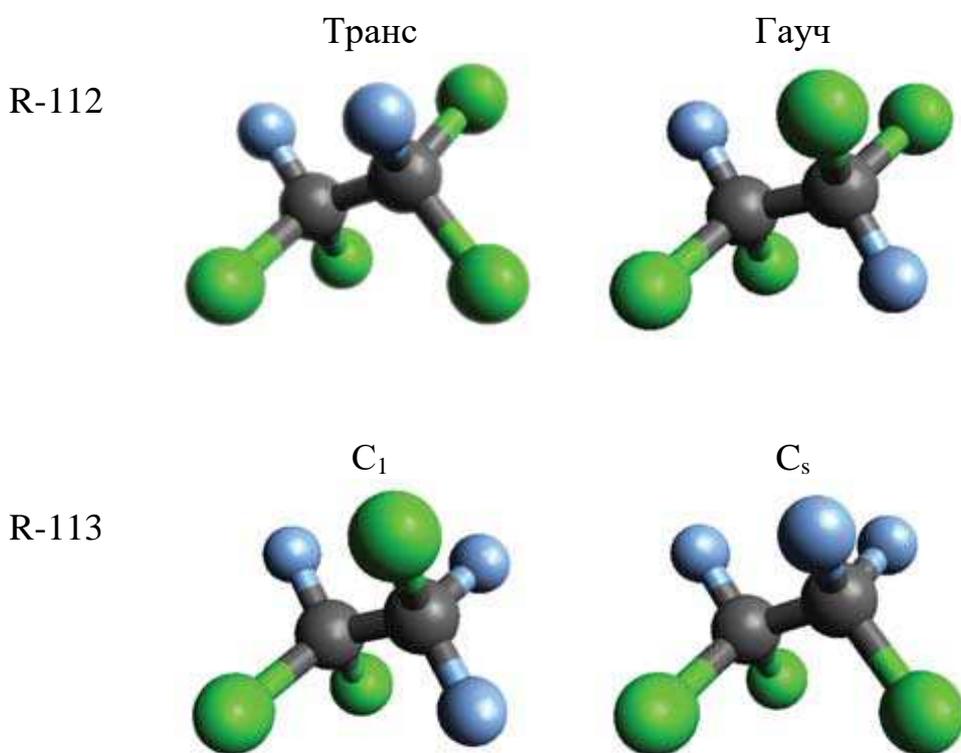
Данный ряд галоген метанов представляет возможность исследовать теплопроводность редкого класса веществ в котором представлен редкий тип ориентационного беспорядка и исследовать эффекты, связанные с наличием весьма экзотического беспорядка, возникающего только по одному параметру – положению атома брома. Кроме этого, серия экспериментов по исследованию температурной зависимости теплопроводности позволила бы выявить некоторые динамические и теплофизические эффекты, возникающие в результате возрастания массы молекулы, смещения ее центра тяжести и изменения интрамолекулярной динамики.

#### 1.4.2 Фреоны R-112 и R-113

В дополнение к трансляционным и ориентационным степеням свободы молекулы, в ориентационно разупорядоченные кристаллы могут иметь внутренние вращательные степени свободы. Группа галогеноэтанов с общей формулой  $\text{C}_2\text{X}_{6-n}\text{Y}_n$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) хорошо известна исследователям благодаря своему полиморфизму в твердом состоянии. Интерес к этим веществам высок из-за присутствия в них внутримолекулярных вращений вокруг оси C – C, а также из-за их сравнительно простой химической структуры, которая позволяет производить сравнение экспериментальных данных с теорией. Внутримолекулярные вращения характеризуются проворотом одной части

молекулы относительно другой, в результате чего молекула может принимать несколько устойчивых конфигураций. Молекулы в различных конфигурациях называются конформерами. При этом, эти конфигурации молекулы отделены достаточно высоким энергетическим барьером, несмотря на то, что разница между энергиями различных конформаций невысока и становится еще меньше в конденсированном состоянии.[39-47]

Двумя архетипическими веществами, представляющими подобные молекулярные системы, являются тетрадифлороэтан, чаще называемый фреоном R-112 и трихлоро-трифлюороэтан, называемый фреон R-113 (Рис. 1.5)..



*Рис. 1.5 молекулы фреонов R-112 и R-113 в двух возможных конформациях. Черным обозначены атомы углерода, синим – атомы хлора и зеленым атомы фтора. [7]*

Молекулы этих веществ могут принимать одну из двух эквивалентных конформаций: транс- или гауч- в случае фреона R-112 [48-53] и  $C_1$  или  $C_s$  в случае фреона R-113 [7]. Отличия этих конформаций заключается в повороте одной части молекулы относительно другой примерно на 120 градусов. При этом энергетический барьер между конформерами составляет 24-30 кДж/моль, а разница между их энергиями доходит до 2 кДж/моль. Инфракрасная спектроскопия показывает, что оба конформера присутствуют в газообразном, жидком и твердом состояниях.

Низкотемпературные калориметрические исследования фреона R-112 [53, 54] и фреона R-113 [7], показывают схожий набор особенностей. Данные, показанные на рисунке 1.6 указывают на наличие трех особенностей, наблюдаемых при температурах 130К, 90К, 60К для фреона R-112 и особенностей при температурах 120К, 72К и 20К для фреона R-113. Структурные исследования фреонов методом дифракции нейтронов показывают, что особенности при температурах 130К 120К для R-112 R-113 соответственно, являются следствием замораживания конформационных трансформаций. Резкий спад на графиках зависимости теплоемкости от температуры, наблюдаемый при температурах 90К и 72К, является последствием замораживания ориентационного вращения молекул, в результате чего образуется состояние ориентационного стекла. Дополнительные аномалии наблюдаются при температурах 60 К и 20 К, их природа до конца не изучена, однако исследования диэлектрической релаксации показывают наличие дополнительных ветвей  $\beta$ -релаксации, что может быть вызвано особенностями структурного упорядочения или наличием внутримолекулярных степеней свободы.

При температурах ниже 5 К и 5,5 К, для R-112 и R-113 соответственно, на графиках температурной зависимости приведенной теплоемкости ( $C_p/T^3$ ),

изображенных на рисунке 1.7, наблюдается характерная для стекол аномалия – калориметрический бозонный пик, что свидетельствует о присутствии дополнительных возбуждений, возникающих в результате ориентационного разупорядочения молекул.

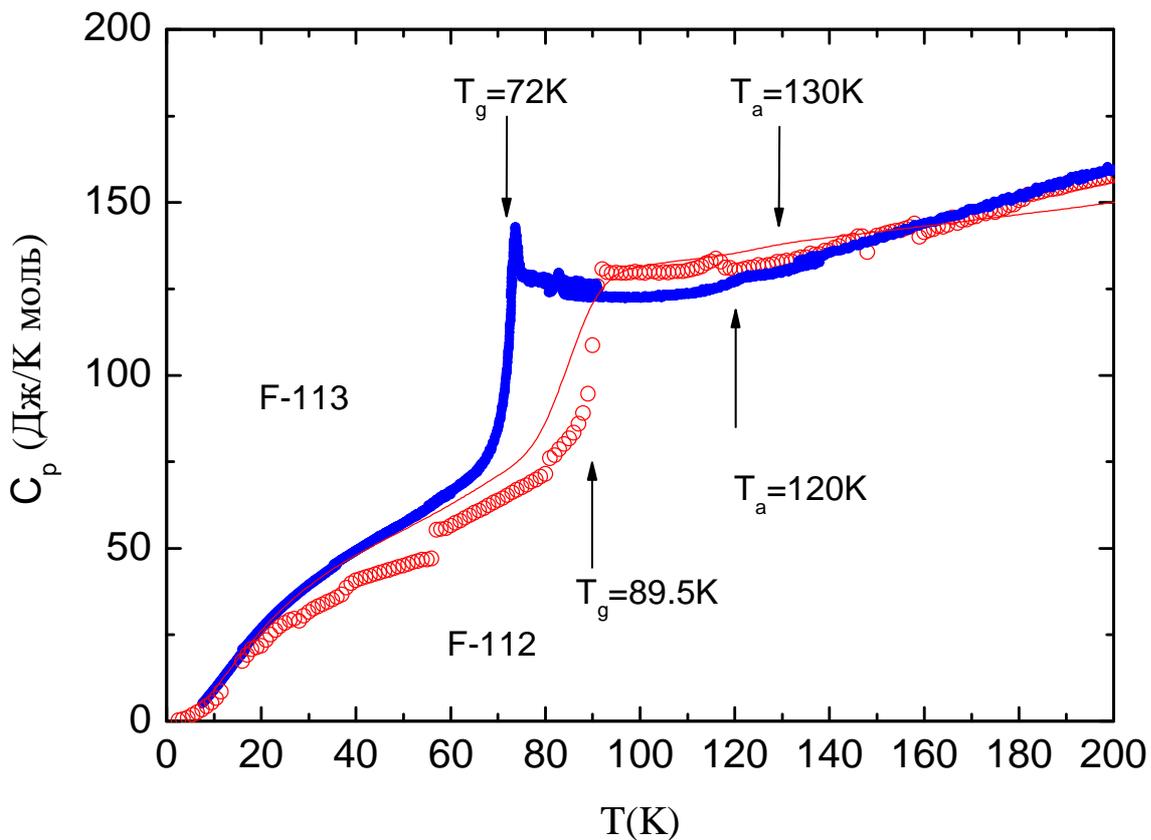


Рис. 1.6. График температурной зависимости теплоемкости фреона R-113 (жирная линия) [7] и фреона R-112 [53, 54] (пустые круги). Стрелками обозначены наблюдаемые калориметрические особенности: температура стеклования  $T_g$  и температура при которой прекращается трансформация между конформациями  $T_a$ .

Теплопроводность фреона R-112, вещества, которое демонстрирует все вышеупомянутые особенности, является нетипичной для ориентационных стекол, описанной в разделе 1, что ставит ряд вопросов касающихся влияния внутримолекулярных степеней свободы на механизмы теплопереноса в диэлектрических кристаллах.

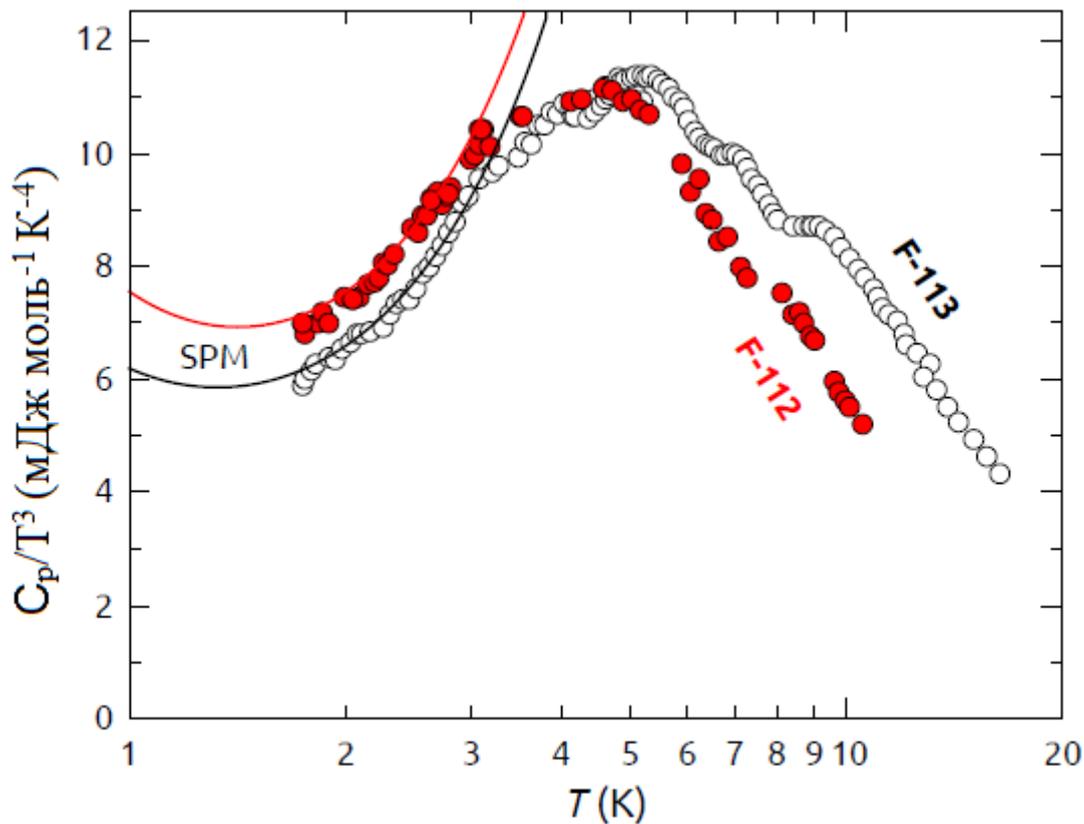


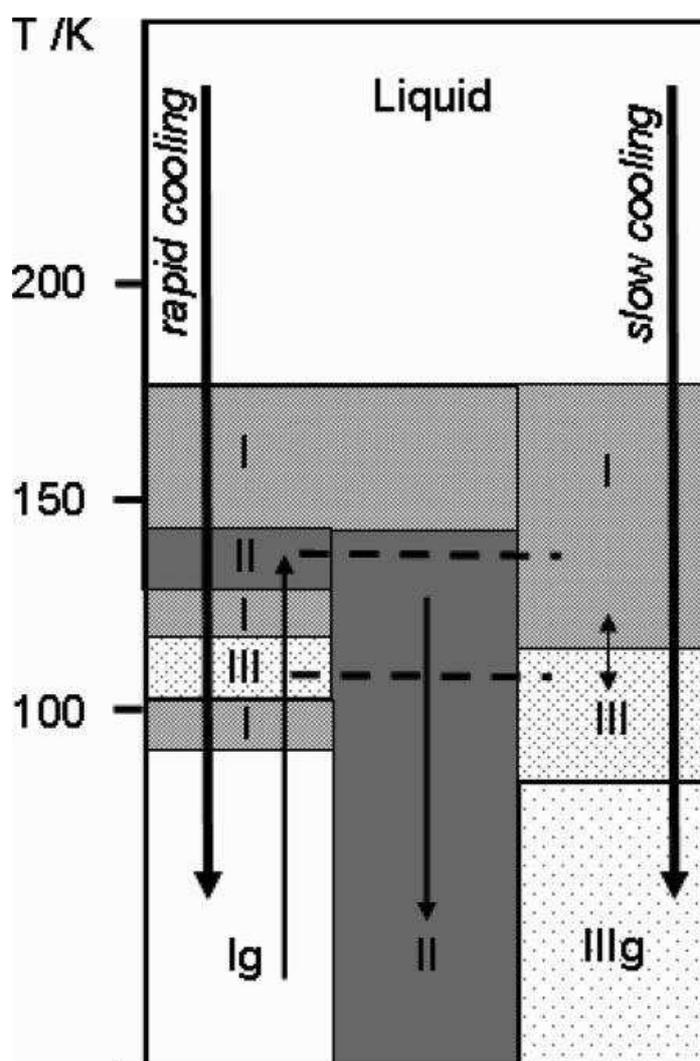
Рис. 1.7 Приведенная теплоемкость фреонов R-112 (пустые круги) и R-113 (серые круги) от температуры, исследованная М. Рамосом [7]. На графиках виден calorиметрический бозонный пик наблюдаемый при температурах ниже 10К. Сплошные линии соответствуют расчетам выполненным согласно ММП.

Исследование теплопроводности родственного вещества фреона R-113 поможет расширить дискуссию и пролить свет на вопросы, поставленные выше. Фреоны R-112 и R-113, среди прочего, являются интересными объектами для исследования еще и в связи с тем, что они являются одними из самых хрупких веществ в высокотемпературной ориентационно разупорядоченной ОЦК фазе по сравнению с другими молекулярными веществами, например, спиртами.

### 1.4.3 Циклогексен

Циклогексен,  $C_6H_{10}$  – одна из фундаментальных структур в стереохимии органических соединений. Соответственно, его молекулярная геометрия и конформационные характеристики были предметом многочисленных исследований. Для циклогексена устойчивой формой молекулы является форма полукресло, причиной чего является присутствие в углеродном скелете молекулы двойной водородной связи. В твердом состоянии, благодаря циклической форме молекулы, могут наблюдаться переориентации молекулы в плоскости кольца. Молекула может принимать одну из двух конформаций, что связано с инверсией одного из атомов углерода относительно плоскости кольца. Твердый циклогексен при низких температурах может существовать в четырех метастабильных состояниях, характеризующихся различным типом ориентационного беспорядка и образовывать пятое состояние полностью упорядоченного кристалла [55-59]. Эти состояния могут быть получены путем создания определенных термодинамических условий, схема этих превращений изображена на рисунке 1.8.

При охлаждении ниже температуры плавления  $T_m = 299$  К, независимо от скорости охлаждения, образуется пластическая фаза I. Фаза I является стабильной ориентационно-разупорядоченной, молекулы вращаются почти свободно в узлах кристаллической решетки, которая имеет ГЦК структуру. Плоские молекулы циклогексена располагаются объемными слоями, в которых они упорядочены «елочкой». В работе Ричарда Иберсона [59] было показано, что в фазе I, в отличие от упорядоченных стояний, присутствуют обе конформации, а



**Рис. 1.8** Схема фазовых состояний твердого циклогексена при низких температурах. [59]

энергетический барьер между ними является малым. При быстром охлаждении ниже температуры стеклования, со скоростью выше 7 К/мин, переориентации молекул прекращаются и образуется ориентационное стекло - фаза Ig. При отогреве этого состояния, наблюдается ряд твердотельных превращений. В результате превращений образуется стабильная упорядоченная фаза II.

Фаза II, имеет тетрагональную структуру (пространственная группа  $P \bar{4}2_1c$ ) [59] с двумя молекулами на элементарную ячейку. Другой способ получения фазы II это отжиг из фазы III при температуре 120 К.

Фаза III получается при нагревании ориентационного стекла Ig выше температуры стеклования при  $T \approx 200$  К, либо путем медленного непрерывного охлаждения пластической фазы I до самых низких температур. Особенность фазы III заключается в ориентационном упорядочении молекул. Схожесть симметрии элементарной ячейки говорит о том, что эта фаза является дочерней пластической фазы I, но в результате медленного охлаждения, половина молекул в элементарной ячейке фазы III упорядочиваются друг относительно друга. Отличия в характере ориентационного упорядочения вносят свой вклад в симметрию элементарной решетки, меняя ее с кубической на моноклинную. Разупорядоченные молекулы могут совершать ориентационные перескоки и в них наблюдается инверсия углеродного каркаса молекулы. При охлаждении ниже температуры стеклования, происходит замораживание ориентационных и конформационных степеней свободы молекулы и образуется смешанное состояние ориентационного стекла – фаза IIIg в которой половина молекул упорядочены, а половина – ориентационно разупорядочены.

Таким образом, циклогексен является прекрасной модельной системой, образованной циклическими молекулами, для изучения влияния ориентационного беспорядка на теплоперенос в различных случаях: в случае состояния с динамическим ориентационным беспорядком, со статическим ориентационным беспорядком, а также в случае полностью ориентационно упорядоченного кристалла.

#### 1.4.4 Тиофен

Твердый тиофен является уникальной системой для исследования эффектов ориентационного беспорядка. Богатый полиморфизм твердого тиофена возникает из-за геометрии его молекулы, которая представляет собой пятичленный гетероцикл, образованный четырьмя атомами углерода и атомом серы. Наличие симметричных двойных связей между атомами углерода, делает молекулу жесткой. В сочетании с пятиконечной циклической структурой подобные системы часто образуют множество метастабильных состояний в результате того, что молекулы не могут ориентационно упорядочиться относительно друг друга.

В зависимости от условий охлаждения, может быть получена одна из двух последовательностей фаз, которые включают в себя как стабильные, так и метастабильные фазы с различным типом ориентационного беспорядка. [60-63] Особый интерес представляют состояния, характеризующиеся несоразмерностью по ориентациям молекул. Многочисленные структурные исследования указывают на то, что ориентационный беспорядок возникает исключительно в ориентациях молекул относительно оси, перпендикулярной молекулярной плоскости.

В каждой из этих последовательностей существует свое состояние низкотемпературного ориентационного стекла  $V_g$  и  $\Pi_{2g}$  [60]. Структурные исследования указывают на наличие динамического ориентационного беспорядка молекул тиофена в двух последовательностях фаз. Структура типа «елочки», в которую выстраиваются молекулы тиофена, наблюдается во всех фазах.

При атмосферном давлении результатом охлаждения жидкого тиофена ниже температуры плавления  $T_m = 235$  К, является образование пластической фазы I. Охлаждение фазы I всегда приводит к метастабильной последовательности фаз:  $I \rightarrow \Pi \rightarrow \Pi_1 \rightarrow \Pi_2$  изображенной на рисунке 1.9. Чтобы получить последовательность стабильных фаз, необходимо отжечь фазу  $\Pi'$  вблизи температуры 160 К, либо охлаждать образец предельно медленно, что равносильно отжигу, в результате чего происходит необратимая трансформация фазы  $\Pi'$  в фазу III. Фаза I является ориентационно разупорядоченным пластическим кристаллом, который имеет базоцентрированную орторомбическую структуру  $Cmca$  [60] [64], с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Молекуле тиофена в этой фазе является динамически ориентационно разупорядоченной по направлению атома серы между 20 эквивалентными позициями. При охлаждении фазы I ниже температуры 175 К происходит переход в ориентационно несоразмерную фазу II [60], которая соответствует суперструктуре фазы I. При очень медленном охлаждении из фазы II при  $T = 170.7$  К образуется ориентационно разупорядоченная кристаллическая фаза III. Она имеет соразмерную орторомбическую структуру  $Rnma$ , также с четырьмя молекулами на ячейку [64]. Динамика молекул близка к динамике молекул в фазе I, молекулы совершают ориентационные перескоки и делокализованы между 10 позициями, характеризующимися различным направлением молекулы по атому серы.

$T, K$	~42      112.35      138.5      170.7      175.03      235.02						
Род/тип перехода	$T_g$		1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	плавление
Стабильные фазы	$V_g$	V <i>моноклин</i> супер струк. ф. III P2 <sub>1</sub> Z= 8	IV <i>моно</i> <i>клин</i> супер струк. ф. III	III <i>орто</i> <i>ромб</i> Pnma Z = 4 ↑	II <i>орто</i> <i>ромб</i> супер струк. ф. I	I пласт. <i>орторомб</i> Cmca Z = 4	жид кость
Метастабильные фазовые состояния		$\Pi_{2g}$	$\Pi_2$	$\Pi_1$	$\Pi'$		
Род/тип перехода	$T_g$		1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	2 <sup>nd</sup>	плавление	
$T, K$	~37		90.76	139.2	175.03	235.02	

Рис. 1.9. Последовательность стабильных и метастабильных фаз кристаллического тиюфена при атмосферном давлении [64]. Стрелкой показано возможное необратимое превращение  $\Pi' \rightarrow \text{III}$ .

Ниже температуры 138.5 К происходит переход в фазу IV, которая является несоразмерной суперструктурой фазы III [60] [64]. Эта несоразмерность относительно ориентационного порядка, является результатом

прогрессирующего упорядочения молекул тиюфена в плоскости кольца; упорядочение с понижением температуры приводит к затормаживанию вращательного движения молекул [64]. При охлаждении ниже 112.35 К из фазы IV, в результате перехода первого рода, возникает фаза V, которая является моноклинной  $P2_1$  суперструктурой фазы III, с удвоенным решеточным параметром  $a$  и соответственно удвоенным числом молекул на элементарную ячейку  $Z=8$  [60]. В этой фазе отсутствуют переориентации молекул, но имеются большеугловые либрационные колебания [65]. При понижении температуры ниже  $\sim 42$  К возникает состояние ориентационного стекла  $V_g$  [64,66].

Что касается последовательности метастабильных фаз, то особый интерес вызывают фазы II, II<sub>1</sub> и II<sub>2</sub>, так как они являются очень редким примером ориентационно-несоразмерных структур. Их пространственная симметрия соответствует орторомбической структуре фазы I. При понижении температуры, в ходе фазовых преобразований и эволюции метастабильных фаз (II  $\rightarrow$  II<sub>1</sub>  $\rightarrow$  II<sub>2</sub>), орторомбическая решетка фазы I существует как каркас, в рамках которого возрастает структурная сложность этих состояний. Рассеяние нейтронов показывает, что средние геометрические характеристики элементарной ячейки сохраняются [61]. Как в последовательности стабильных фаз, так и в последовательности метастабильных фаз, обе фазы, участвующие в каждом переходе – из фазы IV  $\rightarrow$  III, II<sub>2</sub>  $\rightarrow$  II<sub>1</sub> и II  $\rightarrow$  I, являются очень близкими друг к другу с точки зрения структуры и динамического поведения молекул [61].

#### 1.4.5 Трет-бутиловый спирт

Трет-бутиловый спирт (химическая формула -  $C_4H_{10}O$ ) принадлежит к

ряду простых одноатомных спиртов. Третичная конфигурация является одной из четырех возможных изомерных конфигураций бутилового спирта: 1-бутанол, 2-бутанол, трет-бутанол и изо-бутанол (рисунок 1.10). Молекула является глобулярной, углеродный скелет ее – разветвленный, гидроксильная группа -ОН присоединена к центральному углероду, форма молекулы близка к сферической. Такая геометрия позволяет молекулам трет-бутанола легко образовывать кристаллическую структуру, и не дает возможности образовывать стекло.

Исследования сканирующим дифференциальным калориметром [75] свидетельствуют о наличии двух кристаллических фаз, которые могут быть последовательно получены путем охлаждения жидкого образца. Фаза IV получается путем охлаждения ниже температуры плавления, она имеет триклинную P1 симметрию с 6 молекулами на элементарную ячейку.

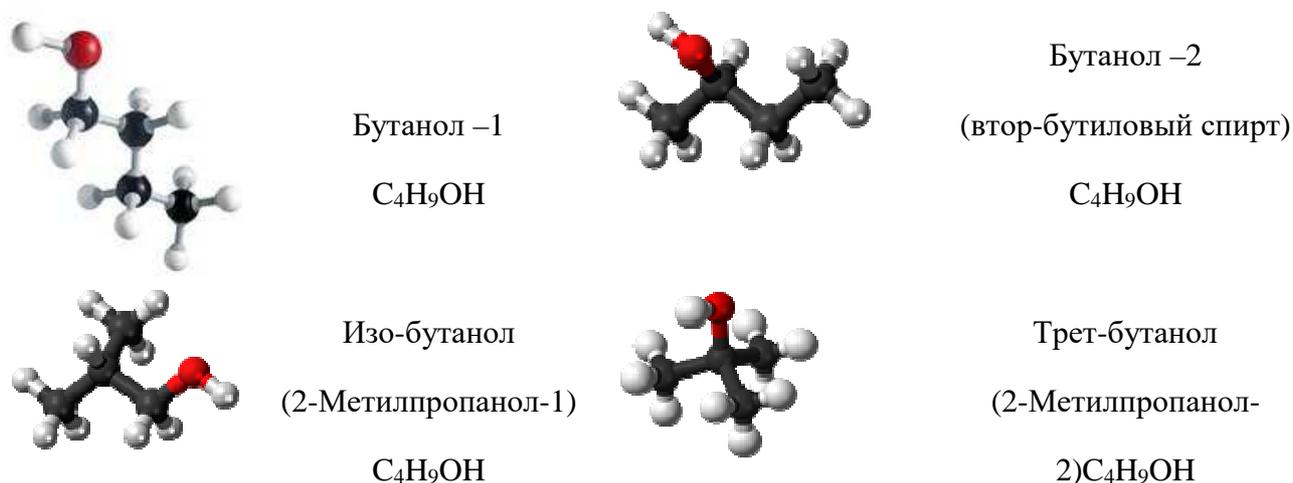


Рис 1.10 Молекулы изомеров бутилового спирта(черным цветом обозначены атомы углерода, белым – водорода, красным – кислорода) [67-74]

Дальнейшее ее охлаждение приводит к переходу в фазу II, структура которой значительно усложняется вследствие прогрессирующего упорядочения молекул. Рентгеновская дифракция свидетельствует о

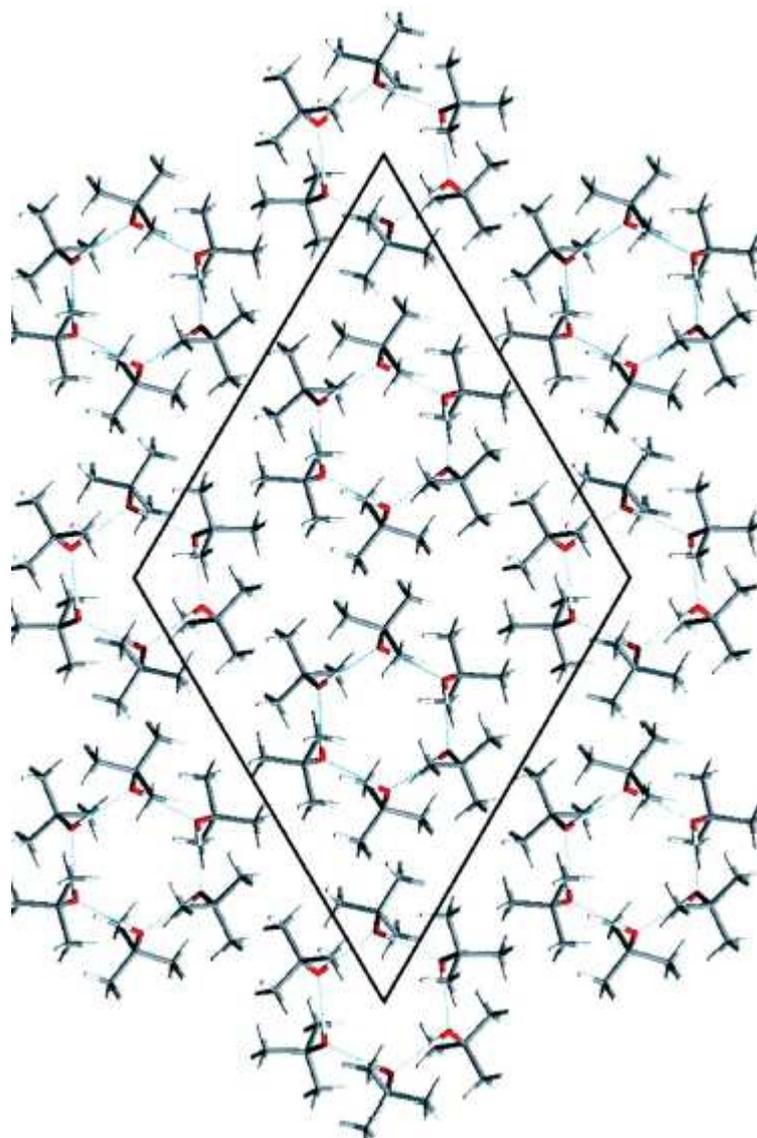


Рис 1.11 Структура тригональной фазы кристаллического трет-бутанола вид перпендикулярно кристаллографической оси  $c$ .

тригональной кристаллической структуре  $P\bar{3}$  с восемнадцатью молекулами на ячейку ( $Z = 18$ ), молекулы в кристалле образуют гексамеры, структура  $P\bar{3}$  характеризуется образованием водородсвязанных гексамеров (см. рисунок

1.11). Особенностью этой системы является большое число молекул на элементарную ячейку.

Изучение теплопроводности подобных кристаллов с большим числом молекул на элементарную ячейку позволит пролить свет на вопрос о влиянии оптических фононных ветвей на тепловые свойства кристаллических тел.

### **Выводы**

В разделе 1 описаны все основные механизмы теплопереноса в простых кристаллических одноатомных диэлектриках; кратко рассмотрена время - релаксационная модель Дебая – Пайерлса, которую используют для описания температурной зависимости теплопроводности кристаллических тел. Рассмотрена простая феноменологическая модель Кахилла-Поля, используемая для случая предельно сильного рассеяния фононов в сильно разупорядоченных диэлектрических молекулярных кристаллах и аморфных телах при высоких температурах. Все эти модели будут в дальнейшем использоваться для интерпретации полученных в работе экспериментальных данных.

Также приведен обзор некоторых литературных экспериментальных данных о переносе тепла в молекулярных кристаллах с ориентационным беспорядком. Рассмотрены некоторые молекулярные системы, образованные молекулами с глобулярной или циклической геометрией, обладающие различными видами ориентационного беспорядка: галогенометаны, где наблюдается статистический беспорядок только по положению атома Br; фреоны R-112 и R-113, где наблюдается беспорядок, возникающий в результате внутренних вращательных степени свободы молекулы; циклогексен, где можно наблюдать различные фазовые состояния с различной степенью упорядочения

молекул; и тиофен, демонстрирующий богатый полиморфизм, возникающий из-за геометрии его молекулы.

Ввиду отсутствия единой теории теплопереноса в разупорядоченных твердых телах, чрезвычайно актуальными является изучение температурного поведения теплопроводности в широкой области температур в молекулярных системах с определенным видом беспорядка молекул. Среди молекулярных твердых тел существует целый ряд веществ, которые могут образовывать специфическое состояние ориентационного стекла. Одновременно с этим, рассмотренные в данной диссертационной работе вещества обладают достаточно простой формой молекулы.

Таким образом, *целью данной работы* является экспериментальное установление температурных зависимостей теплопроводности молекулярных веществ со специфическим ориентационным беспорядком при низких температурах, что позволяет проводить корректное сравнение  $\kappa(T)$  с существующими феноменологическими моделями.

## РАЗДЕЛ 2

### ТЕХНИКА И МЕТОДИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

#### **2.1 Автоматизированная установка для измерения изобарной теплопроводности криокристаллов.**

Одним из наиболее широко используемых методов измерения коэффициента теплопроводности является плоский стационарный метод. [18, 76]. Этот метод предполагает, что изотермические поверхности температурного поля в образце представляют собой плоскости, располагающиеся поперек образца, в то время как поток тепла направлен вдоль оси образца. Градиент температуры измеряется в средней части образца, между двумя изотермическими плоскостями. Для получения точного значения коэффициента теплопроводности, необходимо устранить тепловой контакт между окружающей средой и образцом с термометрами.

Стационарные методы дают возможность снизить влияние теплового контактного сопротивления между образцом, нагревателем и термометрами, что позволяет наиболее точно измерить коэффициент теплопроводности. Эти методы предполагают создание в образце температурного поля, которое не зависит от времени. Это является недостатком по сравнению с другими методами, так как на установление стационарного теплового потока в образце уходит значительное время.

Если утечки тепла от образца и термометров и влияние теплового излучения не являются малыми, то измеряемый градиент температуры будет не соответствовать вводимой мощности нагревателя образца и может не быть

перпендикулярным площади сечения образца. Для исключения влияния внешних факторов необходимо помещать измеряемый образец в вакуумированный объем и защищать тепловыми экранами.

Усовершенствованный Б. Я. Городиловым [77] плоский стационарный метод, позволил уменьшить погрешность измерений за счет измерения разности температур в образце с тепловым потоком и без него с помощью только одного термометра. Новшество метода заключается в том, что в образце как с заданным тепловым потоком, так и без него, производится стабилизация температуры образца по нижнему термометру. Это позволяет измерять разность температур только в верхней изотермической плоскости, а температура нижней плоскости остается неизменной. Таким образом, можно исключить погрешность в градуировке термометров и повысить точность эксперимента.

Для измерения теплопроводности веществ, которые в зависимости от условий охлаждения могут образовывать различные твердотельные состояния, необходима установка, позволяющая загружать образцы в измерительную ячейку как при комнатной, так и при азотной температуре, и при этом дает возможность создавать условия как для экстремально быстрого, так и медленного, контролируемого охлаждения образца.

Множество интересных для изучения эффектов теплопроводности лежит именно в диапазоне температур от 1К до 200К. Для того, чтобы обеспечить возможность охлаждения до температур ниже 5 К применялся криостат с откачкой паров  $^4\text{He}$ . Установка состоит из съемной вставки, схематическое устройство которой изображено на рисунке 2.1, измерительного оборудования и низкотемпературного сосуда Дьюара, имеющего вакуумную, азотную и гелиевую рубашки. Подробное описание этой установки опубликовано в работе [78]. Для целей, поставленных в данной работе, установка была незначительно

технически модернизирована.

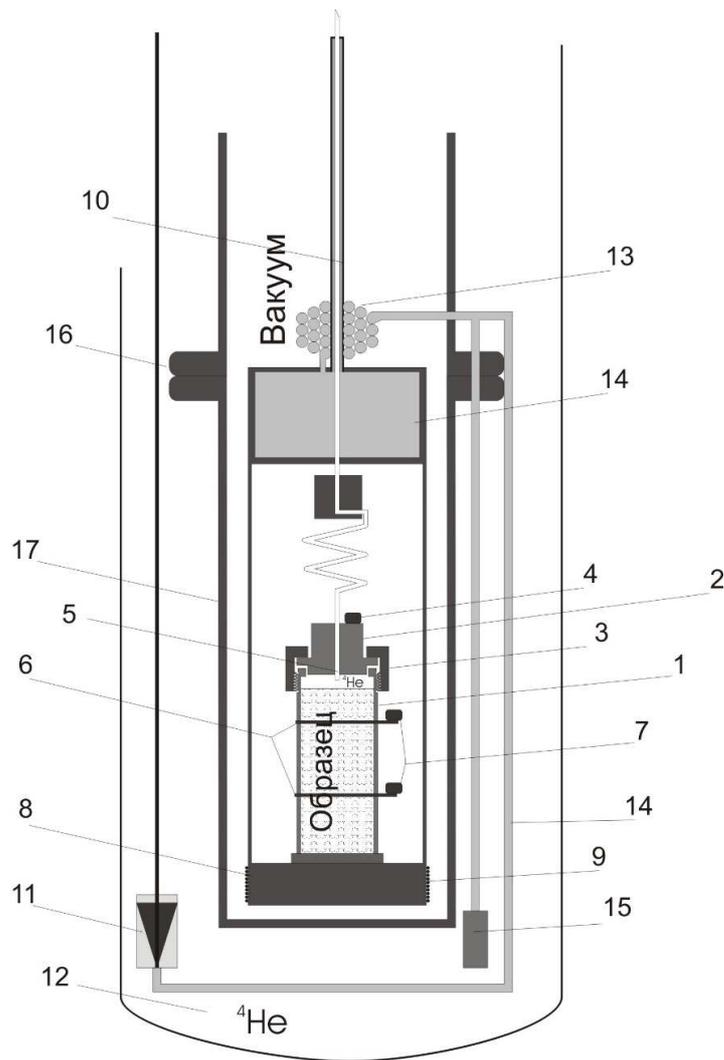


Рис 2.1 Схематическое изображение установки для измерения коэффициента теплопроводности образцов при низких температурах. Контейнер для образца – 1, крышка контейнера образца – 2, прижимная гайка – 3, нагреватель образца – 4, капилляр для напуска газообразного гелия – 5, медные проволоки, для улучшения теплового контакта термометров с образцом – 6, термометры – 7, теплосток – 8, нагреватель теплостока – 9, линия откачки паров криогенной жидкости – 10, низкотемпературный вентиль – 11, гелиевая ванная – 12, теплообменник – 13, гелиевый бачок – 14, дроссель – 15, фланец – 16, стакан – 17.

Контейнер для образца представляет собой трубку из нержавеющей стали (1) длиной 40 мм, с внутренним диаметром  $\phi 21,4$  мм и толщиной стенки 0,3 мм. Сверху контейнер закрывается медной крышкой (2), герметизируется с помощью индиевой прокладки и прижимной гайки (3). На крышке смонтирован нагреватель (4), который служит для создания стационарного теплового потока вдоль образца, а также присоединен капилляр (5) для напуска в измерительный контейнер теплообменного газа  $^4\text{He}$ , который нужен для уменьшения контактного сопротивления между образцом и контейнером, а также образцом и проволоками, которые прикреплены к термометрам. Через контейнер проходят две медные проволоки (6) диаметром  $\phi 1$  мм, они находятся на расстоянии 12,3 мм друг от друга. Каждая проволока находится в изотермической плоскости, проходящей поперек образца и расположенной перпендикулярно направлению теплового потока. К концам проволок, с внешней стороны контейнера крепятся термометры (7). Контейнер также имеет медное дно, которое крепится к теплостоку (8). Скорость охлаждения контейнера может регулироваться путем подачи разного тока на нагреватель, закрепленный на теплостоке (9), или скоростью прокачки криогенной жидкости вакуумным насосом через линию (10), регулируемую с помощью низкотемпературного вентиля (11). При прокачке, гелий из гелиевой ванны (12) проходит через теплообменник (13), затем попадает в гелиевый бачок (14). Теплосток (8) соединен с гелиевым бачком (7) двумя медными пластинами. Охлаждение теплостока обеспечивается при помощи подачи либо газообразного, либо жидкого гелия через теплообменник (13) в гелиевый бачок (14) из гелиевой ванны (12). Гелий из гелиевого бачка (14) откачивается через линию (10) вакуумным насосом. В области температур 5 - 300 К пары гелия из гелиевой ванны поступали в бачок по трубке капилляра (14)  $\phi 1$  мм. Поток паров гелия, поступающий в гелиевый бачок, регулируется

низкотемпературным вентилем (11). Для получения температур ниже 5 К, жидкий гелий поступает через дроссель (15), с фильтром на входе. Дроссель при комнатной температуре имеет сопротивление потоку воздуха  $1,2 \text{ см}^3/\text{мин}$  при перепаде давлений в 1 атм.

Для устранения теплового контакта с наружной гелиевой ванной, контейнер находится в вакуумной рубашке, в которой, во время измерений теплопроводности поддерживается давление на уровне  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  Па. Нижняя часть вакуумной рубашки (стакан) является съемной (17), чтобы упростить монтаж образца. Стакан герметично присоединяется к верхней части вакуумной рубашки посредством индиевого уплотнения на фланце (16).

В ходе эксперимента тепловой поток направлен от верхней части образца к нижней, что позволяет избежать появления конвективных потоков в образце, в случае, когда образец представлял из себя жидкость. Контейнер защищен от радиационных потерь медным тепловым экраном, прикрепленным к теплостоку (на рисунке не показан).

Для измерения температуры используется два термометра: верхний, основной термометр сопротивления Cernox SD фирмы Lake Shore Cryotronics, Inc. для измерения разности температуры, и нижний – стабилизационный термометр сопротивления ТСУ-2 (ВНИИФТРИ), для стабилизации и контроля заданной температуры образца. Электрический контакт термометров с вольтметром и источником питания осуществлен медными и манганиновыми проводами большой длины и малого сечения.

Термометры и нагреватель образца были подключены к измерительным приборам по четырехконтактной схеме используя длинные провода с малым сечением для уменьшения теплопритока. Для измерения напряжения использовался нановольтметр Keithley Instruments 2700. Нагреватели и

термометры запитывались через управляемый блок питания, который имеет 10 независимых цифро-аналоговых преобразователей. Блок питания и вольтметр были подключены к компьютеру через COM-порт, и управлялись при помощи программного обеспечения. На рисунке 2.2, изображена принципиальная электрическая схема установки.

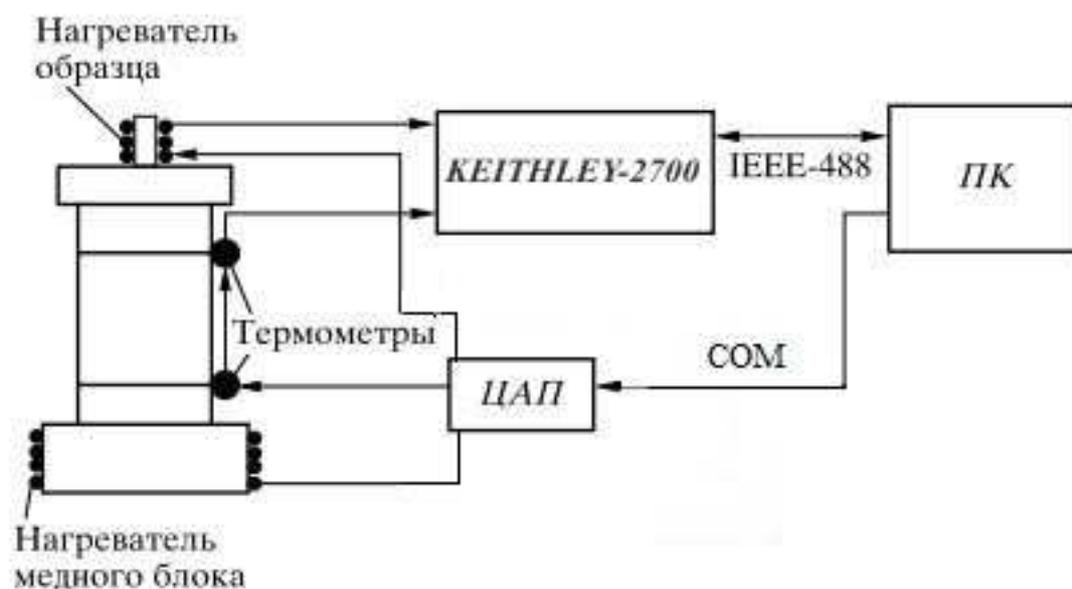


Рис. 2.2 Электрическая блок-схема установки для измерения теплопроводности.

Процессы выращивания образцов, получения их в различных полиморфных и полиаморфных состояниях, а также измерения теплопроводности были полностью автоматизированы и управлялись компьютерной программой. С помощью клавиатуры было возможно корректировать ее работу. Программа регистрирует температуру элементов измерительной ячейки, сохраняя полную тепловую историю исследуемого образца.

Измерения теплопроводности происходило в два этапа – без теплового потока по образцу (нагреватель образца выключен) и с тепловым потоком (нагреватель образца включен). Первый этап: вначале, когда нагреватель образца выключен, задается и стабилизируется температура нижнего термометра ( $T_H$ ), при этом постоянно отслеживаются и регистрируются температуры обоих термометров. Значения показания термометров определяется по 60 последним измеренным, также определяется отклонение от среднего значения. Как только отклонение этих величин становилось меньше заданных значений, фиксируется температура верхнего термометра ( $T_B$ ) при выключенном нагревателе образца. Второй этап: включается нагреватель образца, создавая тепловой поток, и после установления стационарного теплового потока, опять происходит измерение температуры верхнего термометра ( $T_B$ ). При этом температура нижнего термометра поддерживается на одном значении - как в случае отсутствия теплового потока по образцу, так и с тепловым потоком.

При известной вводимой электрической мощности нагревателя образца, выражение для величины теплопроводности будет рассчитываться по формуле:

$$\kappa = \frac{L}{S} \cdot \frac{P - \kappa_{tube} \Delta T}{\Delta T} \quad (2.1)$$

где  $P$  - мощность, выделяемая нагревателем образца;  $L$  - расстояние между верхним и нижним термометрами сопротивления;  $S$  - площадь сечения образца;  $\Delta T$  - изменение температуры верхнего термометра ( $T_B$ ), создаваемое вследствие теплового потока вдоль образца при одном и том же значении температуры нижнего термометра ( $T_H$ );  $\kappa_{tube}$  – тепловой поток по пустому измерительному контейнеру. При вычислении коэффициента теплопроводности образца для учета части теплового потока, идущего по стенке контейнера, предварительно

было проведено измерение теплопроводности пустого контейнера. Из общего теплового потока вычитался поток, идущий по стенке пустого измерительного контейнера.

Абсолютная погрешность в определении коэффициента теплопроводности была не выше 10% ниже 15 К, и не более 20% выше 15 К.

## **2.2 Методика получения стеклоподобных образцов молекулярных веществ**

Последние десятилетия в физике конденсированного состояния весьма актуально стоит вопрос существования фазового перехода первого рода между двумя разными аморфными состояниями этих веществ. Это явление было названо *полиаморфизмом* [79-81] аналогично термину полиморфизм, обозначающему существование различных упорядоченных структур у одного и того же вещества. Молекулярные системы часто проявляют наличие множества как упорядоченных так и разупорядоченных состояний, которые могут быть получены путем изменения условий в которые помещен образец. Одним из способов получения различных состояний является изменение температуры и скорости охлаждения вещества при давлении насыщенного пара. Например, зачастую наиболее разупорядоченное состояние структурного стекла может быть получено путем быстрого охлаждения жидкости ниже температуры стеклования, см. иллюстрацию на рис. 2.3. В переохлажденной жидкости отсутствует дальний трансляционный и ориентационный порядок молекул, но молекулы движутся. При резком понижении температуры движение молекул замораживается, образуя структурное стекло. При умеренных скоростях охлаждения, из переохлажденной жидкости может образоваться либо

полностью упорядоченная фаза, либо пластический кристалл, который также называют кристалл с динамическим ориентационным разупорядочением. В пластическом кристалле существует дальний трансляционный порядок в расположении молекул, но нет порядка ориентационного, молекулы могут проворачиваться. При дальнейшем охлаждении пластического кристалла, можно получить ориентационное стекло либо полностью упорядоченную фазу.

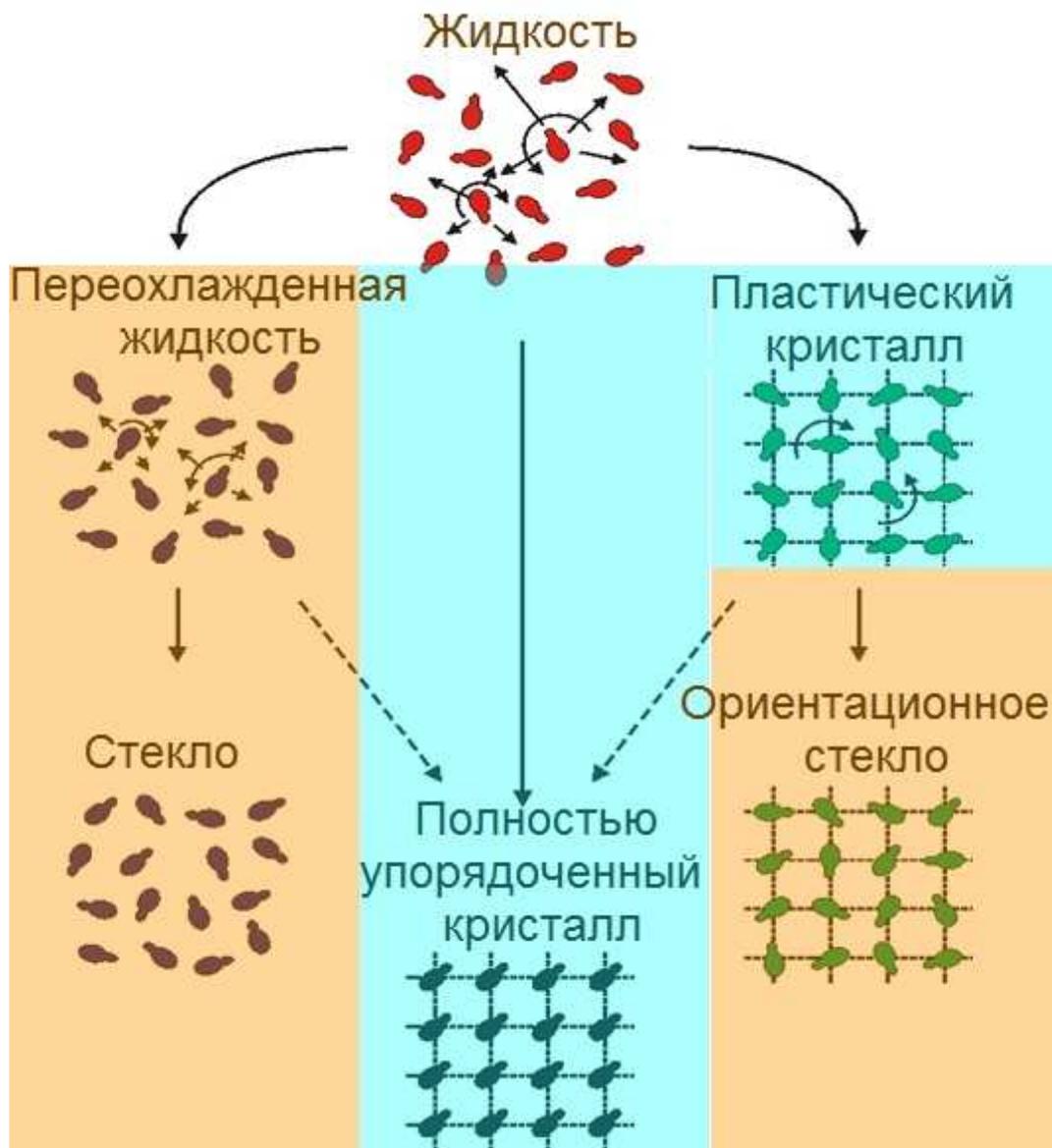


Рис. 2.3 *Различные состояния простой молекулярной системы.*

Полностью упорядоченный кристалл является термодинамически-стабильным состоянием, а состояния стекла, пластического кристалла и ориентационного стекла всегда являются метастабильными.

Все исследованные в данной работе системы при нормальных условиях существуют в виде жидкой фазы. Это делает возможным измерение теплопроводности и выращивание образца в одной и той же измерительной ячейке. В ходе приготовления образца, исследованные вещества заливались в измерительную ячейку при комнатной, или близкой к комнатной температурах, при обдуве измерительного контейнера с образцом газообразным гелием, с целью ограничить контакт с влагой, а также для того, чтобы уменьшить контактное сопротивление между образцом, контейнером и термометрами. Далее, измерительный контейнер герметизировался с помощью индиевой прокладки. Далее, образец охлаждался в соответствии с планом, предусматривающим приготовление образца и последующего измерения теплопроводности, который был свой для каждого исследованного вещества. При охлаждении проводился непрерывный контроль показаний термометров с целью контроля скорости охлаждения и отслеживания фазовых переходов.

Для исследования температурной зависимости теплопроводности хлоробромометанов  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CCl}_3\text{Br}$ , применялись образцы, произведенные компанией Across, имевшие чистоту выше 99%. Чистота  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  составляла 98% и вещество было произведено компанией Aldrich. В ходе эксперимента измерялась теплопроводность последовательности твердых разупорядоченных фаз в интервале от 2 К до 150 К. Образец охлаждали со скоростью 1 К/мин до азотной температуры, с целью получения моноклинной фазы ориентационного стекла. Далее проводились измерения значения коэффициента теплопроводности при понижении температуры вплоть до самых низких температур эксперимента, а затем при возрастании температуры.

Для проведения измерений температурной зависимости теплопроводности фреона R-113 использовалось вещество фирмы Aldrich, имевшее чистоту  $>99.7\%$ . Приготавливались разные образцы, путем варьирования скорости охлаждения, в частности, был применен метод быстрого охлаждения образца со скоростью 10 К/мин. Полученные зависимости коэффициента теплопроводности не показали особых различий для разных образцов. В данной работе представлены данные об образце, полученном путем охлаждения со скоростью 1 К/мин до температуры кипения жидкого азота. Измерения проводились в температурном интервале от 2 К до 125 К, при охлаждении образца от азотной температуры вниз до 2 К, и последующим нагревом от до верхних температур эксперимента.

Эксперименты по измерению температурной зависимости теплопроводности твердого циклогексена в различных твердых состояниях требовали тщательного контроля условий охлаждения и нагрева образца. В ходе измерений применялся циклогексен произведенный фирмой Sigma-Aldrich, его чистота была не хуже 99,0%. Для получения фазы IIIg, смешанного состояния, измерительную ячейку, загруженную образцом, помещали в криостат, и охлаждали до температуры 70 К со скоростью 7.8 К/ мин. Затем, проводились измерения теплопроводности в интервале температур 2-70 К сначала при охлаждении, а потом и при нагреве образца. Далее, с целью получения фазы II, образец отжигали при температуре 135 К. При отогреве из фазы IIIg наблюдалось некоторое выделение тепла, что может свидетельствовать о переходе из состояния IIIg в фазу III. После получения фазы II, было проведено измерение ее теплопроводности в интервале температур 2-110 К. Для получения состояния ориентационного стекла Ig, образец был расплавлен в состояние переохлажденной жидкости путем нагрева до 220 К. Затем, жидкий образец был охлажден с высокой скоростью 15.5

К/мин до температуры 60 К, после чего были проведены измерения теплопроводности в интервале температур от 2К и выше как при нагреве, так и при охлаждении образца.

Проведение измерений теплопроводности полиморфных состояний твердого тиофена так же требует четкого контроля температуры образца и времени отжига. Для эксперимента применялся тиофен фирмы Sigma - Aldrich, его чистота составляла выше 99%. Твердый тиофен может находиться в одной из двух последовательностей фаз, при этом метастабильная фаза может быть трансформирована в стабильную путем отжига. Было проведено пять серий экспериментов; каждый раз вначале образец был получен в метастабильной форме, после чего была измерена его температурная зависимость теплопроводности  $\kappa(T)$  при понижении температуры вплоть до самых низких температур эксперимента, а потом - при повышении температуры. Затем каждый образец был трансформирован в стабильную фазу III, путем отжига при температуре 170К в течении 10 часов. После отжига, проводились измерения последовательности стабильных фаз, вначале при понижении температуры, а затем, при ее повышении.

Чистота материала трет-бутанола  $C_4H_{10}O$ , составляла выше 99.5%, производитель SIGMA-ALDRICH. Жидкий образец был помещен в контейнер измерительной ячейки в потоке газа гелия  $He_4$ . Так как температура плавления составляет  $T_m = 298$  К, при комнатной температуре образце находится в твердом состоянии, поэтому, для загрузки в измерительный контейнер необходимо было предварительно нагреть образец до  $T \approx 30^\circ - 40^\circ$  С. Теплопроводность кристаллического трет-бутанола была измерена при равновесном давлении упругости пара при температурах от 4 К до 150 К. Поликристаллический образец был получен при медленном охлаждении жидкости. Образец был отожжен в течение длительного времени вблизи  $T_m$ .

Измерения проводились при постепенном уменьшении температуры. После достижения самой низкой температуры эксперимента (4 К) измерения были проведены при повышении температуры до 150 К.

### Выводы

Была разработана и отработана методика получения образцов в различных фазовых состояниях для ряда исследованных молекулярных веществ. Получение различных поликристаллических образцов молекулярных ориентационно разупорядоченных кристаллов и измерение их теплопроводности было проведено в установке для измерения изобарной теплопроводности порошковых образцов, благодаря незначительным модификациям и отработке методики исследования веществ, представляющих из себя жидкость при нормальных условиях. Были получены состояния поликристаллического трет-бутанола, кристаллов  $\text{CCl}_{4-n}\text{Br}_n$  ( $n=1,2$ ), ориентационного стекла фреона R-113, циклогексена в ориентационно-разупорядоченном, смешанном и кристаллическом состояниях, и тиофена в состояниях пластического кристалла, ориентационного стекла и ориентационно несоразмерном состояниях, после чего были проведены измерения теплопроводности в широкой области температур.

Таким образом, были решены технические и методические задачи, в результате решения которых стало возможным проведение исследований теплопроводности молекулярных веществ с различным типом молекулярного беспорядка. В последующих разделах диссертации представлены полученные результаты исследований.

## РАЗДЕЛ 3

### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СТЕКЛОПОДОБНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

#### 3.1 Ориентационное стекло в кристаллическом фреоне

При низких температурах все структурные стекла и аморфные тела проявляют удивительно схожее поведение физических свойств. [79, 80] При температурах ниже 2 К, величина коэффициента теплопроводности возрастает с ростом температуры по квадратичному закону  $\kappa \propto T^{2-\delta}$ , что отличается от предсказаний теории Дебая для идеальных кристаллов, которые предписывают кубическую зависимость. Другой отличительной особенностью «аморфного» поведения физических свойств твердых тел при низких температурах является присутствие аномальной особенности в спектре плотности состояний в области частот вблизи 1 ТГц. Эта особенность проявляется в значительном отклонении  $g(\omega)$  от предсказанной Дебаем зависимости  $g(\omega) \propto \omega^2$  и называется бозонный пик. Характерный для стекол избыток низкочастотных колебаний, вносит значительный вклад в низкотемпературные тепловые свойства, как, например пик на графике зависимости приведенной теплоемкости  $C_p/T^3$  от температуры, обычно наблюдаемый в области температур 3–10 К [81]. Присутствие дополнительных возбуждений вносит вклад и в температурную зависимость теплоемкости, усиливая рассеяние акустических фононов [80, 82, 83], что является причиной появления другой отличительной особенности стекол – плато температурной зависимости теплопроводности в этой же температурной

области [79, 81]. Многочисленные исследования показали схожесть физических свойств широкого ряда ориентационных стекол с физическими свойствами аморфных тел, [24, 82] но существует класс ориентационных стекол, который показывает поведение, отличное от поведения аморфных веществ. Такими веществами являются, например, фреоны: фреон R-112 и фреон R-113.

Фреоны R-112 и R-113 являются интересными веществами, проявляющими полиморфизм; водородные связи в них отсутствуют, они являются одними из самых хрупких веществ в высокотемпературной ориентационно разупорядоченной ОЦК фазе, в отличие от ряда исследованных спиртов. Состояние ориентационного стекла (OG) во фреоне R-112 можно получить при температурах ниже 90 К из ОЦК фазы. Была отмечена трудность получения этих фреонов в низкотемпературной полностью упорядоченной кристаллической фазе [7]. Фреон R-112 в состоянии OG демонстрирует нетипичное для аморфных тел поведение температурной зависимости теплопроводности [24]. В настоящем разделе исследования данного эффекта дополнены изучением температурной зависимости теплопроводности фреона R-113, который имеет схожий полиморфизм и структуру с фреоном R-112, результаты исследований теплопроводности опубликованы в [7].

Фреон R-113 ниже температуры плавления  $T_m = 238$  К образует ориентационно разупорядоченную кристаллическую фазу. Эта фаза может быть легко переохлаждена и легко переходит при дальнейшем охлаждении в ориентационное стекло при  $T_g \approx 70$  К.

Функция зависимости теплопроводности фреона R-113 от температуры  $\kappa(T)$  в пластических фазах и состояниях ориентационного стекла представлена на рисунке 3.1. Для сравнения здесь также приведены данные теплопроводности фреона R-112 [7]. Характер поведения кривой  $\kappa(T)$  фреона R-113 имеет плато, что является отличительной особенностью

низкотемпературного поведения аморфных веществ. При самых низких температурах зависимость теплопроводности фреона R-113 показывает увеличение величины коэффициента теплопроводности с возрастанием температуры. При температуре 4.5 К, достигается максимум теплопроводности, после которого коэффициент теплопроводности убывает при повышении

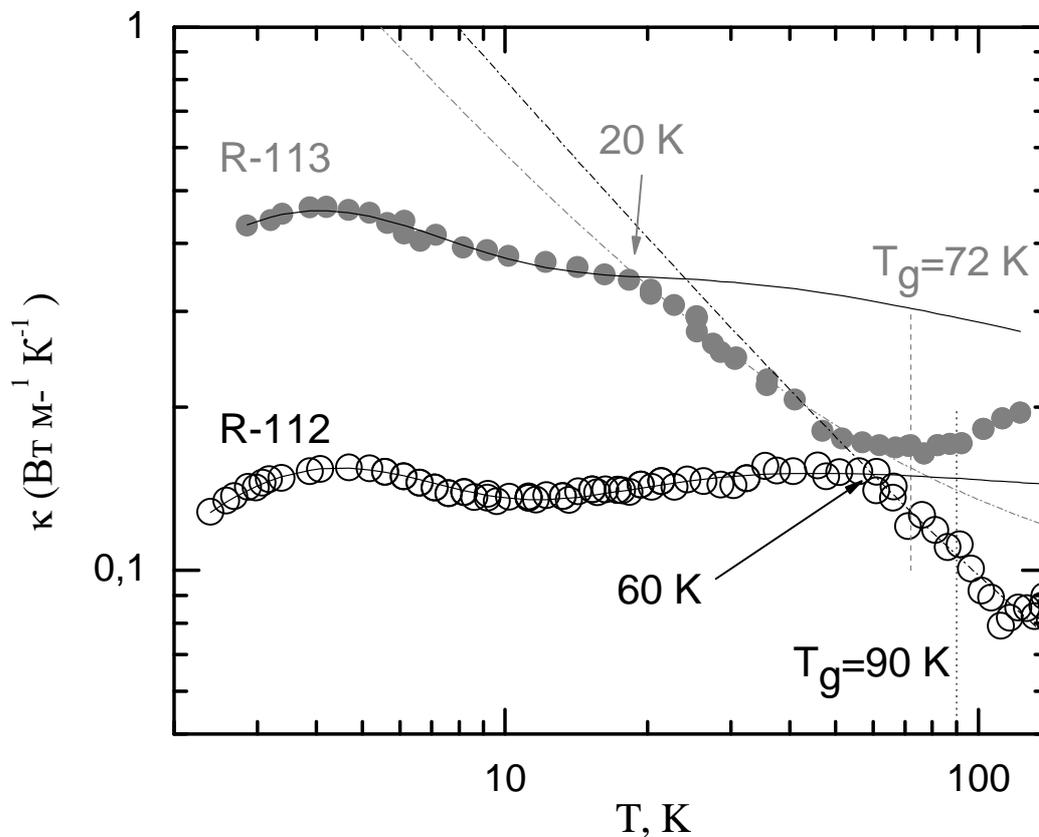


Рис. 3.1 График низкотемпературных зависимостей теплопроводности фреона R-113 (пустые кружки) исследованного в этой работе и фреона R-112 [24] (серые круги). Черными сплошными линиями обозначены расчеты согласно модели мягких потенциалов (ММП), о модели см. ниже по тексту. Штрихпунктирные линии – аппроксимация согласно выражению  $\kappa(T) = A/T + B$ . Вертикальными пунктирными линиями обозначены температуры стеклования. [54, 7]

температуры. Выше температуры 5 К и вплоть до особенности при температуре 20 К наблюдается плато. В диапазоне температур от 20 К до 72 К теплопроводность убывает с повышением температуры. При температуре 72 К температурная зависимость теплопроводности изменяет свой характер с убывающего на возрастающий.

В работе [24] было выявлено аномальное поведение температурной зависимости теплопроводности ориентационного стекла фреона R-112. На рисунке 3.1 можно видеть, что зависимости теплопроводности от температуры двух фреонов качественно имеют схожий характер и имеют одинаковый набор особенностей: при возрастании температуры от самых низких температурах эксперимента - рост, максимум теплопроводности вблизи 4.5 К, плато в области температур от 5 К и до 20 К на  $\kappa(T)$  фреона R-113 и в более интервале от 4.5 К и до 60 К на  $\kappa(T)$  фреона R-112, убывание величины коэффициента теплопроводности фреона и изменение характера на возрастающий, при переходе через температуру стеклования. Для фреона R-112 изгиб  $\kappa(T)$  наблюдается при 60 К, а убывание величины теплопроводности - при дальнейшем возрастании температуры примерно до 120 К, при этом при температуре стеклования – происходит незначительный скачек, после чего наблюдается рост теплопроводности с ростом температуры. На графике зависимости коэффициента теплопроводности от температуры фреона R-113 также наблюдается изгиб при несколько меньшей температуре - 20 К, после которой наблюдается убывание величины коэффициента теплопроводности с ростом температуры вплоть до температуры стеклования. Различия между  $\kappa(T)$  ориентационных стекол обоих веществ, заключается в том, что фреон R-112 имеет существенно меньшую величину значения коэффициента теплопроводности на всем исследованном интервале температур, а плато

теплопроводности наблюдается в более широком интервале температур (от 4.5 К до 60 К).

Модели, основывающиеся на фононной модели переноса тепла, предполагают, что коэффициент теплопроводности зависит от фононной теплоемкости  $C_{ph}$ , скорости звука  $v$  и длины свободного пробега фононов  $l$ , как [18]:

$$\kappa(T) = \frac{1}{3} C_{ph} v l \quad (3.1)$$

Особенности поведения стекол при температурах ниже 1 – 2 К хорошо описываются туннельной моделью, которая предполагает случайное распределение двухуровневых систем [81], возникающих в результате хаотического распределения атомов. Одной из самых популярных моделей, в рамках ангармонического подхода, для описания аморфоподобного поведения теплопроводности при низких температурах выше 1К является модель мягких потенциалов (ММП). [80, 82-84] Эта феноменологическая модель является развитием и обобщением туннельной модели. В ММП предполагается, что наравне с акустическими фононами, в аморфном теле существуют еще квазилокальные мягкие моды. Основным параметром ММП является параметр  $W$ , который определяет энергию кроссовера [82-84] между температурным диапазоном, где определяющим фактором рассеяния фононов являются ДУС, и диапазоном, где доминируют квазигармонические мягкие моды. Вторым важным параметром ММП является безразмерная константа – параметр  $\bar{C}$ . Параметр  $\bar{C}$  - это параметр силы связи, характеризующий связь между акустическими фононами и двухуровневыми системами, обобщенный по всем квазилокальным возбуждениям в рамках этой модели. При температурах ниже

1-2 К предсказания ММП совпадают с моделью ДУС и предусматривают линейную зависимость теплоемкости и квадратичную зависимость теплопроводности от температуры. В модели ММП теплоемкость при низких температурах можно представить в виде суммы трех членов [7]:

$$C_p = C_{TLS}T + C_D T^3 + C_{sm} T^5 \quad (3.2)$$

где первый член – теплоемкость, определяемая туннельными двухуровневыми состояниями (описывает поведение при  $T < 2$  К), второй член – дебаевский вклад и третий член – теплоемкость, определяемая мягкими модами.

Минимальная температура, при которой была измерена теплопроводность фреона R-113 составила 2 К, а теплоемкость - 1.7К, что затрудняет точное определение параметров ММП, так как экспериментальные данные лишь немного касаются региона, где действуют данные механизмы рассеяния. Экспериментальные данные теплопроводности и теплоемкости были проанализированы в рамках ММП, чтобы согласовать данные теплоемкости и данные теплопроводности в области низких температур.

Полученные параметры позволяют лучше понять взаимодействие фононов с мягкими модами в ориентационных стеклах.

При повышении температур выше  $W/2k_B$  [82-83], возникает существенный вклад в теплоемкость, вносимый мягкими коротковолновыми колебательными модами  $C_{sm} T^5$ , который добавляется к Дебаевскому вкладу  $C_D T^3$ .

В рамках модели мягких потенциалов, наличие плато на кривых зависимости коэффициента теплопроводности от температуры является следствием резонансного рассеяния акустических фононов на локализованных низкочастотных вибрациях: туннелированию на двух уровневых системах ( $\tau_{ts}^{-1}$ ), классической релаксации в двухъямных потенциалах, и релаксации при

взаимодействии с квазигармоническими осцилляторами ( $\tau_{lv}^{-1}$ ). Эти процессы могут быть учтены через суммарное время релаксации в выражении 1.7, которое приобретает вид [80, 82, 83]:

$$\tau_R^{-1}(\omega) = \tau_{is}^{-1} + \tau_{crp}^{-1} + \tau_{lv}^{-1} = \bar{C}\pi\omega \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) + \bar{C}\pi\omega\left(\frac{T}{W}\right)^{3/4} \ln^{-1/4}\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) + \frac{\bar{C}\pi\omega}{8}\left(\frac{\hbar\omega}{W}\right)^3, \quad 3.3$$

где параметр  $\bar{C}$ , отвечает за силу связывания мягких мод и фононов,  $W$  – характеристическая энергия,  $\tau_0$  частота попыток имеющая порядок  $10^{-13}$  с. Параметр  $W$  определяет энергию кроссовера между режимом, в котором доминирует рассеяние фононов на низкоэнергетических возбуждениях в возникающих в двухямных потенциалах  $\hbar\omega \ll W$  и рассеянию квазилокальными мягкими модами  $\hbar\omega \geq W$ .

Параметры  $\bar{C}$  и  $W$ , полученные путем анализа экспериментально измеренной зависимости теплопроводности от температуры фреона R-113, а также литературных данных фреона R-112 представлены в таблице 3.1 вместе с данными анализа теплоемкости, выполненного М. Рамосом [7]. Несмотря на сложности определения параметров  $\bar{C}$  и  $W$ , связанную с отсутствием экспериментальных данных при температурах ниже 2 К, стоит отметить, что величины параметров, полученные путем аппроксимации имеющихся данных зависимостей теплопроводности и теплоемкости от температуры, достаточно хорошо согласуются. Так же стоит отметить количественную близость величин параметра характеристической энергии  $W$  для обоих фреонов. Этот параметр характеризует энергию, при которой рассеяние фононов на ДУС сменяется рассеянием на квазилокальных низкочастотных модах, определяя температурный диапазон плато теплопроводности.

Величина параметра  $\bar{c}$  характеризует силу связывания локализованных низкочастотных колебательных мод и акустических фононов. Представленные в таблице 3.1 величины этих параметров говорят о том, что при температурах ниже плато, в ориентационном стекле фреона R-113, сила рассеяния фононов на низкоэнергетических колебаниях гораздо слабее, чем во фреоне R-112.

**Таблица 3.1.** *Параметры, полученные путем аппроксимации экспериментальных кривых зависимости теплопроводности и зависимости теплоемкости от температуры фреонов R-112 и R-113 в рамках ММП.*

*Величина  $C_D$  для фреона R-112 была определена по данным эласто-акустических экспериментов.*

Вещество	$W/k_B$ (К) (по данным теплоемкости)	$\bar{c} \cdot 10^4$	$C_{TLs}$ (мДж моль <sup>-1</sup> К <sup>-2</sup> )	$C_D$ (мДж моль <sup>-1</sup> К <sup>-2</sup> )	$C_{sm}$ (мДж моль <sup>-1</sup> К <sup>-2</sup> )
R-112	2.5	2.8	2.50	(4.43)	0.621
R-113	2.4	0.84	1.80	3.81	0.581

Сравнивая величины параметра  $\bar{c}$  для различных ориентационных стекол, таких как циклогексанол ( $4.6 \times 10^{-4}$ ), цианоциклогексан ( $4.8 \times 10^{-4}$ ), этанол ( $8.8 \times 10^{-4}$ ), а так же со структурными стеклами 2-пропанола ( $5.4 \times 10^{-4}$ ) и 1-пропанола ( $3.1 \times 10^{-4}$ ) видно, что фреон R-113 обладает наименьшей силой связывания фононов с низкоэнергетическими модами.

В связи с тем, что на кривых графиков зависимости теплопроводности от температуры фреонов R-112 и R-113 имеется излом при температурах 60К и 20К соответственно, для более точного описания экспериментальных кривых

теплопроводности при температурах выше  $kBT > W$ , в рамках ММП был учтен еще один механизм рассеяния фононов – рассеяние отдельными гармоническими осцилляторами, который был ранее предложен в [24]:

$$\tau_{osc}^{-1} = \frac{Y\omega^2 T^n}{\left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right]^2 + \chi \left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right]^4}, \quad (3.4)$$

где  $\omega_0$  – частота гармонического осциллятора,  $\chi$ ,  $Y$ ,  $n$  – подгоночные параметры. Точно так же была сделана обработка экспериментальных данных фреона R-113.

На рисунке 3.1 видно, что дополнительный механизм рассеяния, учтенный через суммарное время релаксации, позволяет достаточно точно описать поведение теплопроводности в интервале температур от самых низких и до конца плато теплопроводности (20 К для фреона R-113 и 60 К для R-112). В таблице 3.2 указаны параметры дополнительного вклада рассеяния на единичных осцилляциях.

Интересным наблюдением является факт, что величины коэффициентов  $\bar{C}$ ,  $F$  и  $\omega_0$  фреона R-112 значительно выше, чем для фреона R-113. Исследования колебательных спектров обоих веществ с помощью рассеяния нейтронов не показали значительной разницы, и находятся в полном согласии с калориметрией, также существенных различий не показали исследования дефектности образцов. Исходя из этого, данное наблюдение можно объяснить сильным связыванием внутримолекулярных возбуждений с полем акустических фононов. В результате наличия множества вращательных степеней свободы, происходит гибридизация акустических фононов с

вращательными возбуждениями, что вносит значительный вклад в тепловые свойства и спектр возбуждений подобных систем.

**Таблица 3.2** Подгоночные параметры резонансного рассеяния на единичных осцилляциях для ориентационных стекол фреонов R-112 и R-113, согласно формуле 3.2

Вещество	Энергия, $\hbar\omega_0/k_B$ (К)	$\chi$	F (с К <sup>-2</sup> )	n
Фреон R-112*	25	0.001	$5.5 \cdot 10^{-17}$	2
Фреон R- 113	15	0.001	$1.2 \cdot 10^{-17}$	2
*[24]				

При температурах выше наблюдаемых при температурах 60 К и 20 К (R-112 и R-113 соответственно) изломов на кривой температурной зависимости теплопроводности доминирующим является вклад ангармонических процессов фонон-фононного рассеяния, которые определяют поведение температурной зависимости теплопроводности полностью упорядоченных диэлектрических кристаллов выше максимума теплопроводности. Для расчета обратного времени релаксации в результате фонон-фононных процессов требуются знание значения параметра Грюнайзена, молярный объем кристалла, частота Дебая и модуль сдвига. К сожалению, для данных веществ недоступны значения параметра Грюнайзена и модуля сдвига. Обращая внимание на схожесть значений остальных параметров, представленных в таблице 3.1, можно сделать вывод, что недостающие параметры: параметр упругости и

ангармонический параметр представленных веществ должны сильно отличаться.

Рисунок 3.1 содержит кривые, построенные согласно ММП, которые хорошо описывают теплопроводность фреонов при низких температурах. При температурах выше  $k_B T > W$ , наблюдается расхождение между экспериментальными данными и предсказаниями ММП, что свидетельствует о дополнительном механизме переноса тепла. При дальнейшем повышении температуры резонансный механизм рассеяния фононов перестает быть доминирующим. В области температур близких к температуре стеклования, большое влияние вносит наличие ориентационного порядка. Известно, что тепловые свойства ориентационных стекол при высоких температурах, подобно упорядоченным кристаллам, испытывают большое влияние процессов фонон-фононного рассеяния. В этой области температур в теплопроводность ориентационных стекол большой вклад также вносят прыжковый и диффузный механизмы переноса тепла. Основываясь на этом, при высоких температурах теплопроводность фреонов R-112 и R-113 была описана исходя из предположения, что теплоперенос осуществляется акустическими фононами и диффузными колебательными модами, что позволяет провести анализ, пользуясь выражением

$$\kappa(T) = A/T + B. \quad (3.5)$$

Результаты подгонки параметров  $A$  и  $B$  представлены в таблице 3.3. На графике (рис. 3.1) можно увидеть, что данный подход хорошо описывает зависимости теплопроводности исследованных фреонов. Проявление зависимости  $T^{-1}$  является признаком того, что в данном температурном интервале доминирующими являются трехфононные процессы рассеяния.

Параметр  $A$  для фреона R-112 имеет несколько большую величину чем для фреона R-113, это свидетельствует о более слабом рассеянии фононов в результате фонон-фононного взаимодействия. Также стоит отметить, что величина коэффициента  $B$  (0.02 для фреона R-112 и 0.085 для фреона R-113) является нетипично малой для ориентационных стекол. [85-87]

**Таблица 3.3** Параметры аппроксимации экспериментальны данных теплопроводности фреонов R-112 R- 113 согласно выражению 3.5 при высоких температурах.

Вещество	Температурный интервал (К)	$A$ (Вт·м <sup>-1</sup> )	$B$ (Вт·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )
Фреон R-112	60–90	7.8	0.02
Фреон R-113	20–70	5.0	0.085

Еще одно отличие между зависимостями теплопроводности двух исследованных фреонов наблюдается в области температур стеклования. На зависимости  $\kappa(T)$  фреона R-113 имеется весьма заметная особенность вблизи температуры стеклования  $T_g=72$  К, которая проявляется как четко обозначенный минимум. На зависимости  $\kappa(T)$  фреона R-112, этой особенности не наблюдается. Подобные эффекты присутствуют на зависимостях  $\kappa(T)$  теплопроводности других ориентационных стекол, таких как циклогексанол и цианоциклогексан, см. рисунок 3.2.

Качественно наблюдаемый эффект возрастания величины коэффициента теплопроводности с ростом температуры можно объяснить освобождающимися в результате «размораживания» дополнительными степенями свободы, которые вносят свой вклад в теплопроводность.

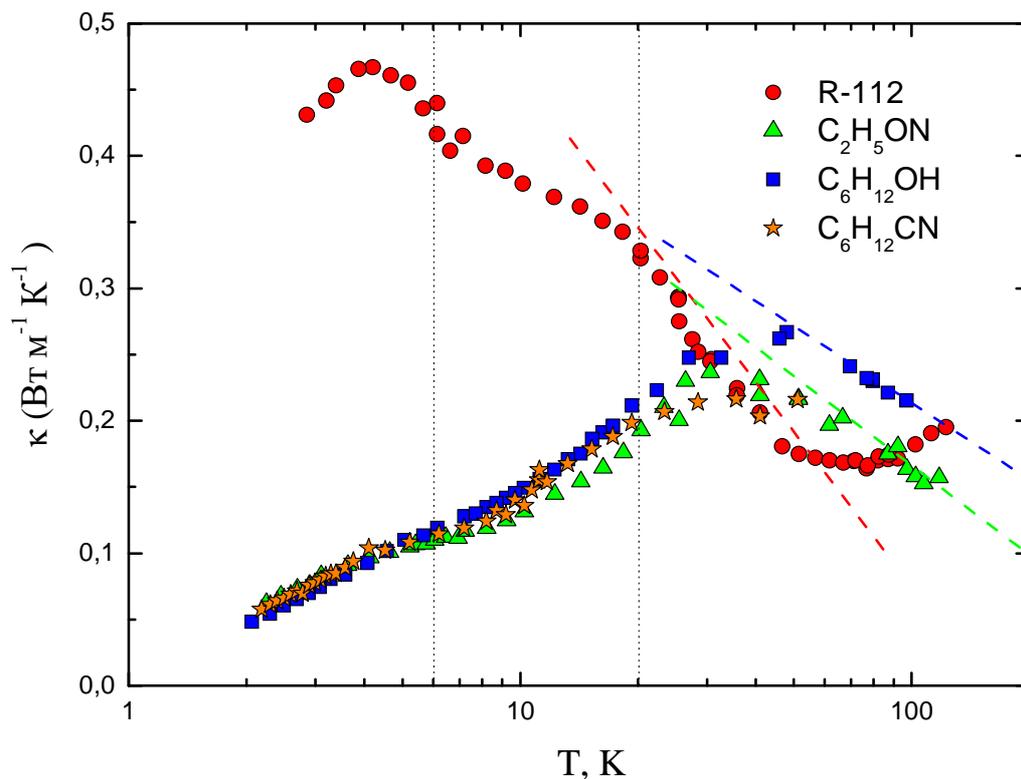


Рис. 3.2 График температурной зависимости теплопроводности фреона R-113 в сравнении с зависимостями  $\kappa(T)$  ориентационных стекол спиртов этанола и циклогексанола и цианоциклогексена. Цветные пунктирные штриховые линии - аппроксимация согласно выражению 3.5. Вертикальными пунктирными линиями обозначена область скрытого «плато» теплопроводности фреона R-113.

Таким образом, впервые измерена теплопроводность фреона R-113 в ориентационно разупорядоченной фазе и в фазе ориентационного стекла в широкой области температур. Обнаружены особенности на кривой зависимости  $\kappa(T)$  при температурах 20 и 72 К. Обнаруженные аномалии были объяснены присутствием вращательных и внутренних степеней свободы молекулы фреона: термоактивированными вращательными перескоками целой молекулы, которые замораживаются при температуре стеклования ( $T_g = 72 \text{ K}$ ), а в области низких

температур  $T = 20 \text{ K}$  – дополнительным резонансным рассеянием фононов на либрационных состояниях замороженных молекул в ориентационном стекле. Показано, что универсальная температурная зависимость теплопроводности полученная в рамках ММП, характерная для аморфных веществ, хорошо описывает поведение температурной зависимости теплопроводности двух фреонов в кристаллической фазе с замороженным ориентационным беспорядком.

### 3.2 Теплопроводность твердого циклогексена

Циклогексен является системой, образованной циклическими молекулами, которая отлично подходит для изучения влияния полиморфизма на тепловые свойства. В этой системе могут быть получены различные состояния, характеризующиеся разными видами ориентационного беспорядка молекул, причем, различные полиморфные состояния могут быть в зависимости от термодинамической истории образца. Твердый циклогексен может находиться в состоянии пластического кристалла (фаза I), ориентационного стекла (фаза Ig), динамически ориентационно разупорядоченного состояния с частичным упорядочением молекул (фаза III), ориентационного стекла с частичным молекулярным упорядочением (фаза IIIg), а также полностью упорядоченного кристалла (фаза II). Структура и получение всех фазы были описаны ранее в разделе 1.4.3. В разделе 2.2 указана чистота использованного для проведения экспериментов материала и методика приготовления образцов в различных фазах.

На рис. 3.3 представлены экспериментальные результаты температурной зависимости теплопроводности твердого циклогексена в зависимости от

температуры, полученные при равновесной упругости пара в различных фазовых состояниях: фазы Ig, I; фаза II; и фазы IIIg и III. Видно, что график зависимости теплопроводности от температуры всех трех фаз имеет одинаковый характер: при повышении температуры в области низких температур и стремиться к зависимости близкой к квадратичной,

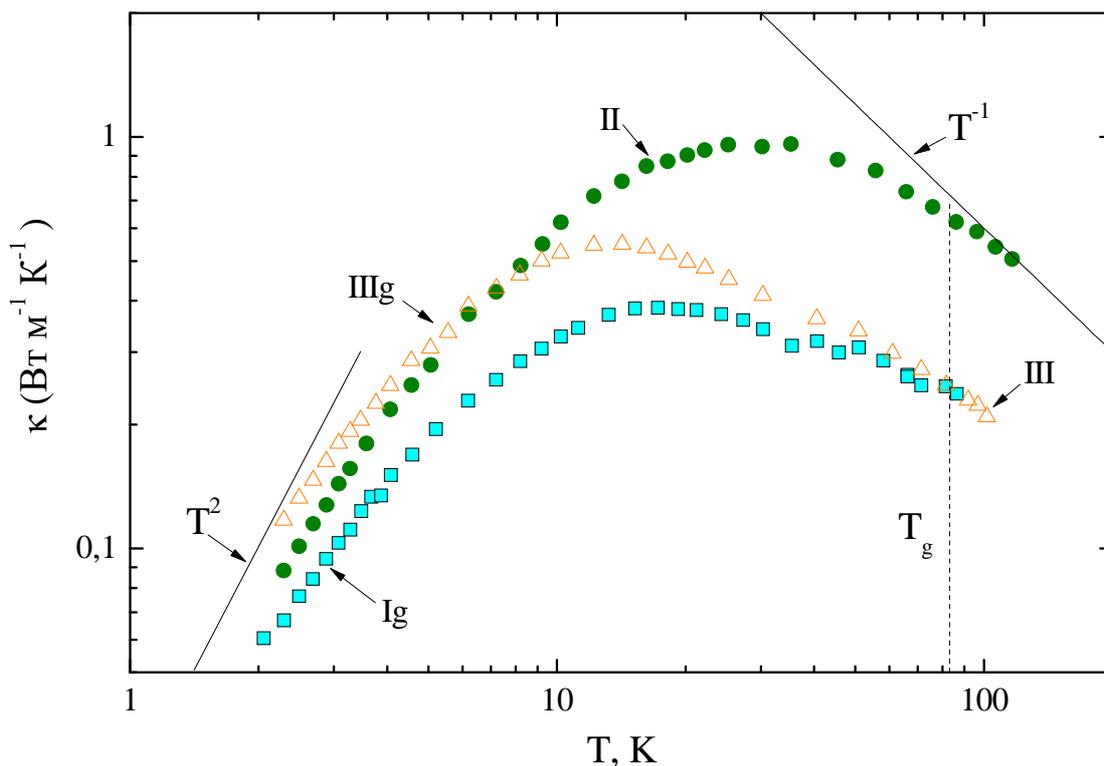


Рис.3.3 Экспериментальные данные температурных зависимостей теплопроводности твердого циклогексена в различных состояниях: I- Ig, II и III-IIIg.  $T_g = 81\text{K}$  и  $83\text{K}$  – это температуры стеклования фаз Ig и IIIg, соответственно, отображены вертикальными пунктирными линиями. Сплошные линии отображают зависимости  $\kappa(T) \propto T^2$  и  $\kappa(T) \propto T^{-1}$ .

затем проходит через максимум (для фазы  $I_g$  при температуре 15 К, для фазы II - 25 К, для фазы  $III_g$  - 13 К), и затем уменьшается по зависимости близкой к  $1/T$ . Такое поведение кривой теплопроводности является не типичным для ориентационных стекол и тот факт, что наличие ориентационного беспорядка влияет только на величину коэффициента теплопроводности и почти не влияет на ее характер является необычным и требует дополнительных исследований.

При температурах выше 10 К, в фазе II наблюдается заметно большая величина коэффициента теплопроводности, чем в состояниях, где наблюдается ориентационное разупорядочение молекул – фазах I и III. Ниже этой температуры теплопроводность фазы II имеет меньшую величину чем в фазе III и изменяется более круто, чем в фазах I и III. Это явление можно объяснить тем, что при температурах ниже 10 К преобладают процессы переноса тепла фононами с большой длиной свободного пробега, которые чувствительны к качеству полученного кристалла. Поскольку фаза II получалась методом отжига из фазы III, то полученный кристалл мог содержать большое количество различных дефектов кристаллической структуры, которые стали причиной сильного рассеяния фононов и уменьшения величины коэффициента теплопроводности в этой области температур.

Вблизи температуры стеклования 83 К теплопроводность фазы III имеет. При этой же температуре наблюдается скачок теплоемкости [59], что свидетельствует о переходе фазы III в состояние  $III_g$ . Подобный излом присутствует при отогреве фазы  $I_g$ , в области температур, где имеет место ряд фазовых переходов. Температура стеклования, полученная при исследованиях теплоемкости, не слишком точно совпадает с рядом особенностей, наблюдаемых на графике температурной зависимости теплопроводности, это объясняется тем, что эта величина зависит от целого ряда факторов, и может изменяться в зависимости от содержания примесей, скорости охлаждения и т.д.

В фазах I и III, при стекловании происходит «замораживание» вращательных степеней свободы молекул. Фаза Ig является ориентационным стеклом в классическом понимании этого термина, фаза IIIg является нестандартной системой, в которой половина молекул ориентационно упорядочена, а другая половина ориентационно разупорядочена с замороженными вращательными степенями свободы. Такая особенность ориентационного упорядочения молекул является причиной большей величины коэффициента теплопроводности фазы IIIg по сравнению с фазой Ig вплоть до температур стеклования. Изменение характера поведения вблизи температур стеклования, наблюдаемое при отогреве в обеих фазах, является доказательством того, что измеренные зависимости теплопроводности действительно соответствуют данным состояниям.

Ориентационно разупорядоченная фаза Ig имеет много общего с состоянием ориентационного стекла в этаноле и дейтерозетаноле. С этой точки зрения, по аналогии с другими ориентационными стеклами, на температурной зависимости теплопроводности ориентационного стекла циклогексена должны наблюдаться типичные для аморфных веществ аномалии. Но представленные экспериментальные результаты идут в разрез с этим предположением. В работе [24] на примере этанола и циклогексанола было показано, что не важно является ли углеродный каркас молекулы циклическим или нет, теплопроводность спиртов в состоянии ориентационного стекла проявляет аморфоподобное поведение. На фоне этого утверждения экспериментальные данные температурной зависимости теплопроводности ориентационного стекла циклогексена выглядят неожиданно. Подробнее вопрос влияния геометрии молекулы и структуры на тепловые свойства будет обсуждаться в следующем разделе.

Высокая степень ориентационного разупорядочения ориентационных стекол циклогексена, хоть и не приводит к изменению кривой зависимости теплопроводности от температуры к чисто аморфоподобному виду, но все же приводит к появлению дополнительных энергетических возбуждений, которые вносят вклад в теплопроводность.

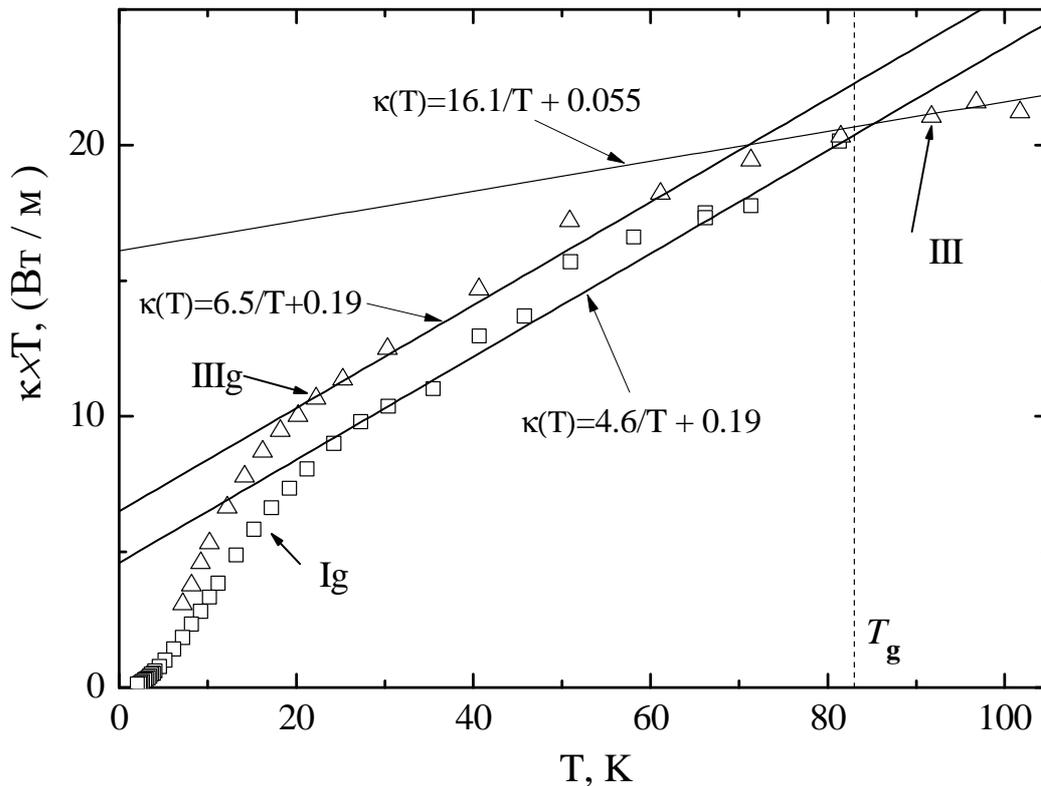


Рис. 3.4 Температурная зависимость теплопроводности твердого циклогексена в фазах  $Ig$ ,  $I$  и  $IIIg$ ,  $III$  представленная в координатах  $\kappa(T) \times T$ . Сплошные линии – аппроксимация согласно выражению  $\kappa(T) = A/T + B$ , полученные коэффициенты  $A$  и  $B$  представлены в Таблице 3.4.

В ряде работ показано, что теплопроводность сильно разупорядоченных диэлектрических кристаллов может быть представлена в виде суммы двух вкладов, где первый вклад является вкладом от распространяющихся фононов со средней длиной свободного пробега большей, чем половина длины волны фонона, а второй – является вкладом коротковолновых локализованных или “диффузных” колебательных мод. [25-27]

При температурах выше 40 К теплопроводность циклогексена может быть хорошо описана линейным выражением  $\kappa(T) = A/T + B$ . Первый член  $A/T$  соотносится с процессами фонон – фононного рассеяния, так как они, согласно модели Дебая также приводят к убыванию величины коэффициента теплопроводности обратно пропорционально температуре. Второй член  $B$  - характеризует добавочный «диффузный» механизм, действующий в высокотемпературной области. Аппроксимация экспериментальных зависимостей теплопроводности всех трех фазовых состояний циклогексена в рамках выражения 3.1 проводилась в приведенных координатах  $\kappa \times T(T)$  и результаты представлены на рисунке 3.4. Полученные коэффициенты  $A$  и  $B$  приведены в таблице 3.4.

Из данных, представленных в таблице можно видеть, что параметр  $A$ , отражающий перенос тепла фононами, наибольший в упорядоченном состоянии, в то время как параметр  $B$  слабо зависит от структуры.

В общем случае теплопроводность диэлектрических кристаллов, как ориентационно упорядоченных, так и разупорядоченных, может быть представлена как сумма двух составляющих – фононной и диффузной и может быть описана выражением:  $\kappa(T) = \kappa_1(T) + \kappa_2(T)$ .

**Таблица 3.4** Коэффициенты  $A$  и  $B$ , полученные путем аппроксимации экспериментальных данных температурной зависимости теплопроводности твердого циклогексена в трех состояниях, а так же количество атомов элементарной ячейке  $Z$  и структура соответствующих фаз.

Фаза	Ig	II	IIIg	III
A, Вт/м	4.5	34	6.6	16.1
B, Вт/(м К)	0.2	0.22	0.19	0.05
Z	8	2	8	8
Структура	Кубическая $Pa3$	Триклинная $P1$	Моноклинная $P2_1/c$	Моноклинная $P2_1/c$

Для анализа полученных данных сначала вычислялась составляющая  $\kappa_2(T)$ , она рассчитывалась согласно модели Кахилла - Поля для всего температурного интервала так, чтобы при высоких температурах значение  $\kappa_2$  совпадало с коэффициентом  $B$  в выражении 3.5.

Составляющая  $\kappa_2(T)$  при низких температурах не дает заметного вклада в теплопроводность, но с увеличением температуры вклад  $\kappa_2(T)$  нарастает и при высоких температурах становится определяющим. При вычислении составляющей  $\kappa_2(T)$  были использованы значения  $\nu$  и  $\Theta$ , указанные в таблице 3.5. Значения плотности образцов брались из работы [9], скорость звука была измерена в ФТИНТ НАНУ Г.А. Звягиной и К.Р. Жековым. Фононный вклад  $\kappa_1$  определялся как разность между экспериментальными значениями теплопроводности и составляющей  $\kappa_2(T)$ .

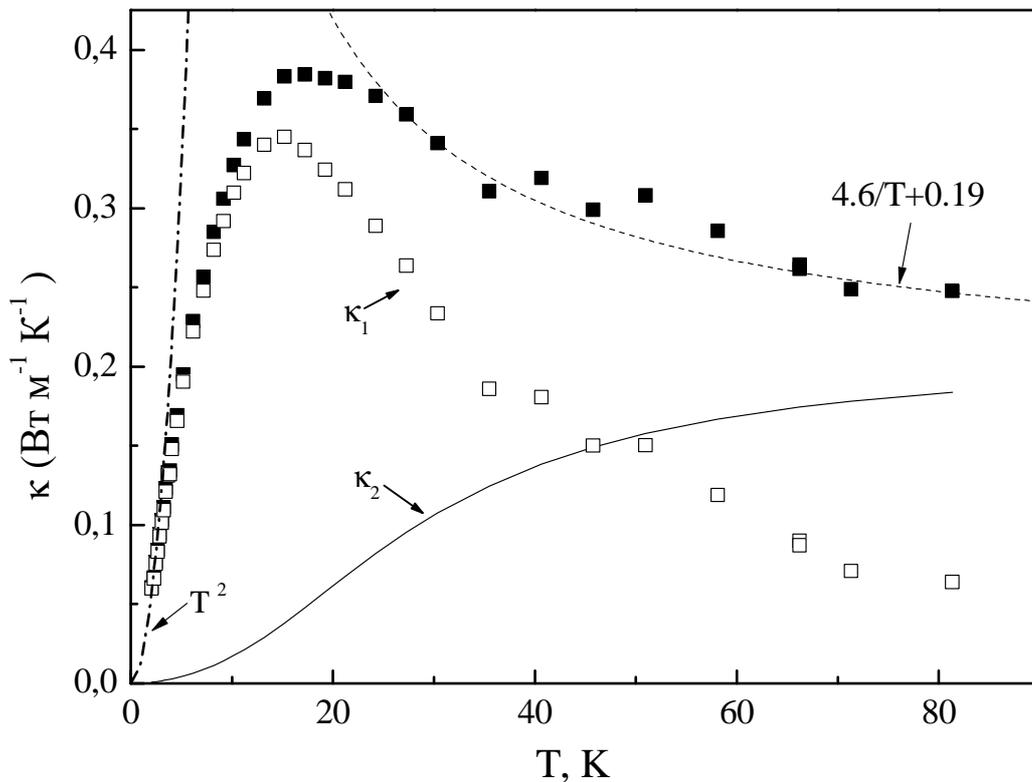


Рис. 3.5 Вклад фононов и «диффузных» мод в теплопроводность фазы I (ориентационного стекла) циклогексена. Обозначения: ■ – эксперимент, □ – вклад  $\kappa_b$ , сплошная линия – вклад  $\kappa_2(T)$ . Прерывистой линией указана зависимость  $\kappa(T) = A/T + B$ . Штрих-пунктирная линия – зависимость  $\kappa(T) \sim T^2$ .

На рисунке 3.5 представлена экспериментально полученная зависимость теплопроводности от температуры, рассчитанный вклад диффузных мод и полученная путем вычитания диффузного вклада из экспериментально полученных данных, фононная составляющая – изолированный вклад фононных мод  $\kappa_1(T)$ . Видно, что при низких температурах фононная составляющая  $\kappa_1(T)$  изменяется как  $T^2$ . С повышением температуры,

зависимость теплопроводности проходит через максимум и затем уменьшается, следуя зависимости  $1/T$  при высоких температурах. Для анализа изолированного фононного вклада, компонента  $\kappa_1(T)$ , полученная путем вычитания, сопоставлялась с кривой, рассчитанной на основании время-релаксационной модели Дебая – Пайерлса. Учет резистивных процессов осуществлялся путем подбора коэффициентов в соответствующих выражениях времен релаксации для резистивных фонон-фононных U - процессов рассеяния  $\tau_U^{-1}$ , рассеяния фононов дислокациями  $\tau_d^{-1}$  и рассеяния фононов точечными дефектами  $\tau_p^{-1}$ :

$$\tau_U^{-1}(\omega, T) = B_U \omega^2 T e^{\frac{-E_U}{T}} \quad (3.6)$$

$$\tau_d^{-1}(\omega, T) = D_d \omega \quad (3.7)$$

$$\tau_p^{-1}(\omega, T) = D_p \omega^4, \quad (3.8)$$

где  $B_U$  - частотный коэффициент рассеяния U - процессами,  $E_U$  - энергия активации U - процессов,  $D_d$  - коэффициент фононного рассеяния на дислокациях,  $D_p$  - коэффициент фононного рассеяния на точечных дефектах.

Данный подход позволяет хорошо описать экспериментальные результаты на всем исследованном интервале температур. Параметры, найденные путем подгонки, представлены в таблице 3.6 вместе с литературными данными скорости звука –  $\nu$ , плотности –  $\rho$  и температуры Дебая –  $\Theta$ .

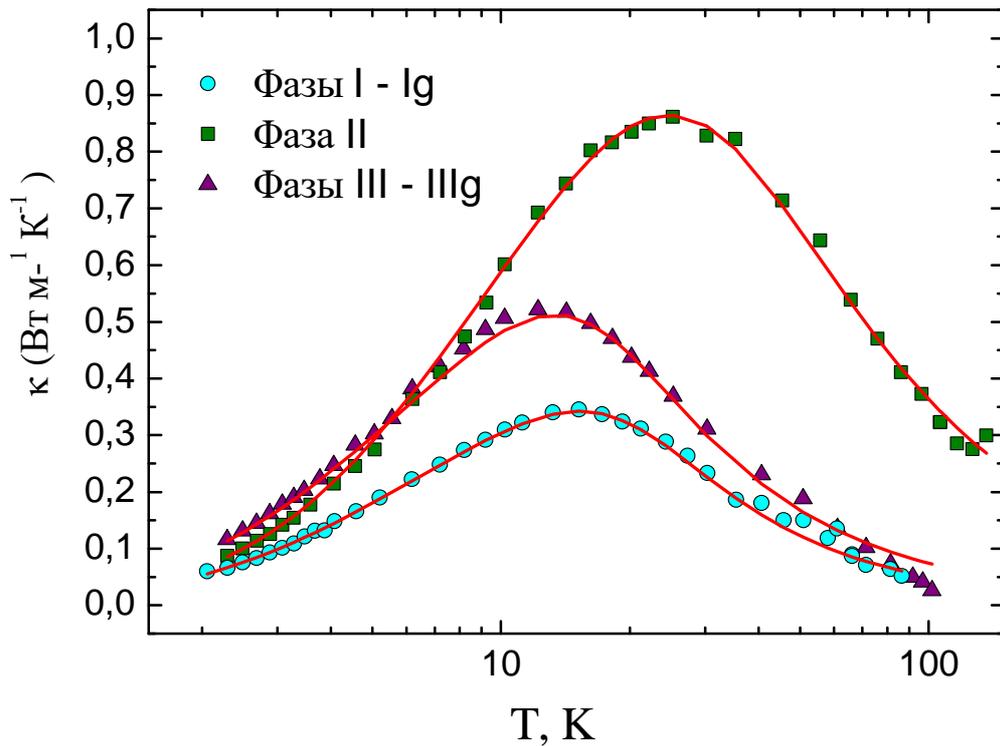


Рис. 3.6 Графики фоновых составляющих температурной зависимости теплопроводности трех фаз твердого циклогексена: фазы I-Ig, III- IIIg и фазы II. Линии – аппроксимация экспериментальных результатов время-релаксационной моделью Дебая-Пайерлса.

В области температур ниже максимума теплопроводности в полностью упорядоченной фазе II наблюдается более сильное рассеяние фононов, чем в ориентационном стекле с частичным упорядочением молекул (IIIg). Коэффициент  $D_d$ , характеризующий рассеяние фононов на дислокациях, значительно выше для кристалла. Причиной этого является сравнительно короткое время отжига при получении фазы II из фазы III, которое привело к появлению значительного числа дислокаций.

**Таблица 3.5** *Параметры полученные путем аппроксимации*

*экспериментальных данных согласно выражениям 3.6, 3.7.  $B_u$  - частотный коэффициент рассеяния фононов  $U$  - процессами,  $E_U$  - энергия активации  $U$  - процессов,  $D_d$  - коэффициент рассеяния фононов на дислокациях,  $D_p$  – коэффициент рассеяния фононов на точечных дефектах,  $v$  – скорость звука,  $\rho$  - плотность,  $\Theta$  - дебаевская температура.*

<b>Фаза:</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
$B_u, 10^{-16}\text{s/K}$	1.46	1.58	9.35
$E_u, \text{K}$	254	275	211
$D_d, 10^{-3}$	3.44	2.9	1.9
$D_p, 10^{-40}\text{s}^3$	5.12	1.33	3.42
$v, \text{m/c}$	1600	1660	1640
$\rho, \text{kg/m}^2$	1120	1214	1185
$\Theta, \text{K}$	96,2	102,5	100,5

Отжиг проводился в течении 10 часов, что являлось достаточным временем для фазового перехода в кристаллическое состояние, но недостаточным для формирования высококачественного кристалла. Как известно, дислокации являются очень эффективным фактором рассеяния низкочастотных фононных мод, преобладающих в этом интервале температур. Дополнительным аргументом в пользу высокой дефектности образца фазы II является достаточно высокая температура максимума теплопроводности в фазе II - 25К.

Достаточно необычным экспериментальным результатом является колоколообразная форма температурной зависимости теплопроводности ориентационного стекла и состояния с частичным упорядочением молекул циклогексена (фазы IIIg). Использувавшийся для описания поведения

кристаллического образца подход, позволяет также хорошо описать полученные результаты и выявить сильное влияние диффузного теплопереноса в ориентационном стекле циклогексена при температурах около максимума теплопроводности.

Таким образом, впервые измерена теплопроводность твердого циклогексена при давлении насыщенного пара от 2 К до 110 К в различных кристаллических состояниях: в ориентационном стекле, состоянии с частичным упорядочением молекул и в полностью упорядоченной фазе. Зависимости теплопроводности от температуры для всех фаз показывают кристаллоподобное поведение с ярко выраженным максимумом теплопроводности. Во всех фазах при низких температурах ( $T < 8$  К) теплопроводность стремится к квадратичной зависимости:  $\kappa(T) \sim T^2$ ; при температурах выше 40 К теплопроводность может быть хорошо описана выражением  $\kappa(T) = A/T + B$ .

### **3.3 Теплопроводность кристаллического тиофена в различных полиаморфных ориентационных состояниях**

Тиофен принадлежит к ряду необычных систем, имеющих пятигональную геометрию молекулы, которая не позволяет образовать полностью упорядоченный кристалл. К таким веществам, помимо тиофена относятся фуллерены, молекула которых представляет собой шар, состоящий из пяти и шестигональных полигонов. В подобных веществах в твердом состоянии соседние молекулы не могут образовать стабильную структуру, так как каждая из молекул имеет несколько энергетически эквивалентных

ориентаций и при определенных условиях совершает переориентации из-за низких барьеров между эквивалентными положениями. Тиофен при низких температурах может быть получен в очень редком состоянии несоразмерного ориентационного стекла, что является новым и малоизученным видом разупорядоченных материалов. В работе, [89] посвященной исследованию низкотемпературной калориметрии  $\text{TrV}_4$ , несоразмерные системы, рассматривались как модель для исследования тепловых свойств веществ, которые имеют трансляционную симметрию, но проявляют аморфные тепловые свойства. В этих исследованиях было показано, что обладая дальним ориентационным порядком,  $\text{TrV}_4$  проявляет низкотемпературные аномалии, характерные для аморфных систем обладающих сильным ангармонизмом. Среди широкого ряда аморфных твердых тел наблюдается и противоположный случай – системы, в которых отсутствует дальний порядок, но наблюдается ослабление аморфоподобного поведения. Одна из таких систем была исследована в работе посвященной низкотемпературной калориметрии стекол индометацина [90], полученных путем конденсации пара на холодную подложку. В данной работе авторами был обнаружен эффект уменьшения величины калориметрического бозонного пика в ультра-стабильных стеклах индометацина, полученных при соблюдении определенных условий приготовления образца и имеющих особенности взаимного расположения молекул.

Исследованная в данной диссертационной работе зависимость теплопроводности от температуры твердого тиофена в последовательности несоразмерных метастабильных фаз  $\Pi_{2g}$ ,  $\Pi_2$ ,  $\Pi_1$ ,  $\Pi$  в области температур от 2 К до 170 К, представлена на рисунке рис. 3.7.

На представленных графиках, на себя обращает внимание то, что в состоянии несоразмерного ориентационного стекла  $\Pi_{2g}$  зависимость

теплопроводности от температуры имеет вид колокола с хорошо очерченным максимумом, как в случае ориентационно-упорядоченных молекулярных кристаллов. Такое поведение зависимости теплопроводности от температуры не является характерным для стекол, поскольку в стеклах в области

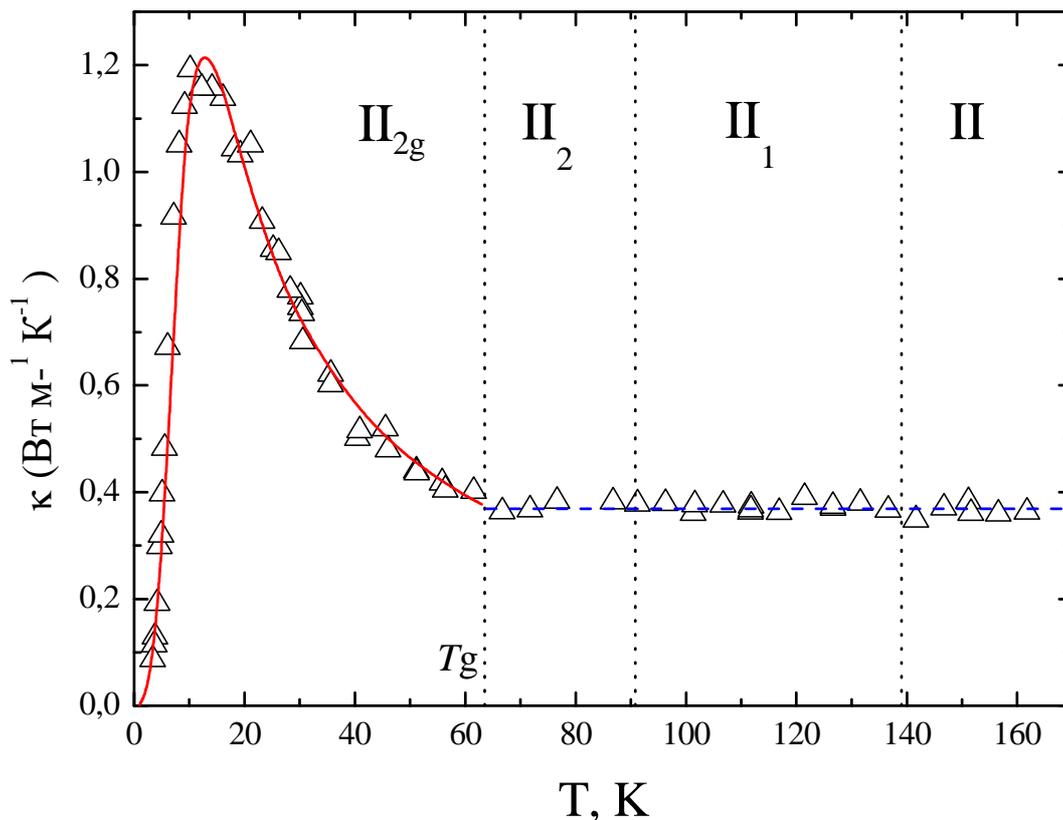


Рис. 3.7 Температурная зависимость теплопроводности  $\kappa(T)$  тиюфена в последовательности метастабильных несоизмерных фазовых состояний  $\Pi_{2g}$ ,  $\Pi_2$ ,  $\Pi_1$ ,  $\Pi$ . Символы – экспериментальные данные. Пунктирные линии обозначают температуры фазовых переходов,  $T_g$  – температура стеклования. Сплошная линия – зависимость  $\kappa^{-1}(T) = \kappa_b^{-1}(T) + \kappa_{ph}^{-1}(T)$ , где  $\kappa_b(T) = 0.0025T^3 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ , а  $\kappa_{ph}(T) = 20/T + 0.06 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ . Штриховая линия –  $\kappa = 0.373 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ .

температур вблизи 5 – 10 К в теплопроводности наблюдается плато и последующий монотонный рост с возрастанием температуры. В тиофене в несоразмерном состоянии  $\Pi_{2g}$  при низких температурах, с повышением температуры, наблюдается рост  $\kappa_b(T) = 0.0025 T^3 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ . Согласно время-релаксационной модели, описанной ранее, кубический вклад в теплопроводность при низких температурах соответствует рассеянию фононов исключительно на границах кристалла. В данном эксперименте, это наблюдение может соответствовать рассеянию фононов межзеренными границами. Фононный максимум наблюдается при  $T_{\text{max}} \approx 10 \text{ К}$ . Величина теплопроводности в максимуме составляет  $\kappa_{\text{max}} = 1.2 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ . С повышением температуры  $T > 20 \text{ К}$ , убывание теплопроводности с повышением температуры может быть описано выражением  $\kappa_{\text{ph}}(T) = 20/T + 0.06 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ . Вклад приводящий к убыванию по закону  $1/T$  соответствует резистивным процессам фонон - фононного рассеяния, которые являются характерными для полностью упорядоченных кристаллов в области температур выше  $T_{\text{max}}$ . При этом для молекулярных кристаллов характерно наличие дополнительного вклада в теплопроводность, не зависящего от температуры.

Таким образом, экспериментальные данные в состоянии  $\Pi_{2g}$  хорошо описываются исходя из предположения, что суммарное теплосоппротивление состоит из двух слагаемых:

$$\kappa^{-1}(T) = \kappa_b^{-1}(T) + \kappa_{\text{ph}}^{-1}(T), \quad 3.9$$

что соответствует аддитивному вкладу от двух основных механизмов теплосоппротивления – низкотемпературному граничному и высокотемпературному фононному. Эта зависимость представлена на рис. 3.7 сплошной линией.

При температуре 63 К, наблюдается излом кривой зависимости теплопроводности. Очевидно, эта температура соответствует температуре стеклования, то есть замораживанию активного ориентационного движения молекул. Небольшое отклонение температуры стеклования полученной в данном эксперимента от литературных данных, объясняется тем, что эта величина, как известно, может менять свое значение в зависимости от чистоты образца, скорости охлаждения и многих других параметров. На рис. 3.7 видно, что при переходе в фазы, где динамика молекул соответствует активному ориентационному движению молекул в плоскости кольца, во всех метастабильных несоразмерных фазах  $\Pi_2$ ,  $\Pi_1$  и  $\Pi$  теплопроводность ведет себя одинаковым образом – не зависит от температуры, и ее значение составляет  $\kappa = 0.373 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ .

Температурная зависимость теплопроводности тиюфена, измеренная в последовательности стабильных фаз  $V_g - \text{III}$  от 2 К до 170 К, представлена на рис. 3.8. Поведение теплопроводности в зависимости от температуры схоже для двух последовательностей фаз, но существуют принципиальные и значительные отличия. В случае последовательности стабильных фаз зависимость теплопроводности от температуры имеет разный характер в различных фазах: в состоянии ориентационного стекла  $V_g$  имеет форму колокола и ведет себя подобно теплопроводности ориентационно-упорядоченных кристаллов, не проявляя характерных стекольных аномалий. При низких температурах, наблюдается рост теплопроводности по зависимости, приближающейся к квадратичной  $\kappa_{\text{dis}}(T) = 0.05T^2 \text{ Вт м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . В полностью упорядоченных кристаллах, согласно модели Дебая, к квадратичному росту  $\kappa(T)$  приводит рассеяние фононов на дислокациях, см. раздел 1.1.

Фононный максимум наблюдается при температуре  $T_{\max} \approx 8 \text{ К}$  и его величина составляет  $\kappa_{\max} = 1.6 \text{ Вт м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Уменьшение величины максимума теплопроводности является признаком большей дефектности образца.

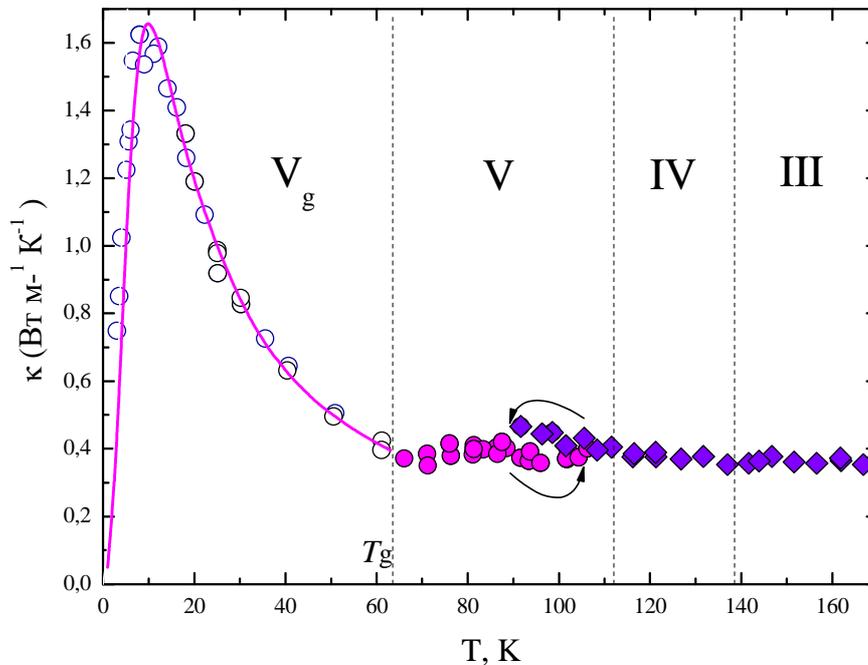


Рис. 3.8 Теплопроводность тиофена в зависимости от температуры в последовательности термодинамически стабильных фаз III -  $V_g$ . Символы – экспериментальные данные:  $\circ$  – ориентационное стекло,  $\bullet$  – фаза V,  $\blacklozenge$  – фаза IV и III. Вертикальные штриховые линии обозначают температуры фазовых переходов согласно Рис. 1.9,  $T_g$  – температура стеклования.

Сплошная линия – зависимость  $\kappa^{-1}(T) = \kappa_{dis}^{-1}(T) + \kappa_{ph}^{-1}(T)$ , где  $\kappa_{dis}(T) = 0.05T^2 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ , а  $\kappa_{ph}(T) = 25/T \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ .  $V_g$  - ориентационное стекло, V - кристаллическая фаза с большими угловыми либрационными колебаниями молекул; IV – несоразмерная фаза; III – кристаллическая фаза с динамическим ориентационным беспорядком молекул. Стрелками указан гистерезис теплопроводности.

При повышении температуры  $T > 20$  К, так же наблюдается убывание  $\kappa(T)$  обратно пропорционально температуре:  $\kappa_{ph}(T) = 25/T$  Вт м<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>, это говорит о том, что резистивные процессы фонон - фононного рассеяния также оказывают сильное влияние на теплопроводность тиофена в состоянии  $V_g$ . Однако, они слабее, чем в состоянии  $\Pi_{2g}$ , поэтому величина теплопроводности является более высокой при одной и той же температуре. Такое поведение  $\kappa(T)$  – более слабая интенсивность фонон - фононных процессов рассеяния и более высокая величина  $\kappa_{max}$  в состоянии  $V_g$  по сравнению с состоянием  $\Pi_{2g}$  – является следствием сравнительно короткого отжига при получении фазы III из фазы II'.

Экспериментальные данные в состоянии  $V_g$  хорошо описываются зависимостью:  $\kappa^{-1}(T) = \kappa_{dis}^{-1}(T) + \kappa_{ph}^{-1}(T)$ , аддитивность вкладов двух механизмов рассеяния фононов – низкотемпературного и высокотемпературного, выполняется и в случае теплопроводности тиофена в состоянии  $V_g$ . Эта зависимость представлена на рис.3.8 сплошной линией.

С дальнейшим нагревом, при переходе через температуру стеклования из состояния  $V_g$  в фазу V, начинается активное ориентационное движение молекул в плоскости кольца, поэтому в фазе V теплопроводность практически не зависит от температуры,  $\kappa = 0.385$  Вт м<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>, рис. 3.8

Изменения характера температурной зависимости теплопроводности в различных состояниях, принадлежащих к последовательности стабильных фаз, наиболее отчетливо наблюдаются в функциональной зависимости  $\kappa(T) \times T$ , см. рис. 3.9 В области температур 91 К – 105 К, незначительно ниже температуры фазового превращения первого рода между фазами V и IV, наблюдается небольшой, но отчетливый гистерезис

теплопроводности, связанный с переохлаждением фазы IV (на рис. 3.8 и 3.9 отмечен стрелками).

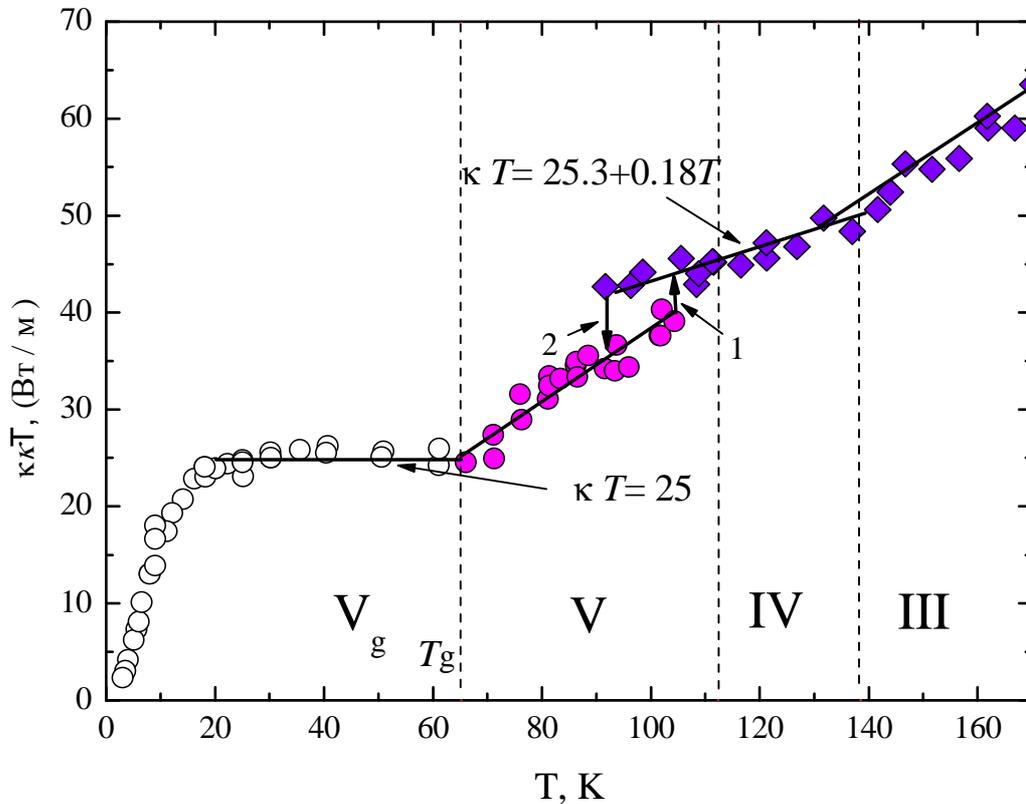


Рис. 3.9 Теплопроводность тиюфена в последовательности стабильных фаз  $V_g$  - III в координатах  $\kappa(T) \cdot T$  в зависимости от температуры. Символы – как на рис. 3.8. Вертикальные пунктирные линии соответствуют температурам фазовых переходов согласно Рис. 1.9,  $T_g$  – температура стеклования.

Сплошные прямые линии - зависимость  $\kappa(T) \cdot T = A + B \cdot T$ , параметры  $A$  и  $B$  см. в Таблице 3.6. Стрелками 1 и 2 указаны наблюдаемые скачки теплопроводности при нагреве и при охлаждении образца, соответственно.

Гистерезис теплопроводности является отличительной чертой фазовых переходов первого рода, а такое отчетливое проявление этого эффекта может

быть обусловлено незначительным количеством примесей в образце, которые приводят к смещению температуры фазового перехода для каждого отдельного кристаллита. Эти же примеси также могут влиять на величину температуры стеклования.

При дальнейшем нагреве и переходе в несоизмерную фазу IV, в которой отсутствует ориентационное движение молекул, в поведении теплопроводности снова появляется зависимость от температуры:  $\kappa(T) = 25.3/T + 0.18 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ . Интересной особенностью является то, что несоизмерность структуры фазы IV не приводит к появлению каких-либо аномалий в зависимости теплопроводности.

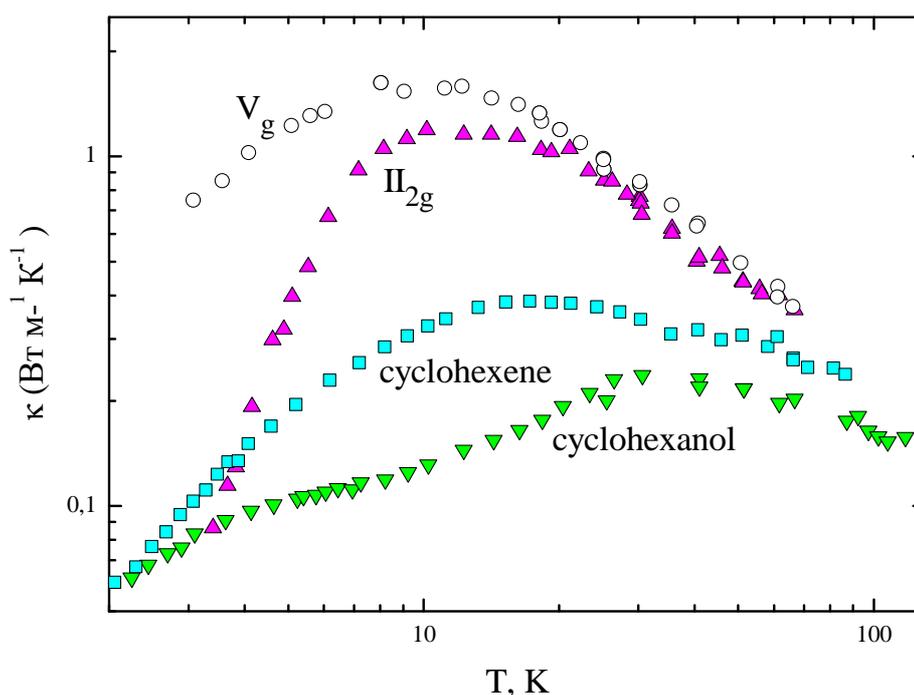


Рис. 3.10 Температурная зависимость теплопроводности тиюфена, циклогексена и циклогексанола в  $OG$  состоянии. Символы:  $\circ$  – тиюфен, стабильное состояние  $V_g$ ,  $\blacktriangle$  – тиюфен, метастабильное несоизмерное состояние  $II_{2g}$ ,  $\square$  - циклогексен, состояние  $I_g$ ,  $\blacktriangledown$  - циклогексанол [24].

При нагреве фазы IV и переходе в соизмеримую фазу III, теплопроводность снова перестает зависеть от температуры и имеет постоянное значение:  $\kappa(T) = 0.373 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ .

Отметим, что изменения в поведении  $\kappa(T)$  последовательности стабильных фаз непосредственно коррелируют с изменением характера ориентационного движения молекул тиофена при изменении различных ориентационных состояний от фазы  $V_g$  до III.

На рисунке 3.10 изображены зависимости теплопроводности от температуры некоторых ориентационных стекол, образованных молекулами с циклическим каркасом. Характер поведения кривых зависимости  $\kappa(T)$  ориентационных стекол тиофена в двух последовательностях фаз и циклогексена в фазах I и III отличается от ориентационных стекол циклогексанола и цианоциклогексана отсутствием плато. Эта особенность вызвана особенностями упорядочения молекул. В ориентационном стекле тиофена, фазе  $V_g$  молекулы упорядочены в плоскостях и беспорядок возникает только по ориентации атома серы: молекулы располагаются слоями, в которых вращательное движение заморожено в случайном положении. Молекулы циклогексена в состоянии ориентационного стекла, так же, как и в тиофене, располагаются объемными слоями, в которых молекулы выстраиваются «елочкой» (шеvronный мотив), а разупорядочение молекул возникает по ориентации двойной связи.

Что касается циклогексанола, то элементарная ячейка в состоянии ориентационного стекла имеет кубическую симметрию  $Fm\bar{3}m$  [91] [92], что соответствует более равномерному объемному расположению молекул. Отсутствие слоистой структуры в циклогексаноле обусловлено функциональной группой  $-\text{OH}$ , которая приводит к возникновению сильных

водородных связей между молекулами и препятствует упаковке молекул слоями.

Таким образом, в кристаллической структуре ориентационных стекол тиюфена и циклогексена возникает выделенное направление. Подобная анизотропия и ослабления аморфоподобного поведения наблюдается и в ультра-стабильных стеклах индометацина, полученных путем конденсации на холодную подложку [90]. В процессе конденсации образуются слои, в которых плоские молекулы индометацина хаотично расположены относительно друг друга, но молекулы в соседних слоях имеют упорядочение относительно ближайших молекул в соседних слоях. Таким образом, ослабление аморфоподобного и усиление кристаллоподобного поведения  $\kappa(T)$  веществ с подобной структурой может быть вызвано именно возникновением ориентационных корреляций между молекулами, что приводит к уменьшению количества ДУС.

В общем виде, при температурах  $T > 20$  К экспериментальные данные  $\kappa(T)$  тиюфена в последовательности как стабильных, так и метастабильных фаз можно описать зависимостью  $\kappa(T) = A/T + B$ . Первое слагаемое в этой зависимости  $A/T$  описывает вклад в теплопроводность распространяющихся фононов. Главным механизмом рассеяния фононов в данной области температур являются резистивные фонон-фононного рассеяния, которые приводят обратной зависимости величины коэффициента теплопроводности от температуры. Второе, независящее от температуры, слагаемое  $B$  описывает дополнительный механизм переноса тепла локализованными коротковолновыми “диффузными” колебательными модами, средняя длина свободного пробега которых сравнима с половиной длины волны фонона, вклад которых может быть описан высокотемпературным пределом теплопроводности по модели Кахилла – Поля [25-27]. В таблице 3.6 приведены

параметры  $A$  и  $B$ , полученные путем линейной аппроксимации экспериментальных данных теплопроводности тиюфена при температурах  $> 20$  К для различных состояний, а также количество молекул  $Z$  в элементарной ячейке.

Величина параметра  $A$ , характеризующего интенсивность фонон-фононных процессов рассеяния, почти одинакова в состояниях  $V_g$ ,  $\Pi_{2g}$  и  $IV$ , и равна нулю в фазах  $V$  и  $III$ , а также и в метастабильных несоразмерных фазах  $\Pi_2$ ,  $\Pi_1$ ,  $\Pi$ . Величина параметра  $B$  почти одинакова в фазах  $V$ ,  $III$  и  $\Pi_2$ ,  $\Pi_1$ ,  $\Pi$ .

Таким образом, в фазах  $V$ ,  $III$  и  $\Pi_2$ ,  $\Pi_1$ ,  $\Pi$ , где молекулы имеют сильный ангармонический тип движения - либрации на большие углы или переориентации, теплопроводность не зависит от температуры.

**Таблица 3.6** *Параметры  $A$  и  $B$ , количество молекул  $Z$  в элементарной ячейке для различных состояний тиюфена. Цветом выделены несоразмерные фазы тиюфена.*

Состояние	$Z$ (количество молекул в ячейке)	$A$ , Вт/м <sup>0</sup>	$B$ , Вт/м К
$V_g$	8	25.0±0.3	0
$V$	8	0	0.385
$IV$	4	25.3	0.180
$III$	4	0	0.373
$\Pi_{2g}$	4	20.0	0.06
$\Pi_2$	4	0	0.373
$\Pi_1$	4	0	0.373
$\Pi$	4	0	0.373

В состоянии  $V_g$  при  $T > 20$  К, когда провороты молекул замораживаются и ориентационное движение характеризуется только малоугловыми либрациями, теплопроводность показывает обратно пропорциональную зависимость от температуры; похожее поведение  $\kappa(T)$  наблюдается и в состоянии  $\Pi_{2g}$ , но разница заключается в том, что в этом состоянии появляется незначительный “диффузный” вклад в теплопроводность. Фаза IV тиофена показывает аналогичное поведение  $\kappa(T)$ , но, в этой фазе слагаемое  $B$ , является более значимым – его величина в три раза превышает величину этого параметра в несоразмерном состоянии  $\Pi_{2g}$ . Такая разница в значениях параметра  $B$  в состояниях IV и  $\Pi_{2g}$  может быть следствием сравнительно короткого отжига фазы II' при получении последовательности стабильных фаз.

Также можно видеть, что величина параметра  $B$  в фазе  $V_g$ , где  $Z = 8$ , меньше, чем величина параметра  $B$ , для фазы  $\Pi_{2g}$ , где  $Z = 4$ . Это является еще одним подтверждением того, что вклад локализованных «диффузных» мод не зависит от температуры и является обратно пропорциональным числу молекул в элементарной ячейке  $Z$ . Подробнее этот эффект будет рассматриваться далее по тексту в разделе 4.3.

Таким образом, впервые исследована температурная зависимость теплопроводности твердого тиофена при давлении насыщенного пара в двух последовательностях фаз: стабильной и метастабильной от 2 К до 170 К. Обнаружено, что теплопроводность несоразмерного ориентационного стекла тиофена, образованного пятичленными циклическими молекулами, следует зависимости  $\kappa(T) = A/T + B$ , а в состоянии с динамическим ориентационным беспорядком теплопроводность не зависит от температуры. Показано, что в ориентационных стеклах, в которых присутствует выделенное направление,

поведение температурной зависимости теплопроводности имеет ярко выраженный максимум, что характерно для кристаллических систем.

### Выводы

1. Впервые была получена низкотемпературная теплопроводность фреона R-113 в ориентационно разупорядоченной фазе и в фазе ориентационного стекла в интервале температур 2–170 К. Показано, что температурная зависимость теплопроводности имеет особенности при температурах 20 К и 72 К, которые связаны с различной динамикой молекул фреона в двух различных состояниях: в низкотемпературном состоянии - с замороженным беспорядком, и высокотемпературном - с динамическим беспорядком.
2. Впервые измерена теплопроводность твердого циклогексена при давлении насыщенного пара от 2 К до 110 К в различных кристаллических состояниях. В ориентационном стекле, ориентационном стекле с частичным упорядочением и в полностью упорядоченной фазе зависимость теплопроводности от температуры показывает кристаллоподобное поведение с ярко выраженным максимумом теплопроводности. Во всех фазах при низких температурах ( $T < 8$  К) теплопроводность стремится к квадратичной зависимости:  $\kappa(T) \sim T^2$ ; при температурах выше 40 К теплопроводность может быть хорошо описана выражением  $\kappa(T) = A/T + B$ .
3. Впервые исследована температурная зависимость теплопроводности твердого тиофена при давлении насыщенного пара в двух последовательностях фаз: стабильной и метастабильной от 2 до 170 К. Обнаружено, что теплопроводность кристаллов с циклическими

молекулами, таких как циклогексена (шестичленная молекула) и тиофена (пятичленная молекула) в состоянии ориентационного стекла не имеет характерных для стекол аномалий и следует зависимости  $\kappa(T) = A/T + B$ . В состояниях с динамическим беспорядком теплопроводность данных веществ не зависит от температуры.

## РАЗДЕЛ 4

### ОСОБЕННОСТИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ОРИЕНТАЦИОННО УПОРЯДОЧЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

#### **4.1 Эффект влияния беспорядка замещений местоположений атомов хлора атомами брома в молекулах хлоробромометана ( $CBr_nCl_{4-n}$ , где $n = 0,1,2$ ) на поведение зависимости теплопроводности от температуры.**

Молекулярные кристаллы с глобулярной формой молекул, подобные метану, являются наиболее приближенными системами к атомарным кристаллам с точки зрения электростатического поля и расположения центра масс молекулы. В то же время, подобные вещества в твердом состоянии, имеют очень сложную кристаллическую структуру, с большим количеством молекул в элементарной ячейке. От количества молекул в элементарной ячейке зависит количество оптических фононных мод, которые могут вносить весомый вклад в теплопроводность при взаимодействии с акустическими фононами. Дополнительные вклад в тепловые свойства вносят и внутримолекулярные возбуждения. Это делает интересным для изучения влияние эффекта увеличения массы молекулы на температурную зависимость теплопроводности диэлектрических кристаллов веществ с компактной геометрией молекул. Ряд галогенометанов  $CCl_4$ ,  $CCl_3Br$ ,  $CCl_2Br_2$  является хорошей системой для изучения этого эффекта и также позволяет исследовать эффекты, вызванные изменением характера либрационного движения молекул из-за смещения

центра тяжести в результате замещения атомов хлора более тяжелыми атомами брома.

Получение образцов галогенометанов описано в разделе 2.2. Результаты измерения температурной зависимости теплопроводности  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  и представлены на рисунке 4.1 в двойной логарифмической шкале. На этом же рисунке для сравнения представлены графики зависимости теплопроводности от температуры  $\text{CCl}_4$  и 2-адамantanона. 2-адамantanон ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ ) имеет более сложный молекулярный каркас и так же может быть получен в состоянии квазиупорядоченного кристалла. Высокотемпературная фаза I 2-адамantanона является пластической фазой с ГЦК решеткой. Ориентационный беспорядок возникает вследствие вращения молекулы вокруг дипольной оси (C3) и перескоков между двумя возможными позициями вокруг оси C = O на угол  $\pi/2$  [93]. При охлаждении, ориентационно разупорядченная фаза I превращается в моноклинную  $\text{P}2_{1/c}$  фазу II с одной молекулой в асимметричной элементарной ячейке [94]. Наиболее примечательной особенностью этой фазы является статистический беспорядок по положению атома кислорода, который может занимать одну из трех возможных позиций с вероятностью 50%, 25% и 25%. Такое поведение было выявлено методом диэлектрической спектроскопии [94], с помощью которой было обнаружено характерных для стекол процессов  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксаций которые также наблюдаются в галогенометанах  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ , ( $n = 0,1,2$ ).

На рисунке 4.1 хорошо видно, что форма кривой зависимости  $\kappa(T)$   $\text{CCl}_4$  соответствует характерной для кристаллических структур форме колокола (кристаллоподобный вид). При температурах ниже максимума теплопроводности, кривые зависимости теплопроводности от температуры всех трех галогенометанов хорошо описываются выражением  $\kappa(T) \propto T^m$ , где коэффициент  $m$  имеет величину порядка 2. Максимум зависимости  $\kappa(T)$   $\text{CCl}_4$

наблюдается при температуре 5.6 К и имеет величину 2.3 Вт/(м · К), а зависимости  $\kappa(T)$   $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  имеют максимумы при  $\approx 6.6$  К с величинами 1.1 и 0.48 Вт/(м · К) соответственно. Максимум  $\kappa(T)$   $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ , проявляется при температуре  $\approx 20$  К, и имеет величину 0.78 Вт/(м · К). Возникновение максимума теплопроводности в кристаллах связано с термической активацией фононов, которая, с повышением температуры, при низких температурах приводит к росту, а при достижении определенной температур выше максимума теплопроводности, вызывает убывание величины коэффициента теплопроводности в результате усиления процессов фонон-фононного рассеяния.

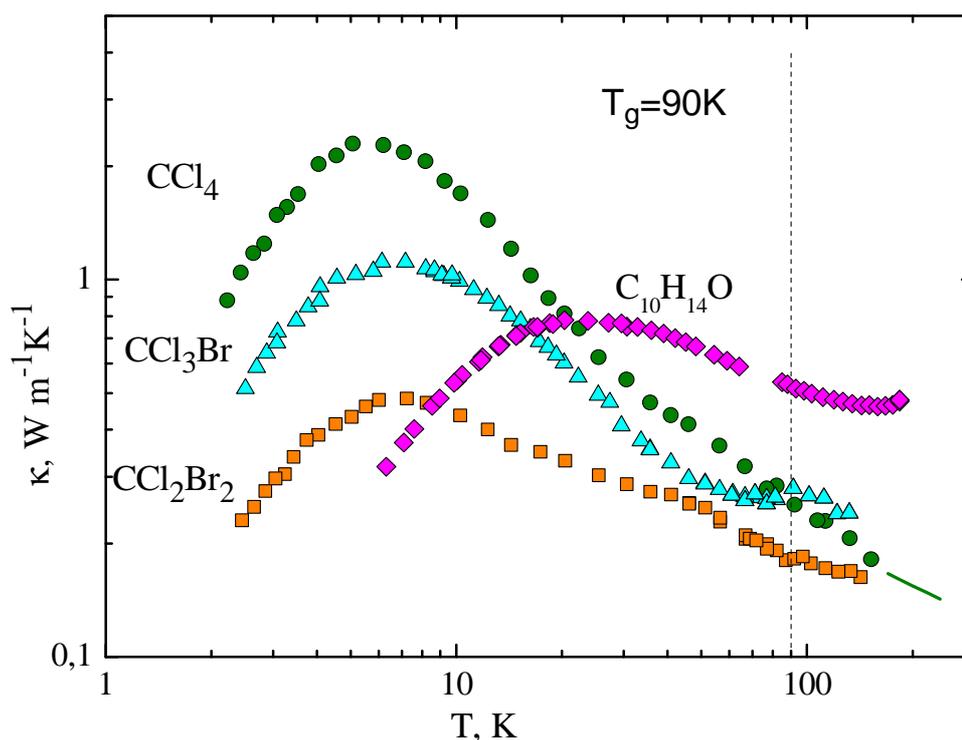


Рис.4.1. График температурной зависимости теплопроводности  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  в сравнении с литературными данными [95] (сплошная линия) и 2-адамantanона[4]. Вертикальная пунктирная линия соответствуют температуре стеклования фреонов  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  [96].

Представленные в таблице 4.1 данные, полученные путем аппроксимации согласно выражению  $\kappa(T) = DT^m$ , показывают, что величина степенного коэффициента  $m$  достаточно мала и сравнима с величинами, характерными для аморфных веществ. Принимая во внимание тот факт, что исследованные вещества являются упорядоченными по пространственному расположению центров масс молекул и ориентации молекулярного каркаса, такая низкая величина степенных коэффициентов является интересным экспериментальным фактом.

**Таблица 4.1** *Параметры аппроксимации экспериментальных кривых по выражению  $\kappa(T)=DT^m$*

Вещество	Температурный интервал, К	D, Вт/(м К <sup>-1</sup> ·м)	m
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	6-9	0.032	1.25
CCl <sub>4</sub>	2.1-3.8	0.29	1.4
CCl <sub>3</sub> Br	2.5-4.2	0.16	1.25
CCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2.4-3.6	0.073	1.25

Как ранее упоминалось, для полностью упорядоченных веществ, при низких температурах, характерно возрастание теплопроводности с ростом температуры по закону  $T^3$ . Следование этому закону возможно, если теплопроводность ограничивается исключительно рассеянием акустических фононов на границах кристалла. Присутствие дополнительных механизмов рассеяния, таких как точечные дефекты и дислокации приводят к уменьшению величины фононного максимума и его смещению в область более высоких температур.

В полностью упорядоченных кристаллах сила рассеяния фононов на дефектах убывает обратно пропорциональным температуре, в то же время, с ростом температуры, усиливается влияние резистивных трехфононных процессов рассеяния, которые приводят к зависимости  $\kappa(T) \propto \exp(\Theta_D)/T$ , где  $\Theta_D$  - температура Дебая. Таким образом, поведение зависимости  $\kappa(T)$  является сложным результатом комбинированного воздействия нескольких механизмов рассеяния. Но, не смотря на сложности определения вкладов механизмов рассеяния, для аморфных диэлектриков следование закону  $\kappa(T) \propto T^m$ , где  $m$  немного меньше 2, при низких температурах, является очень широко распространенным экспериментальным фактом.

Представленные на рисунке 4.1 зависимости показывают, что существует связь между максимальной величиной значения коэффициента теплопроводности и количеством атомов Br, замещающих атом Cl по сравнению с исходной молекулой  $\text{CCl}_4$  – чем больше в молекуле замещающих атомов Br, тем меньше величина коэффициента теплопроводности в максимуме.

При температурах выше максимума теплопроводности, для атомарных кристаллических веществ характерно следованию закону Эйкена, который предписывает убывание величины коэффициента теплопроводности обратно пропорционально температуре. Причиной такого поведения является преобладание трехфононных процессов рассеяния в данной области температур. Для молекулярных диэлектриков часто наблюдается отклонение от следования этому закону, что является доказательством присутствия дополнительного механизма теплопереноса.

Зависимости коэффициента теплопроводности от температуры  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ , представленные в координатах  $\kappa(T) \times T$  от  $T$  на рисунке 4.2,

показывают наличие двух линейных участков выше температуры максимума теплопроводности.

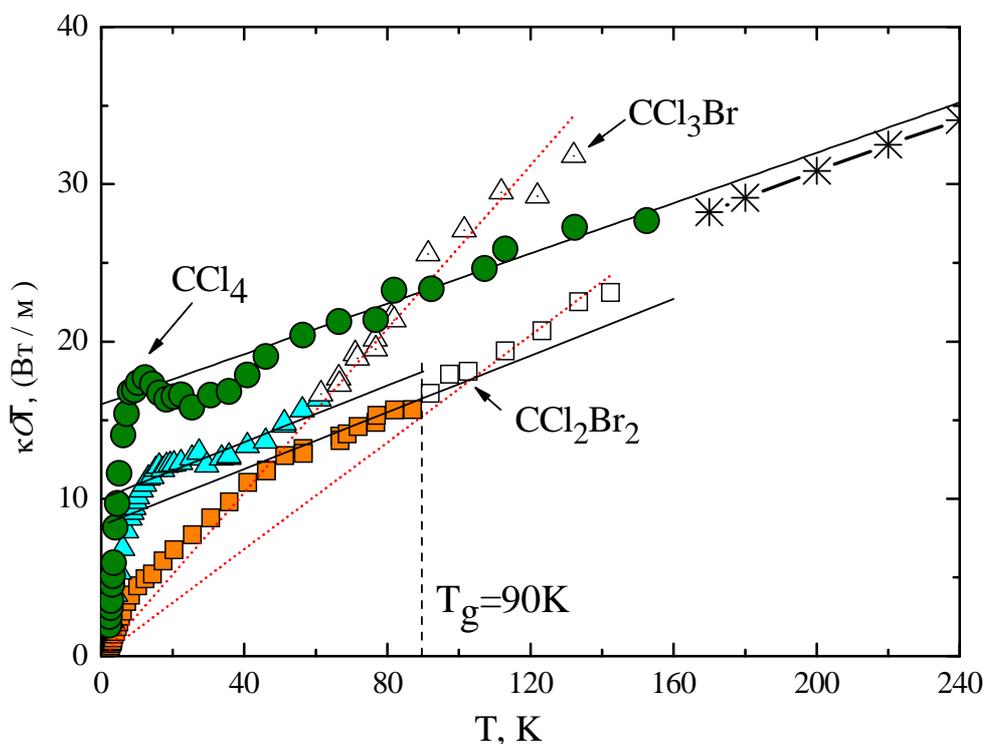


Рис 4.2. Температурная зависимость теплопроводности  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  в приведенных к температуре координатах. Символы \* - литературные данные [95]. Сплошные прямые линии - результат аппроксимации согласно выражению (3.5), пунктирные линии - соответствуют случаю, когда параметр  $A = 0 \text{ Вт/м}$ .  $T_g$  - температура, при которой замерзает статический молекулярный беспорядок, (температура стеклования для этого процесса).

Точки излома между этими двумя линейными участками на обоих графиках примерно соответствуют литературным данным о температурах, при которых замерзает статический молекулярный беспорядок, т.е. температурам

стеклования для процесса скачковых переориентаций молекул. Аналогичная зависимость  $\text{CCl}_4$  следует линейному закону вплоть до температур, близких к температуре стеклования свободного ориентационного движения молекул. С ростом температуры помимо трехфононных процессов рассеяния включаются дополнительные механизмы теплопереноса, одним из которых является рассеяние акустических фононов вращательными возбуждениями. Поэтому, при температурах близких к температуре стеклования доминирующий механизм переноса тепла сменяется вследствие того, что энергия, переносимая акустическими фононами, становится сравнима с энергией переносимой локализованными возбуждениями. На рисунке 4.2 линиями представлена аппроксимация данных в приведенных координатах  $\kappa(T) \times T$  для трех хлоробромометанов. Величины параметров  $A$  и  $B$  получены согласно выражению 3.5 и представлены в таблице 4.2.

**Таблица 4.2** Параметры аппроксимации экспериментальных данных теплопроводности галогенометанов  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$   $\text{CCl}_4$  согласно выражению 3.3.

Вещество	T (K)	A (Вт м <sup>-1</sup> )	B (Вт м <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> )
$\text{CCl}_3\text{Br}$	60-130	0	0.26
$\text{CCl}_2\text{Br}_2$	90-140	0	0.17
$\text{CCl}_4$	50-150	16	0.08
$\text{CCl}_3\text{Br}$	30-65	10	0.09
$\text{CCl}_2\text{Br}_2$	50-90	8.3	0.09

Исходя из значений, приведенных в таблице 4.2, видно, что в низкотемпературном интервале, с увеличением количества атомов Br параметр  $A$  уменьшается. Такое поведение предполагает значительное усиление процессов рассеяния фононов в результате увеличения беспорядка в системе, вызванного смещением центров тяжести молекул из-за замещения атомов хлора более тяжелыми атомами брома. Таким образом, параметр  $A$  имеет максимальную величину в случае наиболее упорядоченного из исследованных галометанов –  $\text{CCl}_4$ . Анализ данных теплопроводности  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  показал, что значение параметра  $A$  в высокотемпературном интервале, равняется нулю. Это означает, что в системах, где наблюдается ориентационный беспорядок, в области высоких температур наибольший вклад в перенос тепла осуществляется дополнительными механизмами теплопереноса.

Численно оценка вклада фонон-фононного рассеяния в теплопроводность может быть проведена, используя подходы, предложенные Чудновским. Рассчитанное значение параметра, характеризующего теплопроводность, связанную с трехфононными процессами рассеяния, можно сравнить с эмпирически полученным значением коэффициента  $A$  из выражения 3.3.

Для молекулярных кристаллов коэффициент  $A$  можно вычислить согласно выражению Слэка [97] представленного Чудновским в виде[98]:

$$A = \frac{2\kappa_B^2 \Theta T_m}{\hbar} \left( \frac{\rho N_A}{6\pi^2 M} \right)^{1/3}, \quad (4.1)$$

где  $N_A$  число Авагадро, а  $M$  – молекулярная масса.

Подобный анализ вклада фонон-фононных процессов был проведен для гомологического ряда простых одноатомных спиртов [87]. В случае гомологов

одноатомных спиртов, с увеличением массы молекулы величина параметра  $A$ , характеризующего перенос тепла фононами, возрастала. Это наблюдение идет вразрез с предсказаниями моделей Чудновского и Слэка. Экспериментально полученные коэффициенты  $A$  для  $CCl_{4-n}Br_n$ , имеют противоположную, от наблюдаемой для ряда одноатомных спиртов, зависимость фононного вклада от молекулярной массы и хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями. (Рисунок 4.3). [100, 101].

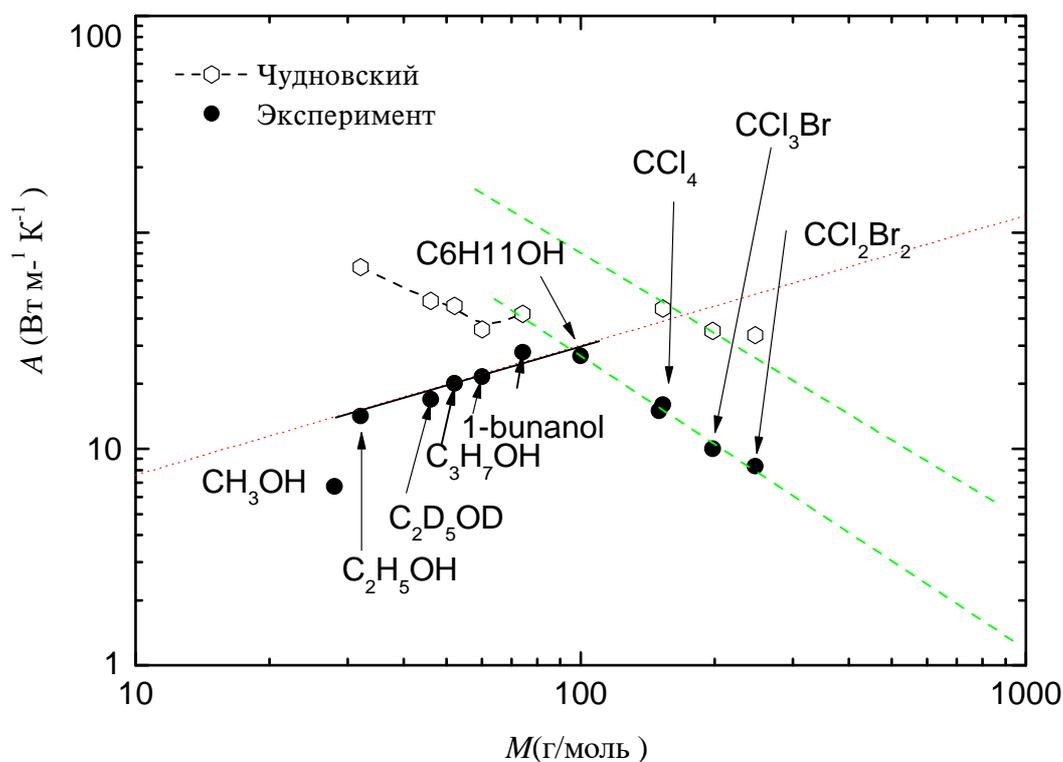


Рис 4.3 Зависимость фононного вклада от молекулярной массы для ряда простых одноатомных спиртов и ряда галогенометанов  $CCl_{4-n}Br_n$  ( $n=0,1,2$ ). Заполненные символы соответствуют эмпирически определенным коэффициентам, пустые - расчетам согласно модели Чудновского.

В широком интервале температур теплопроводность можно представить как сумму двух вкладов: фононного и «диффузного». Оценку диффузного вклада можно выполнить, пользуясь моделью Кахилла – Поля, которая основана на модели минимальной теплопроводности.

Для вычисления компоненты  $\kappa_{\min}(T)$ , использовались значения температуры Дебая, скорости звука и молярного объема, представленные в таблице 4.3. Расчеты показывают, что влияние дополнительного вклада  $\kappa_{\min}(T)$ , (см. рис. 4.4) в теплопроводность при температурах ниже 10 К невелико, но с ростом температуры, этот вклад становится доминирующим и основным вплоть до температуры стеклования  $T_g$ . В абсолютных значениях, при высоких температурах, среднее значение вклада  $\kappa_{\min}(T)$  порядка 0.2 Вт/(м К) для галогенометанов и 0.5 Вт/(м К) для 2-адамantanона [4]. Параметр  $V$ , полученный путем аппроксимации согласно формуле 3.5 можно сопоставить с дополнительным диффузным вкладом, вычисленным по модели Кахилла-Поля.

Вклад фононной составляющей  $\kappa_{ph}(T)$ , отвечающей за перенос тепла фононами с большой длиной свободного пробега, вычислялся как разность между экспериментальными данными и компонентой  $\kappa_{\min}(T)$ , см. рис. 4.5. Полученная кривая  $\kappa_{ph}(T)$  была описана путем подбора коэффициентов рассеяния согласно время – релаксационной модели Дебая – Пайерлса, с учетом трех основных процесса рассеяния фононов: рассеяние на точечных дефектах, дислокациях и резистивных трехфононных процессах рассеяния.

Четкое разделение факторов, которые приводят к рассеянию фононов, является очень сложной задачей, так как сила рассеяния на различных типах дефектов имеет разные зависимости от частоты. Время – релаксационная модель позволяет объединить несколько схожих механизмов рассеяния фононов в одну зависимость и упрощает обработку данных.

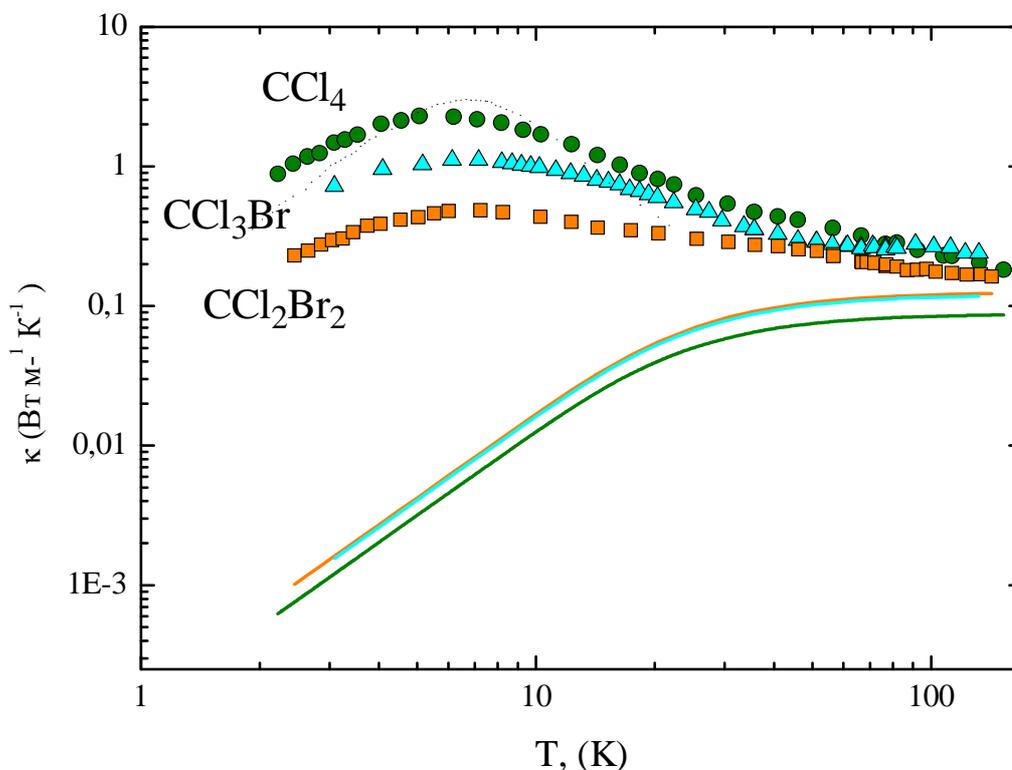


Рис. 4.4. Экспериментальные данные температурной зависимости теплопроводности  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  (значки), и кривые  $\kappa_{\min}(T)$ , рассчитанные согласно модели Кахилла-Поля. Цвет кривых  $\kappa_{\min}(T)$  соответствует цвету значков.

На рисунке 4.5 сплошными линиями отображены результаты аппроксимации фоновой составляющей экспериментальных данных. Также видно, что фоновая составляющая хорошо подчиняется закону  $\kappa(T) = T^{-1}$ . Также таблица 4.3 включает в себя величины, необходимые для моделирования кривой теплопроводности по модели Дебая: молярный объем, скорость звука и температура Дебая. Значения  $c_s$  и  $\theta_D$  были получены из литературных источников [111,112], а молекулярные массы были получены из источников [102-109] для  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  и [110] для  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ .

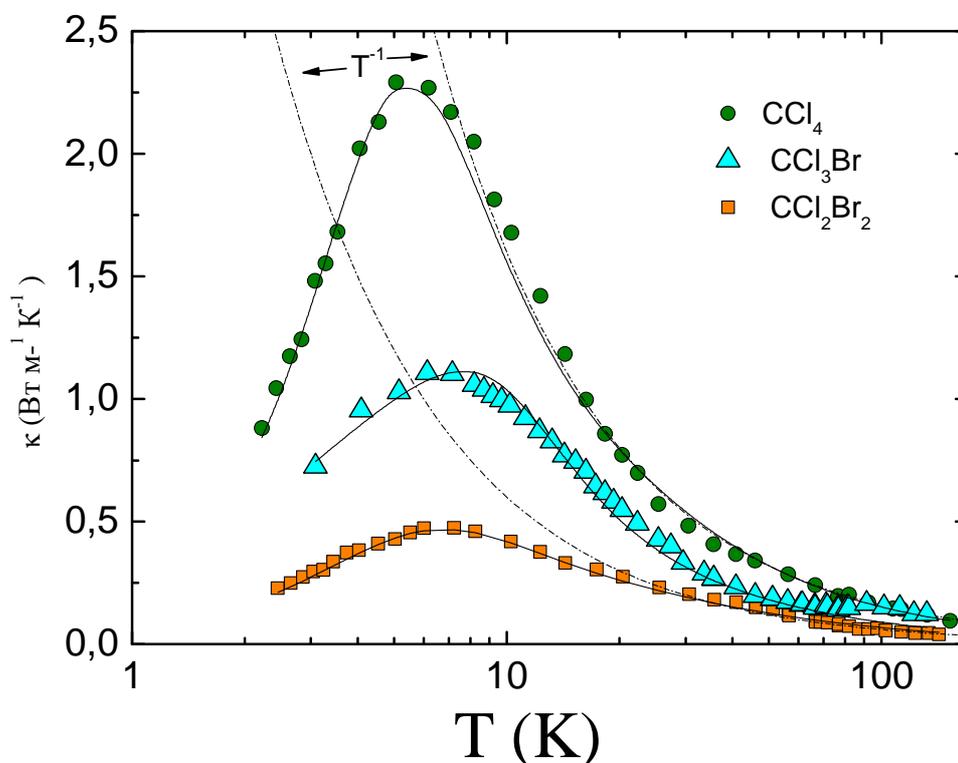


Рис.4.5 Фоновая часть  $\kappa_{ph}(T)$  температурной зависимости теплопроводности  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ . Линиями изображены расчеты согласно модели Дебая-Пайерлса.

Значение параметра  $C_{\text{imp}}$ , отвечающего за рассеяние на точечных дефектах и неоднородностях, для  $\text{CCl}_{4-n}\text{Br}_n$ ,  $n = 0,1,2$  показывает сильную зависимость от количества атомов Br и может изменяться на порядок.

С другой стороны, параметры, характеризующие фонон-фононные процессы, имеют схожие значения. Для 2-адамтанона, коэффициент  $D_d$ , который отвечает за рассеяние фононов на дислокациях, имеет большую величину, что хорошо согласуется с данными микроскопических исследований [113]. Так как дислокации не являются равновесными дефектами, подготовка

таких образцов к измерениям после прессования должна включать отжиг, который позволит снизить их количество в образце.

**Таблица 4.3**  $V_U$  является частотным фактором,  $E_U$  – характерная энергия процесса  $U$ -процессов,  $D_d$  – параметр отвечающий за рассеяние на дислокациях,  $C_{imp}$  – параметр рэлеевского рассеяния на точечных дефектах

	$V$ ( $\text{см}^3$ моль $^{-1}$ )	$c_s$ (м/с $^{-1}$ )	$\Theta_D$ (К)	$D10^4$	$D_{imp}10^{40}$ ( $\text{с}^3$ )	$V_U$ ( $\times 10^{16}$ с К $^{-1}$ )	$E_U$ (К)
$\text{CCl}_4$	82.4 <sup>a</sup>	1850	106.7 100.3 <sup>d</sup>	1.9	5.1	4.3	20
$\text{CCl}_3\text{Br}$	78.8 <sup>b</sup>	1240	73 63.8 <sup>e</sup>	3.7	31	4.3	20
$\text{CCl}_2\text{Br}_2$	82.0 <sup>c</sup>	1112	64.4 58.4 <sup>e</sup>	11	65	6.8	20
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	121.6 <sup>f</sup>	2200	112 <sup>g</sup>	46	0.2	3.8	30

Коэффициент  $D_d \propto N_d$  прямо пропорционален объемной плотности дислокаций, для 2-адамantanона эта величина имеет значения в пределах 107–1010  $\text{см}^{-1}$  [114] что означает, что доля молекул, находящихся в неравновесном состоянии, велика.

Коэффициент  $D_d$ , полученный путем подгонки  $\kappa(T)$   $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ , имеет величину на порядок выше чем у  $\text{CCl}_4$ . На данный момент отсутствуют данные о плотности дислокаций в кристаллах  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ , но есть данные [115] о высоком количестве вакансий в  $\text{CCl}_4$  вблизи тройной точки, Их число может достигать

2%, что может являться причиной образования большого числа дислокаций. Согласно тем же исследованиям, некоторое количество дислокаций сохраняется даже после фазового перехода в моноклинную фазу. Отсутствие соответствующих сведений для исследованных бром содержащих галогенометанов, делает невозможным сравнительный анализ полученных коэффициентов  $Dd$ .

Учет рассеяния фононов на точечных дефектах выполнялся согласно выражению 1.10. Представленные в таблице 4.3 данные показывают, что величины коэффициентов  $Dd$  соотносятся как 1:6:12 для  $CCl_4$ ,  $CCl_3Br$ ,  $CCl_2Br_2$ . Величина коэффициента рассеяния для 2-адамantanона имеет величину 0.2, что составляет примерно 4% от величины коэффициента  $CCl_4$ .

Коэффициент  $\Gamma_{md}$ , рассчитанный для галометанов, имеет величины, 0.62, 2.60 и 2.51 соответственно, а для 2-адамantanона составляет 8.2. Учитывая соотношения объема элементарной ячейки с размерами образца 2-адамantanона и разницу в скорости звука, получается, что коэффициенты рассеяния относятся как 1:13:19 для галометанов соответственно и 12 для 2-адамantanона. Таким образом, сила рассеяния на точечных дефектах в исследуемых веществах, за исключением  $CCl_4$ , имеет примерно одинаковую величину.

Молекулы  $CCl_2Br_2$  и  $CCl_3Br$  допированы тяжелым атомом брома, который меняет динамику молекул в элементарной ячейке, данные предположения подтверждаются измерениями диэлектрического резонанса и ЯМР [4]. Так как молекулы  $CCl_2Br_2$  и  $CCl_3Br$  не являются жесткими, они имеют помимо вращательных степеней свободы молекулы еще и внутримолекулярные. Спектры [4, 116-120]  $CCl_2Br_2$  и  $CCl_3Br$ , свидетельствует о том, что самые низкочастотные внутримолекулярные возбуждения, лежат в области частот, совпадающей с интермолекулярными вращательными колебаниями, что делает их практически неотделимыми.

Наличие низкочастотных внутримолекулярных мод позволяет утверждать, что рассеяние акустических фононов точечными дефектами можно рассматривать как результат различия масс отдельных атомов, из которых состоят пластичные молекулы  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  и  $\text{CCl}_3\text{Br}$ . Эти вещества в твердом состоянии являются примером среды с сильными связями отдельных атомов, обладающей низкой способностью к резонансному рассеянию акустических фононов. Рассеяние фононов точечными дефектами, обладает сильной зависимостью от частоты и в ряде случаев может приводить к появлению плато в температурной зависимости теплопроводности, но при этом параметр  $C_{\text{imp}}$  должен быть на три порядка больше, чем полученный нами в ходе аппроксимации.

Другим интересным экспериментальным фактом является чрезвычайно схожее поведение теплопроводности веществ с тетраэдрической геометрией молекулы в высокотемпературной области. Данные зависимости коэффициента теплопроводности, представленные от обратной температуры на рисунке 4.6 демонстрируют, что для таких веществ как метан, дейтерометан и галогенометаны  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  при температурах близких к 100К и выше, значение коэффициента теплопроводности лежит в пределах 0.15 – 0.25 Вт / м К. При этом значение величины теплопроводности 2-адамantanона не лежит в данном интервале. В самом простом случае рассматриваемых галоген метанов, огромный вклад в динамику при высоких температурах вносят вращательные степени свободы молекулы. Исследования показывают, что при высоких температурах вращательная константа имеет значения порядка  $F_{\text{omega}} = 3$  ГГц. С понижением температуры, при переходе в моноклинную фазу, колебательное и вращательные движения молекул становятся очень связанными, что увеличивает эффективный потенциал молекулы и превращает ориентационное движение молекулы из вращательного в малоугловые

либрации [121]. Частота либрационных мод при температурах вблизи максимума теплопроводности на несколько порядков выше и равна 540 ГГц [4].

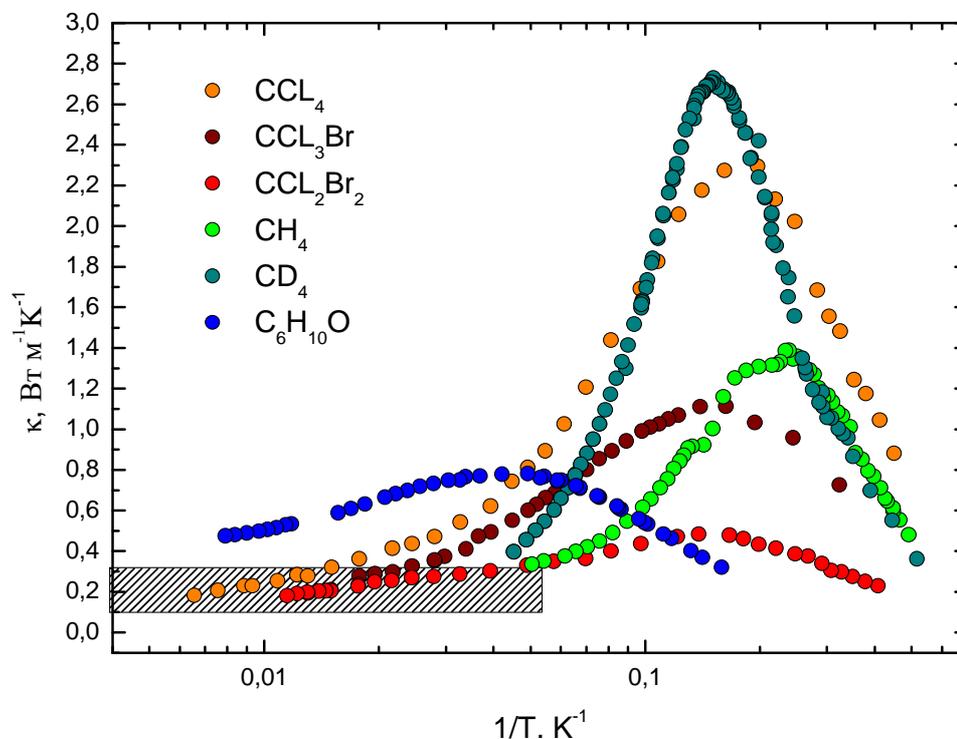


Рис. 4.6 Температурные зависимости коэффициента теплопроводности от обратной температуры для  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CD}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ . Штриховкой обозначена область, в которую попадают все зависимости теплопроводности производных метана при высоких температурах.

Таким образом, вращательные возбуждения попадают в диапазон частот, совпадающий с частотами акустических фононов, что приводит к усилению трансляционно-ориентационного взаимодействия. Такие особенности поведения приводят к высокому влиянию увеличения массы, смещения центра тяжести молекулы и появления дипольного момента на зависимость коэффициента теплопроводности при низких температурах. Но при

дальнейшем росте температуры наиболее значимым становится диффузный вклад в теплопроводность, который очень малочувствителен к чистоте образца и дефектам периодической структуры. Величина этого диффузного вклада является примерно одинаковой для метана, дейтерометана и  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$  и  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ .

Исследования ряда родственных исследованным галогенометанам веществ – тетрагалогенидов  $\text{CX}_4$ ,  $X = \text{F, Cl, Br, I}$ , показали что отличия спектров комбинационного рассеяния между пластической и жидкой фазами этих веществ незначительны и между ними отсутствует разрыв [122]. Этот феномен можно объяснить существованием ближнего порядка как в жидком, так и в твердом состоянии этих веществ. В твердом состоянии, молекулы, находясь в узлах кристаллической решетки, достаточно свободно вращаются, и их вращение ограничивается только потенциальными барьерами, возникающими вследствие действия межмолекулярных электростатических сил. В результате, связь между вращательным и колебательным движением является достаточно малой, что приводит к слабому рассеянию фононов на вращательных модах.

Таким образом, исследована температурная зависимость теплопроводности кристаллов галогенометанового ряда. Обнаружен эффект влияния беспорядка замещений местоположений атомов хлора атомами брома в молекулах хлорбромометанов ( $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ , где  $n = 0, 1, 2$ ) на поведение зависимости теплопроводности от температуры. Замещение атомов хлора бромом, с одной стороны, приводит к понижению теплопроводности в области низких температур, а с другой, приводит к повышению теплопроводности в области температур, где реализуется процесс термоактивированных ориентационных перескоков и освобождаются внутримолекулярные степени свободы.

## 4.2 Универсальное низкотемпературное поведение теплопроводности.

В случае отсутствия факторов, уменьшающих теплопроводность диэлектрического образца, при низких температурах зависимость следует закону  $T^3$ . Такое поведение хорошо описывается в рамках фононной газокинетической модели и соответствует случаю, когда рассеяние фононов происходит только на границах кристалла. Эта модель учитывает только интератомарные (интермолекулярные) взаимодействия и никак не учитывает дополнительные внутримолекулярные степени свободы. Дополнительные возбуждения и ангармонизмы являются причиной появления характерных аномалий в аморфных веществах и являются факторами, усиливающими рассеяние фононов. Дефектность структуры кристаллических образцов также приводит к ослаблению роста температурной зависимости теплопроводности. Сила рассеяния фононов механизмами, возникающими вследствие наличия дефектов кристаллической структуры, таких как вакансии и дислокации, является частотно зависимой. При низких температурах рассеяние на несовершенностях структуры является доминирующим и приводит к зависимости теплопроводности  $\kappa(T) \sim T^2$ , что хорошо согласуется с существующей теорией. В аморфных телах, в области низких температур также наблюдается квадратичный рост коэффициента теплопроводности с температурой. В рамках модели двухуровневых систем, такое поведение ассоциируют с наличием дополнительных возбуждений, которые являются доминирующим механизмом рассеяния фононов при температурах ниже 1 К. Особенностью данной модели является то, что она является чисто феноменологической и не раскрывает реальных механизмов рассеяния в полной мере. Таким образом, низкотемпературные тепловые свойства

поликристаллов, нанокристаллов и аморфных веществ остаются открытым актуальным вопросом.

Исследованные в рамках данной работы системы показывают схожее поведение температурной зависимости теплопроводности при низких температурах. На рисунке 4.7 представлены графики зависимости коэффициента теплопроводности от температуры для ряда исследованных галогенометанов, фреонов R-112 и R-113, метана и дейтерометана, а также ориентационных стекол циклических веществ, таких как циклогексанол, циклогексен и тиофен. Особенностью поведения данных систем, в области температур ниже 4 К, является следование зависимости  $\kappa(T) \sim T^2$  как в случае поликристаллических образцов, так и в случае ориентационных стекол. По величине коэффициента теплопроводности все приведенные вещества отличаются не более чем на два порядка, а графики их температурной зависимости попадают в заштрихованную на рисунке 4.7 зону влияния двухуровневых систем. Если рассматривать поведение зависимости теплопроводности ориентационных стекол от температуры в рамках модели ДУС, то причиной квадратичной зависимости являются туннельные процессы. Открытым вопросом остается реальных механизмов, приводящих к возникновению квантового туннелирования в молекулярных ориентационных стеклах. Расчёты молекулярной динамики проведенные для кристаллов меди [125,126] показали, что энергетические барьеры и эффективная масса молекулы слишком высоки для появления туннельных эффектов на краевых дислокациях. В случае винтовых дислокаций ситуация несколько другая: если дислокационная линия сдвигается на один молекулярный ряд, сотни атомов меняют свое положение менее чем на 1%, что уменьшает энергетический барьер и эффективную массу, повышая вероятность возникновения туннельных эффектов. Авторы данной работы делают вывод, что единственными

кристаллическими системами, в которых возникают туннельные эффекты на дислокациях, являются кристаллы веществ с минимальным количеством примесей.

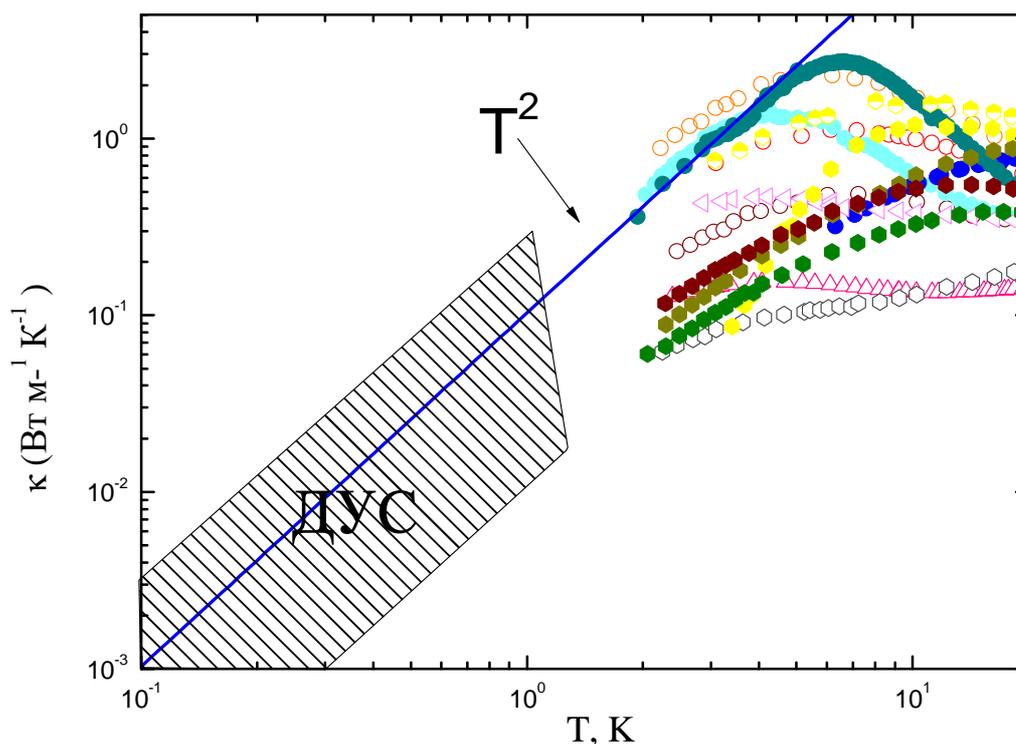


Рис. 4.7 Температурные зависимости теплопроводности ориентационных стекол фреонов R-112 [28], R-113 и циклогексанола, поликристаллов метана [123] и дейтерометана [124], галогенометанов  $CCl_{4-n}Br_n$  ( $n=0,1,2$ ) [4], циклогексена в состоянии ориентационного стекла, смешанного состояния и упорядоченного кристалла и тиюфена в последовательности стабильных фаз. Все представленные зависимости следуют закону близкому к  $\kappa(T) \sim T^2$ , имеют схожее значение величины коэффициента теплопроводности и попадают в зону предписанную моделью ДУС (заштрихованная область).

Возможен другой подход к описанию этого эффекта – через выражение времени релаксации для каждого механизма рассеяния фононов. Время релаксации имеет частотную зависимость для каждого механизма рассеяния, кроме рассеяния на границах кристалла, для которого эта величина является постоянной и зависит от скорости звука и среднего размера кристаллита. Но для реальных кристаллов, где присутствуют дополнительные факторы рассеяния, в частности механизмы рассеяния на неоднородностях кристаллической решетки, и эти механизмы являются зависящими от частоты. Время релаксации для рассеяния фононов на дислокациях можно выразить как  $\tau_d = (\omega N_d)^{-1}$ , где  $N_d$  - это плотность дислокаций. Если количество дислокаций настолько велико, что время релаксации для рассеяния фононов на дислокациях много меньше чем на границах, то зависимость коэффициента теплопроводности от температуры будет стремиться к закону  $\kappa(T) = T^2$ . Эта зависимость возникает из-за того, что основными переносчиками тепла в кристалле являются фононы с средней частотой, так как низкочастотные моды обладают слишком низкой энергией, а высокочастотные плохо распространяются в кристалле. Поэтому при любой температуре, можно указать группу фононов средней частоты, которые несут наиболее значимую часть тепловой энергии, переносимой через кристалл, – группу доминирующих фононов. В случае идеального кристалла теплопроводность имеет кубическую зависимость от температуры, а теплопроводность кристалла, содержащего большое количество дислокаций имеет квадратичную зависимость от температуры.

Таким образом, обнаружено универсальное следование кривых температурной зависимости теплопроводности ряда поликристаллов ориентационных стекол закону  $\kappa(T) \sim T^2$  при низких температурах. Показано,

что все полученные зависимости по своей величине аналогичны поведению теплопроводности аморфных веществ при температурах  $T < 1$  К.

#### **4.3 Переноса тепла в области преобладания фонон-фононных процессов рассеяния. Теплопроводность твердого трет-бутилового спирта**

Первые измерения теплопроводности широкого ряда диэлектрических кристаллов при низких температурах были проведены Эйкенем. Было показано, что теплопроводность имеет универсальную зависимость в области температур выше фононного максимума и убывает согласно  $\kappa(T) \sim T^{-1}$ . Разработанная позже Дебаем и Пайерлсом модель переноса тепла акустическими фононами [16] объясняет такое поведение процессами фонон – фононного рассеяния. Эта модель очень хорошо описывает теплопроводность почти идеальных атомарных кристаллов, но в реальных молекулярных кристаллах часто наблюдается отклонение от этого закона. Отклонение от предсказаний этой модели возникает и в некоторых атомарных кристаллах, например, такой эффект был замечен при исследовании изохорной теплопроводности аргона и криптона в 1982 г. [127]. Отклонение от закона Эйкена может объясняться с нескольких точек зрения: первая – это присутствие сильных ангармонизмов кристаллической решетки, приводящих к перенормировке закона дисперсии [128], вторая – сильное рассеяние акустических фононов, которое приводит к уменьшению длины свободного пробега фононов до половины длины волны, в результате чего возникает дополнительный механизм переноса тепла. [127-129]. В высокотемпературной области активизируются все высокочастотные возбуждения в том числе: коротковолновые оптические фононы, либроны и акустические фононы с предельно малой длиной свободного пробега.

Последние называют «диффузонами» [130]. Переход от слабого фононного рассеяния к сильному рассеянию определяется кроссовером Йоффе – Регеля для акустических фононов. Теоретическое описание кроссовера от акустических фононов к акустическим диффузорам является развитием модели нижнего предела теплопроводности [131]. Данные модели являются феноменологическими и не объясняют конкретное влияние каждого типа возбуждений на теплоперенос, что делает исследование тепловых свойств молекулярных кристаллов при температурах выше максимума очень актуальным.

Недавно на примере ряда ориентационно упорядоченных кристаллов одноатомных спиртов было показано, что поведение выше температуры фононного максимума следует модели двух аддитивных независимых вкладов - фононов и диффузонов всех типов. Зависимость теплопроводности от температуры имеет универсальный вид  $\kappa(T) = A/T + B$ , где первое слагаемое описывает фонон-фононное рассеяние, а второе слагаемое  $B$ , не зависящее от температуры, описывает дополнительный теплоперенос локализованными возбуждениями, диффузонами. Разложение теплопроводности на две составляющие типа  $A/T + B$ , где  $B$  – не зависит от температуры, впервые было предложено в работе [85] для описания изохорной теплопроводности Ar, Kr и Xe; а позднее подобное описание предложено и в теоретической работе [140].

Зависимость параметра  $A$  от различных характеристик кристалла была рассмотрена в более ранних работах [132, 133]. Что касается второго вклада, параметра  $B$ , то при исследовании теплопроводности полиморфных фаз циклогексанола [29] было обнаружено, что вклад диффузонов обратно пропорционален количеству молекул  $Z$ , приходящихся на элементарную ячейку. Таким образом возникла идея провести исследование

высокотемпературного поведения теплопроводности молекулярного кристалла в зависимости от  $Z$ .

В дополнение к данным о теплопроводности молекулярных кристаллов, исследованных в данной работе, были проведены исследования поликристалла трет-бутанола, который имеет элементарную ячейку с большим числом молекул ( $Z = 18$ ), а так же был проведен анализ литературных данных теплопроводности других молекулярных кристаллов, с разными значениями  $Z$ , измеренной изобарными и изохорными методами.

Очень сложная симметрия элементарной ячейки трет-бутилового спирта делает его хорошим объектом для изучения влияния оптических возбуждений на механизмы теплопереноса.

На рис. 4.8 представлена температурная зависимость теплопроводности  $\kappa(T)$  кристаллического образца третбутанола и для сравнения, приведены данные теплопроводности кристаллических образцов двух других одноатомных спиртов в ориентационно-упорядоченной фазе: [134, 135]: 1-бутанола (триклинная структура  $P_1$  и  $Z = 2$ ) и метанола (орторомбическая структура  $P2_12_12_1$  и  $Z = 4$ ). Зависимость  $\kappa(T)$  трет-бутанола является типичной для теплопроводности упорядоченного кристалла. При низких температурах величина коэффициента теплопроводности всех упомянутых спиртов подчиняется закону  $\kappa(T) \sim T^2$ , [6], что в рамках время-релаксационной модели Дебая-Пайерлса объясняется сильным рассеянием фононов системой дислокаций.

При температурах выше температуры максимума теплопроводности величина коэффициента теплопроводности с повышением температуры убывает по линейному закону. В этом случае экспериментальные кривые можно описать пользуясь выражением  $\kappa(T) = A/T + B$ . Параметры  $A$  и  $B$ , полученные путем подбора, приведены в таблице 4.4. Анализируя величины

параметра  $B$  и его корреляции со структурой, можно заметить, что величина дополнительного диффузного вклада зависит от числа молекул на элементарную решетку.

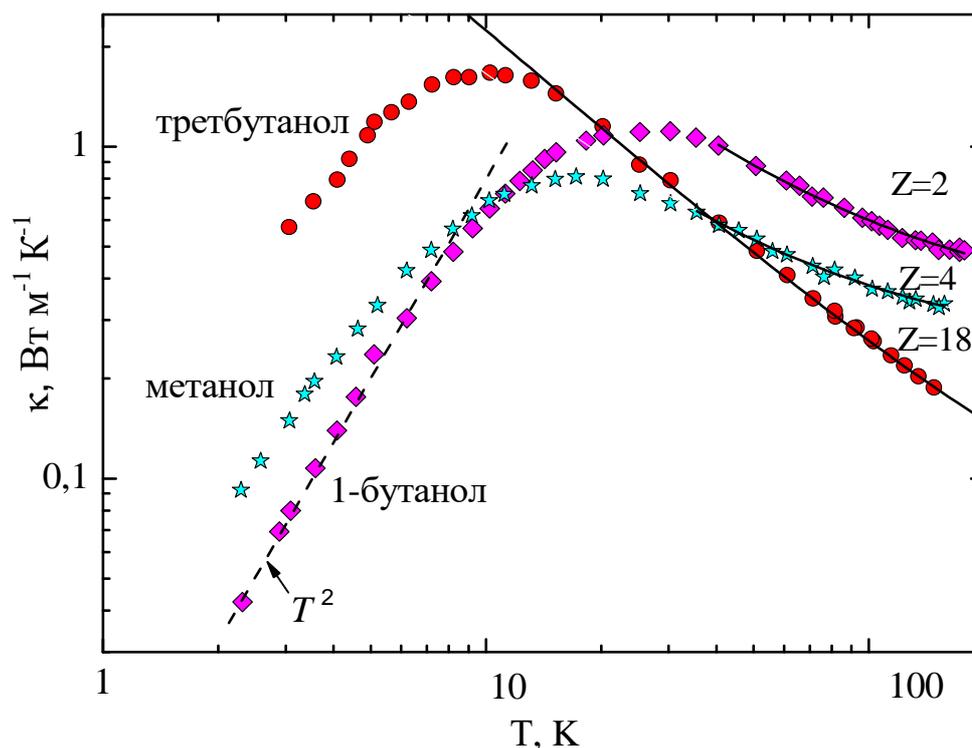


Рис. 4.8 Теплопроводность трех спиртов с различной ориентационно упорядоченной структурой: трет-бутанола с тригональной структурой  $P\bar{3}$  и  $Z=18$ , литературные данные 1-бутанола с триклинной структурой  $P_1$  и  $Z=2$  [135] и метанола с орторомбической структурой  $P2_12_12_1$  и  $Z=4$  [134]. Штриховая линия – универсальная зависимость  $\kappa(T) \sim T^2$  [5], сплошные линии – аппроксимация  $\kappa(T) = A/T + B$  согласно модели аддитивных вкладов фононов и диффузонов.

При увеличении  $Z$  от 2 до 4 и далее до 18, величина  $B$  уменьшается и имеет значения 0.32, 0.24 и 0.04 Вт м<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup> соответственно. Для установления более надежных корреляций, в рамках того-же подхода были проанализированы различные состояния циклогексанола и выявлено, что данный эффект наблюдается и в этой системе [31].

На рис. 4.9 представлена зависимость вклада  $\kappa_{II}(T)$  координатах  $\kappa_{II}(T) \times T$  от температуры, на данном изображении представлены дополнительные диффузные вклады как для трет-бутилового спирта, так и для двух полиморфов циклогексанола C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ОН: стабильной фазы с тетрагональной структурой  $P\bar{4}2_1c$  и  $Z = 4$  и метастабильной фазы с моноклинной структурой  $Pc$  и  $Z = 8$  [31], выделенные из общей теплопроводности.

На рис. 4.9 можно видеть, что зависимость  $\kappa_{II}(T) \cdot T$  в трет-бутаноле и циклогексаноле является прямо пропорциональной функцией от температуры и сильно зависит от числа молекул в элементарной ячейке:  $\kappa_{II}(T) = B(Z)$ .

Чтобы установить функциональную зависимость  $\kappa_{II}(T) = B(Z)$ , был произведен анализ экспериментальных данных изобарной и изохорной теплопроводности других молекулярных кристаллов с известной структурой в упорядоченном состоянии. По описанной выше процедуре были выделены два вклада:  $\kappa_I(T) = A/T$  и  $\kappa_{II}(T) = B$ . В таблице 4.4 приведены значения  $Z$  и параметры  $A$  и  $B$ , определяющие интенсивности фононного и диффузного теплопереноса, соответственно для 34 упорядоченных структур. Хорошо наблюдается, что экспериментальные данные показывают обратно пропорциональную зависимость параметра  $B$  от  $Z$ . С ростом  $Z$  интенсивность диффузного теплопереноса резко уменьшается, приблизительно по закону  $B = 0.7 Z^{-1}$ .

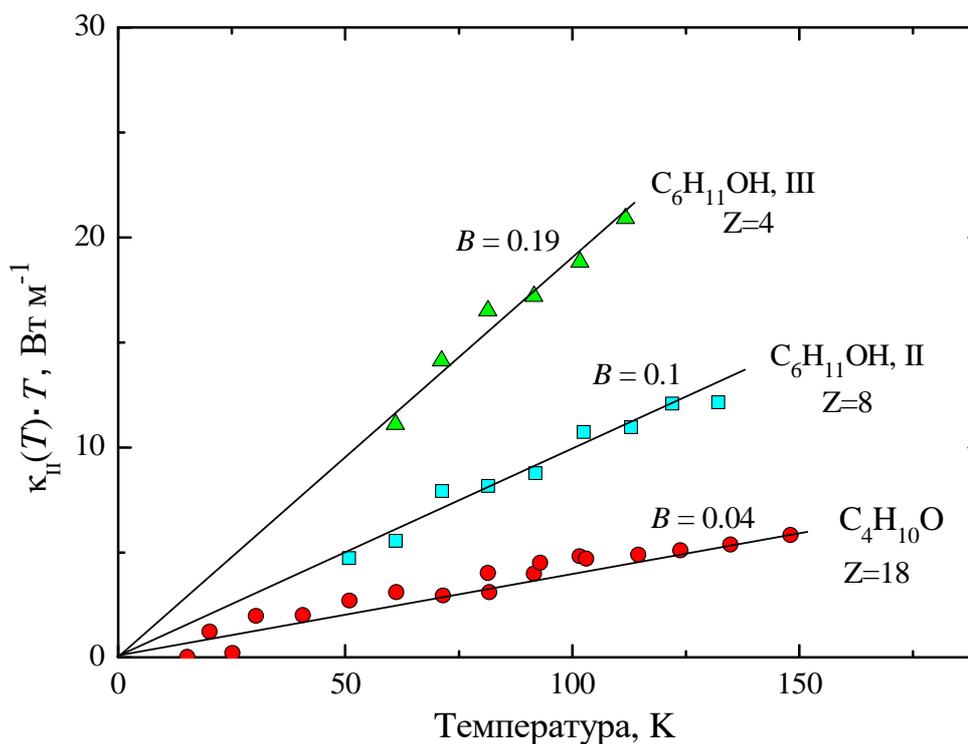


Рис. 4.9 Зависимость теплопроводности вклада диффузонов  $\kappa_{II}(T)$  в  $\kappa(T)$  третбутанола (данные настоящей работы), и двух полиморфов циклогексанола, имеющих различное число молекул  $Z$  в элементарной ячейке [31] в координатах  $\kappa_{II}(T) \cdot T$  от температуры. Символы – экспериментальные данные, а сплошные линии – зависимость  $\kappa_{II}(T) = B \cdot T$

Этот результат не согласуется с предсказанием модели диффузонов [148], согласно которой, теплоперенос диффузонов в ионном кристалле в высокотемпературном пределе описывается следующим выражением:

$$\kappa_{\min} = 0.87k_B Z^{2/3} \left( \frac{\rho N_A}{M} \right)^{2/3} \left( \frac{E}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (4.2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\bar{M}$  – средняя атомная масса,  $Z$  – количество ионов на элементарную ячейку,  $E$  – модуль Юнга,  $\rho$  – плотность,  $N_A$  – постоянная Авогадро.

Исходя из предположения, что добавочный член полностью соответствует переносу тепла диффузорами  $B(Z) = \kappa_{\min}(Z)$ , получим, что интенсивность этого диффузного процесса увеличивается с ростом числа  $Z$  пропорционально  $B(Z) \propto Z^{2/3}$ .

**Таблица 4.4** Параметры  $A$  и  $B$ , определяющие интенсивности фононного и диффузного теплопереноса в упорядоченных структурах молекулярных веществ, соответственно, по данным теплопроводности, измеренной при равновесной упругости пара (изобарная теплопроводность) и при постоянном молярном объеме  $V_m$  (см<sup>3</sup>/моль),  $Z$  - число молекул на элементарную ячейку упорядоченной структуры, а также молярная масса  $M$ . Для некоторых структур приведены плотность  $\rho$ , давление  $P$  и температура Дебая  $\Theta$ .

№ п/п	Вещество	$Z$	$A$ , Вт м <sup>-1</sup>	$B$ , Вт м <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$M$ г/моль	Тепло- проводность
1	Гексаметилене трамин (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> ОЦК, $I43m$	1	80	0.25	152	изохорная, $V_m = 101.5$ , $\Theta = 110$ К [136]
2	Гексан C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Триклинная $P\bar{1}$	1	54	0.05	86	изохорная [137] $V_m = 95,6$ $\Theta = 102$ К
3	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Циклогексен, Стабильная фаза II триклинная $P\bar{1}$	2	34	0.22	82.14	изобарная [1] $\Theta = 102.5$ К, $\rho = 1214$ кг/м <sup>3</sup>
4	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	2	15	0.36	150.2	изобарная

	2-адамтанон, Фаза II моноклинная $P2_1/c$					[4] $V_m=121.6$ [138], $\Theta=112$ К
5	$C_4H_9OH$ 1-бутанол, триклинная, $P1$	2	28	0.32	74.12	изобарная [135] $\Theta=112$ К, $\rho=951$ кг/м <sup>3</sup>
6	Этан $C_2H_6$ упорядоченная $\alpha$ -фаза Моноклинная $P2_1/n$	2	21	0.17	30	изохорная, $V_m=41.6$ [137]
7	$C_{10}H_8$ нафталин моноклинная $P$ $2_1/a$	2	84	0.29	128	изохорная $V_m=103,3$ [136]
8	$C_{14}H_{10}$ антрацен, моноклинная $P$ $2_1/a$	2	90.0	0.33	178.22	изохорная $V_m=138.6$ [136]
9	Ar	4	35.1	0.044	39.95	изохорная $V_m=22.56$ [128]
10	Kr	4	38.2	0.041	83.8	изохорная $V_m=27.1$ [128]
11	Xe	4	16.5	0.061	131.3	изохорная $V_m=37.4$ [128]
12	$N_2O$ кубическая $Pa3$	4	9.2	0.345	44.01	изохорная, $V_m=29.01$ [41] $\Theta=120$ К [136]
13	$N_2O$ Кубическая $Pa$ 3	4	35.7	0.22	44.01	изобарная [141]
14	$CO_2$ Кубическая $Pa$ 3 [	4	40	0.345	44.01	изохорная $V_m=27.58$ [41] $\Theta=128$ К [136]

15	CH <sub>3</sub> OH метанол, орторомбическ ая $P2_12_12_1$	4	14.2	0.24	32.04	изобарная [87, 134]
16	Хлороформ CHCl <sub>3</sub> орторомбическ ая $P_{nma}$	4	5.8	0.23	120	изохорная $V_m = 62.5$ [142]
17	Хлористый метилен CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> орторомбическ ая $P_{bcn}$	4	7.2	0.25	84	изохорная $V_m = 49.1$ [142]
18	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O тетрагидрофура н моноклинная $C2/c$ [46]	4	41	0.2	72.11	изохорная $V_m = 61.5$ [143]
19	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH циклогексанол, метастабильная фаза III, моноклинная $P$ $c$	4	26.9	0.19	100.16	изобарная [144] $\Theta = 133$ К $\rho = 1261.51$ кг/м <sup>3</sup>
20	C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> OD этанол-d, Моноклинная $P$ $c$ [	4	20.1	0.18	52.11	изобарная [30]
21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH этанол, моноклинная $Pc$	4	16.9	0.16	46.07	изобарная [30]
22	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O RS-камфора, орторомбическ ая, $Cmcm$	4	5.5	0.126	152.24	изобарная $P = 0.1$ ГПа [145]
23	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH пропанол-2, триклинная $P\bar{1}$	4	18.5	0.10	60.09	изобарная [22]
24	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH 1-пропанол, моноклинная $P$ $2_1/m$ [	6	21.6	0.1	60.09	изобарная [87]
25	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	8	16.1	0.055	82.14	изобарная

	циклогексен, фаза III моноклинная $P$ $2_1/c$					[1] $\Theta = 100.5$ К, $\rho = 1185$ кг/м <sup>3</sup>
26	$C_6H_{11}OH$ Циклогексанол, стабильная фаза II тетрагональная $P\bar{4}_2c$	8	26.9	0.1	100.16	изобарная [144] $\Theta = 136$ К, $\rho = 1274.8$ кг/м <sup>3</sup> ,
27	$C_4H_9OH$ третбутанол тригональная $P\bar{3}$	18	22.0	0.04	74.12	изобарная [8] $\Theta = 115$ К $\rho = 930$ кг/м <sup>3</sup>
28	$CSr_4$ Фаза II моноклинная $C2/c$	32	7	0.06	331.6	изобарная
29	$CSr_4$ Фаза II моноклинная $C2/c$	32	16	0.055	331.6	изобарная [145]
30	$CCl_4$ моноклинная $C$ $2/c$	32	30	0.06	153.82	изохорная [147]
31	$CCl_4$ моноклинная $C$ $2/c$	32	16	0.08	153.82	изобарная [4] $V_m = 82.4$ $\Theta = 100.3$ К
32	$CCl_3Br$ моноклинная $C2/c$	32	10	0.09	198.27	изобарная [4] $V_m = 78.8$ $\Theta = 63.8$ К
33	$CCl_2Br_2$ моноклинная $C2/c$	32	8.3	0.09	242.72	изобарная [4] $V_m = 82.0$ $\Theta = 58.4$ К
34	$C_6H_{11}CN$ Цианоциклогексан	2*	3.5	0.36	109.17	изобарная [144] $\Theta = 113$ К

\* – оценочное значение, согласно эмпирической аппроксимации  $Z = 0.7 V^{-1}$ , структура ориентационно упорядоченной фазы II является неустановленной.

На рис. 4.10 представлена зависимость величины параметра  $B$  от числа молекул  $Z$  по литературным данным для различных веществ, приведенным в таблице 4.3

В рамках данной модели рост обусловлен эффективной перенормировкой плотности состояний акустических фононов вследствие увеличения плотности оптических фононов в рамках приближения Дебая для описания колебательного спектра кристалла. Сравнение обширной подборки экспериментальных данных и предсказаний этой модели показывают значительные расхождения (см. рис.4.10).

Одним из качественных объяснений этого расхождения может быть влияние оптических фононов. Дисперсионные кривые в случае кристаллических твердых тел состоят из трех акустических ветвей и дополнительных к ним оптических ветвей, число которых определяется числом молекул в элементарной ячейке кристаллической решетки. Так, существует 3 акустические моды,  $3(Z - 1)$  трансляционных оптических мод и  $3Z$  мод. Акустические моды являются основными носителями тепла в кристаллической решетке. Оптические фононы почти не переносят тепло сами по себе по причине очень малой групповой скорости, но они могут влиять на теплопроводность в результате взаимодействия с акустическими фононами. Когда низколежащие оптические моды пересекаются с акустическими, то в области пересечения возникает гибридизация фононных мод [149]. В этом случае, вблизи энергий пересечения, групповая скорость оптических фононов становится заметно больше и их вклад в процесс переноса тепла становится значительно выше. С увеличением количества молекул в элементарной ячейке, количество оптических мод нарастает и в результате их взаимодействия друг с другом их, групповая скорость становится очень малой. Такой процесс приводит к уменьшению параметра  $B$ , при увеличении  $Z$ .

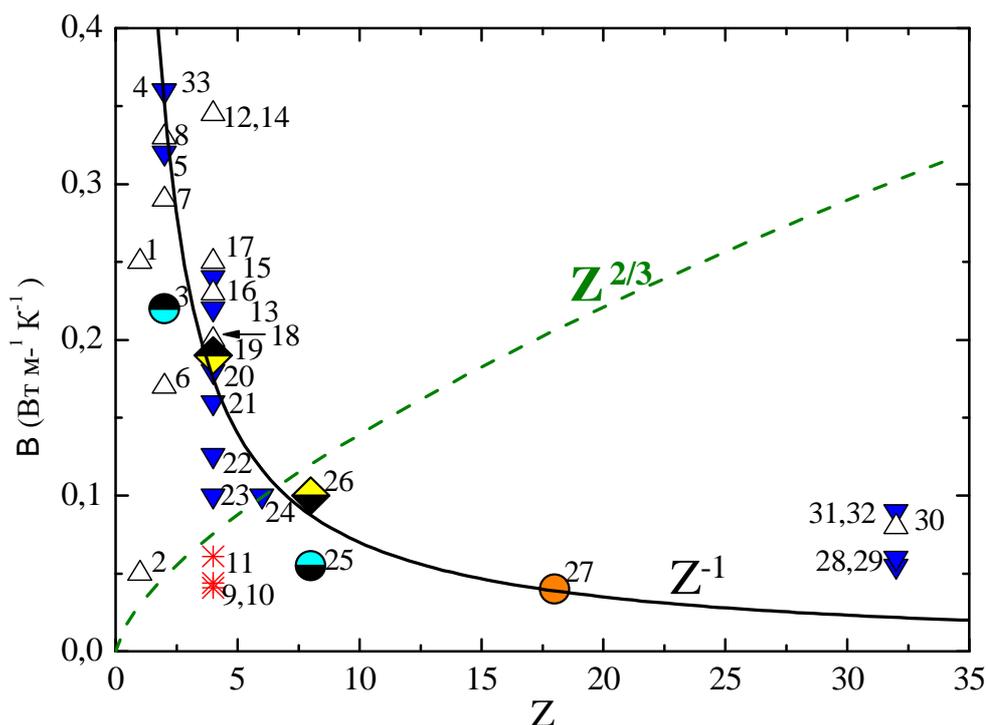


Рис. 4.10 Зависимость параметра  $B$  от количества молекул  $Z$ , приходящихся на элементарную ячейку. Пустые и заполненные символы получены по данным изохорной и изобарной теплопроводности, соответственно, см. Таб. 1. Символы, заполненные наполовину, относятся к данным различных полиморфных фаз циклоцексанола (ромб) и циклогексена (окружность). Цифровые обозначения: 1 – ГМТ, гексаметилентетрамин, 2 – гексан, 3 – циклогексен II, 4 – 2-адамантанон, 5 – 1-бутанол, 6 – этан, 7 – нафталин, 8 – антрацен, 9 – Ar, 10 – Kr, 11 – Xe, 12 –  $N_2O$ , 13 –  $N_2O$ , 14 –  $CO_2$ , 15 – метанол, 16 – хлороформ, 17 – хлористый метилен, 18 – тетрагидрофуран, 19 – циклогексанол III, 20 – этанол-D, 21 – этанол, 22 – RS-камфора, 23 – 2-пропано. 24 – 1-пропанол, 25 – циклогексен, III, 26 – циклогексанол, II, 27 – третбутанол. 28, 29 –  $CBr_4$ , 30 –  $CCl_4$ , 31 –  $CCl_4$ , 32 –  $CCl_2Br_2$ , 33 – цианоциклогексан \*Линии: штриховая – зависимость  $B \sim Z^{2/3}$ , согласно выражению (3) [148], сплошная – эмпирическая аппроксимация  $B = 0.7 Z^{-1}$ .

Идея гибридизации различных типов возбуждений может быть использована для объяснения поведения зависимости теплопроводности как

кристаллов с дальним трансляционным и ориентационным порядком так и ориентационных стекол.

Таким образом, обнаружена зависимость величины диффузного вклада в теплопроводность молекулярных кристаллов от количества атомов на элементарную ячейку. Данное явление может являться следствием гибридизации низколежащих оптических фононных мод с малой групповой скоростью и акустических фононов.

### Выводы

1. Обнаружен эффект влияния беспорядка замещений местоположений атомов хлора атомами брома в молекулах хлоробромометанов ( $CBr_nCl_{4-n}$ , где  $n = 0, 1, 2$ ) на поведение зависимости теплопроводности от температуры. Замещение атомов хлора бромом, с одной стороны, приводит к понижению теплопроводности в области низких температур, а с другой, приводит к повышению теплопроводности в области температур, где реализуется процесс термоактивированных ориентационных перескоков и освобождаются внутримолекулярные степени свободы.
2. Обнаружено универсальное следование кривых температурной зависимости теплопроводности ряда ориентационных стекол закону  $\kappa(T) \sim T^2$  при низких температурах. Показано, что все полученные зависимости по своей величине аналогичны поведению теплопроводности аморфных веществ при очень низких температурах ( $T < 1$  К).
3. Обнаружена зависимость величины диффузного вклада в теплопроводность молекулярных кристаллов от количества атомов на элементарную ячейку. Данное явление может являться следствием гибридизации низколежащих оптических фононных мод с малой групповой скоростью и акустических фононов.

## ВЫВОДЫ

В диссертационной работе решена важная задача в области физики низких температур, а именно: экспериментально установлены особенности теплопроводности при низких температурах кристаллов сформированных из простых циклических молекул в состояниях конформационного и ориентационного беспорядка и обнаружено влияние на теплопроводность структурного беспорядка в расположении примесных атомов в кристаллах с глобулярными молекулами. Основные результаты, которые впервые получены в диссертационной работе, можно сформулировать следующим образом:

1. Обнаружены особенности в низкотемпературной теплопроводности фреона R-113 в ориентационно разупорядоченной фазе. Показано, что широкий минимум на температурной зависимости теплопроводности описывается в рамках модели мягких потенциалов с учетом механизма резонансного рассеяния фононов гармоническими осцилляторами, связанными со степенями свободы молекулы фреона.
2. Обнаружено, что в ориентационном стекле, ориентационном стекле с частичным упорядочением и в полностью упорядоченной фазе твердого циклогексена зависимость теплопроводности от температуры показывает кристаллоподобное поведение с хорошо очерченным максимумом теплопроводности.
3. Установлено, что теплопроводность ориентационных стекол тиофена и циклогексена не имеет характерных для стекол аномалий и при температурах выше максимума теплопроводности аппроксимируется зависимостью  $\kappa(T) = A/T + B$ , а в состояниях, характеризующихся динамическим беспорядком, теплопроводность не зависит от температуры.

4. Обнаружен эффект влияния беспорядка замещений расположения атомов хлора атомами брома в молекулах хлоробромометанов  $CBr_nCl_{4-n}$ , где  $n = 0, 1, 2$  на поведение зависимости теплопроводности от температуры. Замещение атомов хлора бромом, с одной стороны, приводит к снижению теплопроводности в области низких температур, а с другой, приводит к повышению теплопроводности в области температур, где реализуется процесс термоактивированных ориентационных перескоков и освобождаются внутримолекулярные степени свободы.
5. Обнаружено универсальное поведение кривых температурной зависимости теплопроводности ряда ориентационных стекол при низких температурах по закону  $\kappa(T) \sim T^{-2}$ . Показано, что все полученные зависимости по своей величине лежат в пределах, которые являются характерными для аморфных веществ.

В заключение, хотелось бы выразить благодарность всем тем, кто поддерживал меня на всех этапах написания данной работы. Отдельное спасибо - моему научному руководителю, доктору физ. - мат. наук, Кривчикову А. И. за всестороннюю поддержку, предоставленные возможности, а также мудрые и ценные советы, которые я почерпнул за годы аспирантуры и работы под его началом. Рецензентам: доктору физ. - мат. наук Чаговцу Валерию Константиновичу и кандидату физ. - мат. наук Солодовник Анеглине Александровне за плодотворную дискуссию и ценные замечания, которые позволили внести существенные улучшения в текст диссертации.

Огромная благодарность академику НАН Украины Манжелию В. Г., с которым мне выпала честь работать в одном отделе, за определение тематики отдела Тепловых свойств молекулярных кристаллов.

Также хочется выразить искреннюю благодарность коллективу отдела Тепловых свойств молекулярных кристаллов за дружеское отношение, интересные дискуссии и хорошую рабочую атмосферу. Спасибо моим коллегам по лаборатории: кандидату физ. - мат. наук Королюк О. А., доктору физ. - мат. Городилову Б. Я., кандидату физ. - мат. наук Романцовой О. О., кандидату физ. - мат. наук Шараповой И. В. и Горбатенко Ю. В. за плодотворную рабочую обстановку, ценные советы.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Timmermans, J. Globular compounds / J. Timmermans // *Ind. Chim. Beige.* – 1951. – V.16, №1. – P.178–183.
2. Thermal conductivity of molecular crystals with self-organizing disorder / O.A. Korolyuk, A.I. Krivchikov, **G.A. Vdovychenko**, O.O. Romantsova // *УФЖ.* – 2014. – V. 59, № 3. – P. 319–325.
3. Эффекты разупорядочения молекул в теплопроводности твердого тиофена / А.И. Кривчиков, О.А. Королюк, **Г.А. Вдовиченко**, О.О. Романцова // *ФНТ.*– 2014.– Т. 40, № 12. – С. 1430–1435.
4. Effects of site-occupation disorder on the low-temperature thermal conductivity of molecular crystals / O.A. Korolyuk, A.I. Krivchikov, F. J. Bermejo, L. C. Pardo, J. L. Tamarit, A. Jezowski, **G.A. Vdovychenko**, D. Szweczyk // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2015. – V. 407, № 1. – P. 141–148.
5. A universal  $T^2$  behavior of low temperature thermal conductivity of some simple molecular polycrystals / T. Romanova, P. Stachowiak, A. Jezowski, A.I. Krivchikov, **G.A. Vdovychenko** // *Physica B: Condensed Matter.* – 2015. – V. 459, № 459. – P. 93–96.
6. Glassy dynamics versus thermodynamics: the case of 2-adamantanone / D. Szweczyk, A. Jezowski, A.I. Krivchikov, F.J. Bermejo, J.Ll. Tamarit, L.C. Pardo, J.W. Taylor, **G.A. Vdovychenko** // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2015. – V.119, № 26. – P. 8468–8474.
7. Thermal properties of halogen-ethane glassy crystals: Effects of orientational disorder and the role of internal molecular degrees of freedom / A.I. Krivchikov, O. A. Korolyuk, **G.A. Vdovychenko**, J. L. Tamarit, L. C. Pardo, M. Rovira-Esteva, F. J. Bermejo, M. Hassaine, M.A. Ramos // *Journal of Chemical Physics.* – 2015. – V. 14, № 8. – P. 084510-1–084510-10.
8. Thermal conductivity of solid thiophene in an incommensurate orientational state / O. A. Korolyuk, A. I. Krivchikov, **G. A. Vdovichenko**, O. O. Romantsova, Y. V. Horbatenko // *ФНТ.* – 2016. – Т. 42, № 1. – P. 89–96.
9. **Vdovichenko, G. A.** Low temperature thermal conductivity of solid cyclohexene: from orientational disorder to fully-ordered phase / **G. A. Vdovichenko**, I.V. Sharapova, A.I. Krivchikov // 9th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, September 2 – 8, 2012: book of abstr. – Odessa, 2012. – P. 78.
10. Универсальное поведение теплопроводности стеклоподобных молекулярных кристаллов при низких температурах / А.И. Кривчиков, О.О. Романцова, О.А. Королюк, **Г.А. Вдовиченко**, И.В. Шарапова, L.C. Pardo, M.D. Ruiz-Martin, J.Ll. Tamarit, F.J. Bermejo//«XXXVI совещание по физике низких температур (НТ-36)»,

Июль 2 – 6, 2012: тезисы докл. – Санкт- Петербург, 2012. – С. 36.

11. Thermal conductivity of orientational glasses at low temperatures / **Vdovychenko G.A.**, Krivchikov A.I., Korolyuk O.A., Pardo L.C.; Tamarit J.Ll; Bermejo F.J. // 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, July 21 – 26, 2013: book of abstr. – Barcelona, 2013. – P. 355.
12. Self-organizing disorder and low-temperature thermal conductivity of molecular crystals / **G.A. Vdovychenko**, A.I. Krivchikov, O.A. Korolyuk, J.Ll. Tamarit, L.C. Pardo, F.J. Bermejo // “Quantum fluids and solids 2013”, August 1 – 8, 2013: book of abstr. – Matsue, 2013. – P. 45.
13. Thermal and optical properties of molecular crystals with self-organizing disorder / A.I. Krivchikov, **G.A. Vdovychenko**, O.A. Korolyuk, O.O. Romantsova, V.G. Baidakov // XXI Galina Puchkovska International School-Seminar, Spectroscopy of Molecules and Crystals, September 22 – 29, 2013: book of abstr. – Beregove, 2013. – P. 113.
14. **Vdovychenko, G.A.** Glass-like properties of monoclinic phases  $\text{CBrnCl}_{4-n}$ ,  $n=0,1,2$  studied by low temperature thermal conductivity / **G.A. Vdovychenko**, I.V. Sharapova, A.I. Krivchikov // IV International Conference of Young Scientists, “Low Temperature Physics”, June 3 – 7, 2013: book of abstr. – Kharkiv, 2013. – P. 92.
15. Processes of heat transfer in systems with self organizing disorder revealed by low temperature thermal conductivity of molecular orientational glasses / **G.A. Vdovychenko**, A.I. Krivchikov, O.O. Romantsova, O.A. Korolyuk, L.C. Pardo, J.L. Tamarit, F.J. Bermejo // V International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2 – 6, 2014: book of abstr. – Kharkov, 2014. – P. 120.
16. Thermal conductivity of molecular solids: regularities and singularities / A. I. Krivchikov, **G. A. Vdovychenko**, O. A. Korolyuk and O.O. Romantsova // 10th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, August 31 – September 7, 2014: book of abstr. – Almaty, 2014. – P. 46.
17. Debye, P. Zur Theorie der spezifischen Waerme / P. Debye // Annalen der Physik (in German) Leipzig, 1912. – 789–839 p.
18. Berman, R. Thermal Conduction in Solids / Robert Berman. — Clarendon press: Oxford, 1976. — 286 p.
19. Srivastava G. P. The Physics of Phonons / G. P. Srivastava. – Bristol, Philadelphia, New York: Adam Hilger, 1990. — 421 p.
20. Phonon-libron interaction and thermal conductivity of simplest molecular crystals / V. G. Manzhelii, V. B. Kokshenev, L. A. Koloskova [et al.] // ФИТ. — 1975. — Т. 1, № 10. — С. 1302—1310.
21. Kokshenev V. B. High-Temperature Thermoconductivity of Nitrogen-Type Crystals / V. B. Kokshenev, I. N. Krupskii, Yu. G. Kravchenko // Brazilian Journal of Physics. — 1997. — V. 27, № 4. — P. 510—514.
22. Krivchikov A. I. Quantum effects in the thermal conductivity of solid krypton-methane

- solutions / A. I. Krivchikov, B. Ya. Gorodilov, V. G. Manzhelii // *ФHT*. – 2003. – Т. 29, № 9-10. – С. 1012–1017.
23. Konstantinov, V. A. Heat Transfer in Molecular Crystals / V. A. Konstantinov // *Heat Transfer – Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems*. «InTech» Open Access Publisher, 2011. — P. 157—188.
24. Disorder effects on heat transport properties of orientationally disordered crystals / I. V. Sharapova, A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2010. – V. 81, № 9. — P. 094205– 094205.
25. Cahill, D. G. Lattice Vibrations and Heat Transport in Crystals and Glasses / D. G. Cahill, R. O. Pohl // *Ann. Rev. Phys. Chem.* — 1988. — V. 39. — P. 93—121.
26. Cahill D. G. Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau / D. G. Cahill, R. O. Pohl // *Phys. Rev. B*. — 1987. — V. 35, № 8 — P. 4067— 4073.
27. Cahill D. G. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals / D. G. Cahill, S. K. Watson, R. O. Pohl // *Phys. Rev. B*. – 1992. – V. 46, № 10. – P. 6131– 6140.
28. Allen P. B. Thermal conductivity of disordered harmonic solids / P. B. Allen, J. L. Feldman // *Phys. Rev. B*. – 1993. – V. 48, № 17, – P. 12581–12588.
29. Thermal conductivity and localization in glasses: Numerical study of a model of amorphous silicon / J. L. Feldman, M. D. Kluge, P. B. Allen [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 1993. — V. 48, № 17 — P. 12589—12602.
30. Timmermans, J. Plastic crystals: A historical Review / J. Timmermans // *Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press. – 1961. – V.18, № 1. – P. 1 – 8.
31. Effects of internal molecular degrees of freedom on the thermal conductivity of some glasses and disordered crystals / A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk, I. V. Sharapova [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2012. — V. 85, № 1. — P. 014206 —014208.
32. Deuteration effects in the thermal conductivity of molecular glasses / A. I. Krivchikov, F. J. Bermejo, I. V. Sharapova [et al.] // *ФHT*. — 2011. — Т. 37, № 6. — С. 651—658.
33. Scattering of acoustic phonons in disordered matter: A quantitative evaluation of the effects of positional versus orientational disorder / A. I. Krivchikov, A. N. Yushchenko, V. G. Manzhelii [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2006. — V. 74, № 6. — P. 060201(R)-1— 060201(R)-4.
34. Low-temperature properties of crystalline (KBr)  $1-x$  (KCN)  $x$ : A model glass // J.J. De Yoreo, W. Knaak, M. Meissner [et al.] // *Phys. Rev. B*. –1986. – V. 55, № 7. — P. 014219 —014215.
35. Ohta, T. Heat Capacities and Phase Transitions of  $\text{CBrCl}_3$  and  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  // T. Ohta, O. Yamamuro, T. Matsuo // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, № 7. – P. 2403 – 2406.
36. Pardo, L.C. Thermodynamic Measurements on  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}_2$ , and on  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_4$  at High Pressures / L.C. Pardo, Al. Wurflinger // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 308, № 4. – P. 204 – 208.

37. Parat, B. Comparison of the atomic level structure of the plastic crystalline and the liquid phases of  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ : neutron diffraction and Reverse Monte Carlo modeling / B. Parat // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17, № 2. – P. 3359 – 3362.
38. New Microscopic Mechanism for Secondary Relaxation in Glasses / M. Zuriaga, L.C. Pardo, P. Lunkenheimer [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 103, № 2. – P. 075701.
39. Dynamic characterization of crystalline and glass phases of deuterated 1,1,2,2-tetrachloroethane / M.J. Zuriaga, S.C. Perez, L.C. Pardo [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 137, № 2. – P. 054506 – 054509.
40. Narayanamurti, V. Tunneling States of Defects in Solids / V. Narayanamurti, R.O. Pohl // *Rev. Mod. Phys.* – 1970. – V. 42, № 5. – P. 201– 206.
41. Ritort F. Glassy dynamics of kinetically constrained models / F. Ritort, P. Sollich // *Adv. Phys.* – 2003. – V. 52, № 3. – P. 219 – 224.
42. Plyler, E. K. Infrared absorption spectra of organic compounds / E. K. Plyler // *J. Chem. Phys.* – 1949. – V. 17, №1. – P. 218– 219.
43. Dynamic characterization of crystalline and glass phases of deuterated 1,1,2,2 - Tetrachloroethane / S. C. Pérez, M. Zuriaga, P. Serra [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2015. – V. 143, №. 13. – C. 134502.
44. Infrared and Raman Spectra of 1,1,2,2-Tetrachloroethane; Calculation of Normal Vibrations / K. Naito, I. Nakagawa, K. Kuratani [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1955. – V. 23, № 10. – P. 1907–1910.
45. Zietlow, P. Substituted Ethanes. IV. The Rotational Isomers of 1,1,2,2-Tetrachloroethane: Assignments to the Normal Vibrations / P. Zietlow, F. F. Cleveland, and A. G. Meister // *J. Chem. Phys.* – 1956. – V.24, № 1. –P.142–146.
46. Kagarise, E. Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State / E. Kagarise // *J. Chem. Phys.* – 1956. – V. 24, № 5. – P. 300 – 305.
47. Takeda M. Nuclear magnetic resonance in solids / M. Takeda and H. S. Gutowsky // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V. 26, № 2. – P. 577 –579.
48. Brasch, J. W. High-Pressure Effects on Organic Liquids. II. Infrared Spectra and P–V–T Relationships of Rotational Isomers of Some Halogenated Ethanes / J. W. Brasch // *J. Chem. Phys.* –1965. –V. 43, № 10. – P.3473–3476.
49. Rovira-Esteva, M. Interplay between intramolecular and intermolecular structures of 1,1,2,2-tetrachloro-1,2-difluoroethane / M. Rovira-Esteva, N. A. Murugan, L. C. Pardo // *Phys. Rev. B* – 2011. — V. 84, № 2. — P. 064202 — 064209.
50. Kishimoto K. Calorimetric Study of the Glassy State. XIV. Calorimetric Study on Unusual Glass Transition Phenomena in  $\text{CFCl}_2\text{-CFCl}_2$  / K. Kishimoto, H. Suga, S. Seki // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1978. —V. 51, № 6. — P. 1691—1696.
51. Newmark, R. A. NMR Determinations of Barriers to Internal Rotation in Halogen-Substituted Ethanes / R. A. Newmark and C. H. Sederhol // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V.43, № 2. –P.602–623.

52. Newmark, R. A. Internal rotation in liquid 1,2-difluorotetrachloroethane / R. A. Newmark and R. E. Graves // *J. Phys. Chem.* – 1968. – V.72, № 12. –P.4299–4303.
53. Pethrick, R. A. Barriers to internal rotation in some fluorinated ethanes from ultrasonic and spectroscopic measurements / R. A. Pethrick and E. Wyn-Jones // *J. Chem. Soc. A: Inorganic, Physical, Theoretical.* –1971. –V.1. – P. 54–57.
54. Molar heat capacities of four liquid fluorinated and halogenated ethanes / F. Veselý, M. Záborský, P. Barcal, V. Svoboda // *J. Chem. Thermodyn.* – 1988. – V. 20, № 11. – P. 1283–1285.
55. Meingast, C. Orientational glass transition and structural relaxation in solid C<sub>60</sub> / Meingast C., Gugenberger F. // *Modern Physics Letters B.* – 1993. – V. 7, № 27. – P. 1703-1724.
56. Huffman, H.M. The Heat Capacities, Heats of Transition, Heats of Fusion and Entropies of Cyclopentene and Cyclohexene / H.M. Huffman, M. Eaton, G. Oliver // *J. Am. Chem. Soc.* – 1948.– V 70, № 9. –P.2911–2914.
57. Haida O. Orientational glass / O. Haida, H. Suga, S. Seki // *Chem. Lett.* – 1973. – V. 2, № 10. – P. 79 – 85.
58. Haida O. Calorimetric study of the glassy state XII. Plural glass-transition phenomena of ethanol / O. Haida, H. Suga, S. Seki // *J. Chem. Thermodyn.* —1977. — V. 9, № 12. — P. 1133—1148.
59. Ibberson, R.M. Crystal Structures and Glassy Phase Transition Behavior of Cyclohexene / R.M. Ibberson, M.T.F. Telling, S. Parson // *Cryst. Growth & Desing* – 2008 – V. 8, №2. –P.512–518.
60. Strong and fragile plastic crystals / C. A. Angell, A. Dworkin, P. Figuiere [at al.] // *J. Chem. Phys. et Phys. Chim. Biol.* — 1985. — V. 82, № 7/8. — P. 773—777.
61. Andre, D. Thermodynamic propertie of thiophene / D. Andre and H. Szwarc // *Phase Transitions.* – 1991. – V. 31, № 4. – P. 59 – 66.
62. Thermodynamic Properties of Thiophene / G. Waddington, J. W. Knowlton, D. W. Scott [at al.] // *J. Am. Chem.Soc.* – 1949. – V.71, № 3. –P.797–808.
63. Andre, D. X-ray evidence for incommensurate phases in crystalline thiophene. An effect of the pseudo-pentagonal molecular symmetry? / D. Andre and H. Szwarc // *J. Physique.* – 1986. – V 47, № 1. – P. 61–70.
64. Observation of an incommensurate phase in the stable phase sequence of deuterated thiophene by powder neutron diffraction / F. Dunstetter, D. Andre, A. Gonthier-Vassal [at al.] // *Chemical Physics.* – 1993. – V.175, № 2. –P. 475–482.
65. Orientational ordering in the low-temperature stable phases of deuterated thiophene / F. Damay, J. Rodriguez-Carvajal, D. Andre [at al.] // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science.* – 2008. – V. 64, № 5. – P.589–595.
66. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Метанол>
67. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Этанол>

68. [http://ru.wikipedia.org/wiki/Пропиловый спирт](http://ru.wikipedia.org/wiki/Пропиловый_спирт)
69. [http://en.wikipedia.org/wiki/Isopropyl alcohol](http://en.wikipedia.org/wiki/Isopropyl_alcohol)
70. <http://www.fotosearch.com/photos-images/butanol.html>
71. <http://en.wikipedia.org/wiki/2-Butanol>
72. <http://en.wikipedia.org/wiki/Isobutanol>
73. [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6c/Tert-butanol-3D- balls.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6c/Tert-butanol-3D-balls.png)
74. Hexamer formation in tertiary butyl alcohol (2-methyl-2-propanol  $C_4H_{10}O$ ) / P.A. McGregor, D.R. Allan, S. Parsons and S.J. Clark // *Acta Cryst. B* – 2006. – V. 62, № 3. – P. 599 – 564.
75. Parrott, J. E. Thermal conductivity of solids / J. E. Parrott, A. D. Stuckes. — S.-London.: Pion Limited, 1975. — 157 p.
76. Krivchikov, A. I. A Setup for Studying the Low-Temperature Thermal Conductivity of Powder Samples / A.I. Krivchikov, B.Ya. Gorodilov and O.A. Korolyuk // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2005. – V. 48, № 3. – P. 417 – 421.
77. Городилов, Б. Я. Теплопроводность твердых водорода и дейтерия: дис. канд. физ. – мат. наук : 01.04.09 / Городилов Борис Яковлевич. – Харьков, 1987. – 95 с.
78. Zeller R.C. Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids / R.C. Zeller and R. O. Pohl // *Phys. Rev. B*. – 1971. – V.4, №6. – P. 2029 – 2041.
79. Interaction of soft modes and sound waves in glasses / U. Buchenau, Yu. M. Galperin, V. L. Gurevich [at al.] // *Phys. Rev. B*. — 1992. — Vol. 46, № 5. — P. 2798—2808.
80. Amorphous Solids: Low Temperature Properties / J. Jäckle, W.A. Phillips // *Topics in current Physics*. –1981. – V. 24.
81. Ramos, A. Low-temperature thermal conductivity of glasses within the soft-potential model / A. Ramos, U. Buchenau // *Phys. Rev. B*. — 1997. — Vol. 55, № 9. — P. 5749—5754.
82. Ramos, M. A. Beyond the Standard Tunneling Model: The Soft-Potential Model/ M. A. Ramos and U. Buchenau, // *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*. – Springer Berlin Heidelberg, 1998. – C.527–569.
83. Quantitative Assessment of the Effects of Orientational and Positional Disorder on Glassy Dynamics / M. A. Ramos, S. Vieira, F. J. Bermejo [at al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — V. 78, № 1. — P. 82—85.
84. Parshin D. A. Interactions of soft atomic potentials and universality of low-temperature properties of glasses / D. A. Parshin // *Phys. Rev. B*. — 1994. — V. 49, № 14. — P. 9400—9418.
85. Krivchikov A.I. Thermal conductivity of solid monohydroxyl alcohols in polyamorphous states / A. I. Krivchikov, O.A. Korolyuk and I.V. Sharapova// *Low Temp. Phys.* – 2012. – V. 38, №1. –P 74–79.
86. Experimental evidence of the role of quasilocalized phonons in the thermal conductivity of simple alcohols in orientationally ordered crystalline phases / A. I. Krivchikov, F. J.

- Bermejo, I. V. Sharapova, [et al.]// *Low Temp. Phys.* – 2009. V – 35, № 6. – P. 1143–1150.
87. Thermal Conductivity of Crystalline Deuterated Methane / P. Stachowiak, E. Pisarska, A. Krivchikov, [et al.]// *JLTP.* –2005. – V. 139, № 6. – P 563 – 566
88. Incommensurate Systems as Model Compounds for Disorder Revealing. Low-Temperature Glasslike Behavior. / G. Reményi, S. Sahling, K. Biljaković [et al.] // *Phys. Rev. Let.* – 2015. –V. 114, № 19. –P. 195502.
89. Pérez-Castañeda, T. Suppression of tunneling two-level systems in ultrastable glasses of indomethacin. / T. Pérez-Castañeda, C. Rodríguez-Tinoco, J. Rodríguez-Viejo // *PNAS.* – 2014. – V. 11, №31. – P. 11275–11280.
90. André D. X-ray evidence for incommensurate phases in crystalline thiophene. An effect of the pseudo-pentagonal molecular symmetry / D. André, H. Szwarc // *J. Phys. France.* – 1986. – V. 47, № 1. – P. 61 – 70.
91. Ceccaldi D. X-ray diffuse scattering by cyclohexanol in the plastic phase: A theoretical model including orientational and translational molecular correlations / D. Ceccaldi // *Phys. Rev. B.* — 1985. — V. 31, № 12. — P. 8221—8225.
92. Bee, M. Quasielastic neutron scattering study of reorientational motions in 2-adamantanone  $C_{10}H_{14}O$  / M. Bee, J. Amoureux / *Mol. Phys.* – 1982 –V.83, №3. – P.533–550.
93. Romanini, M. Emergence of glassy-like dynamics in an orientationally ordered phase. /M. Romanini, Ph. Negrier, J.Ll. Tamarit, // *Phys. Rev. B.* –2012. –V.85, № 13. – P. 134201.
94. Andersson, O. Thermal conductivity of crystalline and glassy crystal cyclohexanol under pressure / O. Andersson, R. G. Ross, G. Backstrom // *Mol. Phys.* — 1989. — V. 66, № 3. — P. 619—635.
95. Ohta T. Heat Capacities and Phase Transitions of  $CBrCl_3$  and  $CBr_2Cl_2$  /T. Ohta, O. Yamamuro, T. Matsuo// *J. Phys. Chem.* –1995. –V.99, № 8. –P. 2403–2407.
96. Slack G.A. Thermal Conductivity of Elements with Complex Lattices: B, P, S / G.A. Slack // *Phys. Rev.* –1965. –V.139, № 2A. –P. A507–515.
97. Chudnovskii A. F. Investigation of the thermal conductivity of molecular crystals / A. F. Chudnovskii, B. M. Mogilevskii, V. G. Surin // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics.* — 1970. — V. 19, № 4. — P. 1295—1298.
98. Slack G.A. The thermal conductivity of nonmetallic crystals / G.A. Slack // *Solid State Phys.* – 1979. – V. 34. – P. 1 – 71.
99. Deuteration effects in the thermal conductivity of molecular glasses /A.I. Krivchikov, F.J. Bermejo , I.V. Sharapova [et al.]// *Low Temp. Phys.* –2011. – V.37, № 50. – P. 651–958.
100. Miscibility study in stable and metastable orientational disordered phases in a two-component system  $(CH_3)CCl_3 + CCl_4$  / L.C Pardo, M Barrio, J.Ll Tamarit [et al.] // *Chem.*

- Phys. Lett. –1999. –V. 308, № 3–4. – P. 204–210.
101. Stable and Metastable Phase Diagram of the Two-Component System  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}-(\text{CH}_3)\text{CCl}_3$ : An Example of Crossed Isodimorphism / L.C. Pardo, M. Barrio, J. Ll. Tamarit // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. –V.105, № 42. –P. 10326–10334.
  102. The Two-Component System  $\text{CCl}_4 + \text{CBrCl}_3$ . Inference of the Lattice Symmetry of Phase II of  $\text{CBrCl}_3$  /M. Barrio, L. C. Pardo, J. L. Tamarit [et al.] // *J. Phys. Chem. B* – 2004. –V 108, № 30. – P. 11089 –11096.
  103. Monoclinic mixed crystals of halogenomethanes  $\text{CBr}_{4-n}\text{Cln}$  ( $n = 0, \dots, 4$ ) /P. Negrier, J. Ll. Tamarit, M. Barrio [et al.] // *Chem. Phys.* –2007. –V. 336, № 2-3. – P. 150–156.
  104. Two-component System  $\text{CCl}_4 + (\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ : Extrema in Equilibria Involving Orientationally Disordered Phases / M. Barrio, L.C. Pardo, J. L. Tamarit [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V.110, № 24, – P. 12096–12103.
  105. Polymorphism of  $\text{CBrCl}_3$  /B. Parat, L. C. Pardo, M. Barrio [et al.] // *Chem. Mater.* – 2005. –V.17, № 13. – P. 3359–3365.
  106. Polymorphism of  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  /M. Barrio, J.Ll. Tamarit, P. Negrier [et al.] // *New J. Chem.* – 2008. – V.32, № 2. – P. 232–239.
  107. High-pressure properties inferred from normal-pressure properties /J.Ll. Tamarit,M. Barrio, L.C. Pardo [et al.] // *J. Phys. Condens.Matter.* –2008. –V. 20, № 24. – P. 244110.
  108. Bazyleva, A. B. Thermodynamic properties of 2-adamantanone in the condensed and ideal gaseous states. / A.B. Bazyleva, A.V. Blokhin, G.J. Kabo // *Thermochimica Acta* – 2006. –V. 451, №1-2. – P. 65–72.
  109. Atake T. Heat capacity of solid carbon tetrachloride from 3 to 50 K / T. Atake, H. Chihaha // *J. Chem. Thermodyn.* – 1971, –V.3, № 1. –P. 51–60.
  110. Ohta, T. Heat Capacities and Phase Transitions of  $\text{CBrCl}_3$  and  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  / T. Ohta, O. Yamamuro, T. Matsuo // *J. Phys. Chem.* – 1995 – V.99, № 8. – P. 2403–2407.
  111. Polymorphism of 2-Adamantanone / Ph. Negrier, M. Barrio, M. Romanini [et al.] // *Cryst. Growth Des.* – 2014 – V.14, № 5. – P. 2626–2632.
  112. Lubetkin, S. D. The variability of the rate of growth of adamantane crystals from the vapour under constant conditions / S.D. Lubetkin, W.J. Dunning // *J. Cryst. Growth.* – 1978. – V. 43, № 1. – P. 77 – 80.
  113. A study of defects in plastic crystals by means of density measurements /P.F. Higgins, R.A.B. Ivor, L.A.K. Staveley [et al.] // *Journal of the Chemical Society (Resumed).* –1964.– P. 5762–5768.
  114. Vibrational Spectra of Liquid and Crystalline  $\text{CF}_4$  / R.P. Fournier, R. Savoie, F. Bessete [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1968. –V. 49, №3. –P. 1159–1164.
  115. Gilbert M. The Raman spectra of liquid and plastic  $\text{CF}_4$  and transition dipole–transition dipole interaction /M. Gilbert, M. Drifford // *J. Chem. Phys.* – 1977. – V.66, № 7. – P 3205–3214.

116. Davies, G. J. Rotational Brownian motion in liquid and plastic crystalline  $\text{CBr}_4$  from far infrared induced absorptions / G.J. Davies, G.J. Evans, M. Evans // *J. Chem. Soc. Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics.*–1976. – V.72.–P. 2147–2154;
117. Sunder S. Raman studies of reorientation of carbon tetrachloride molecules in the liquid and plastic solid phases / S. Sunder, R.E.D. McClung // *Chem.Phys.* – 1973. – V.2, № 4. – P. 467–472.
118. Temleitner L. The origin of diffuse scattering in crystalline carbon tetraiodide / L. Temleitner, L. Pusztai // *J. Phys. Condens. Matter* – 2013. – V.25, № 45. – P. 454209.
119. Zuriaga, M. Rotational relaxation characteristics of the monoclinic phase of  $\text{CCl}_4$  / M. Zuriaga, M. Carignano, P. Serra // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V.135, №4. – P.044504.
120. Sherwood, J.N. *The Plastically Crystalline State* / Sherwood J. N. – John Wiley & Sons: New York, 1979. – P. 265.
121. Thermal conductivity of solid methane / A. Jezowski, H.Misiorek, V.V.Sumarokov [et al.] // *Phys.Rev.B.* – 1997. –V. 55, № 9. –P 5578–5580.
122. Thermal conductivity of crystalline deuterated methane / P.Stachowiak, E. Pisarska, A. Krivchikov [et al.] // *J. Low. Temp. Phys.* – 2005 – V.139, № 5-6. –P. 563–566.
123. Calculation of Quantum Tunneling for a Spatially Extended Defect: The Dislocation Kink in Copper Has a Low Effective Mass / T. Vegge, J.P. Sethna, S.-A. Cheong [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 86, № 8. – P. 1546 – 1549.
124. Fefferman, A.D. Elastic properties of polycrystalline Al and Ag films down to 6 mK / A.D. Fefferman, R.O. Pohl, J.M. Parpia // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82, № 6. – P. 064302-1 – 064302-10.
125. Изохорная теплопроводность кристаллов Кг и Аг. Перенос тепла вакансиями / А.И. Бондаренко, В.Г. Манжелей, В.А. Попов [и др.] // *ФНТ.* – 1982. – V. 8, № 11. – P. 1215 – 1225.
126. Закон  $\Lambda \sim 1/T$  и изохорная теплопроводность отвердевших инертных газов / В.А. Константинов, В.Г. Манжелей, М.А. Стржемечный [и др.] // *ФНТ.* – 1988. – Т. 14, №1. – С. 90 – 100.
127. Isochoric thermal conductivity of solid nitrogen / V.A. Konstantinov, V.G. Manzhelii, V.P. Revyakin and V.V. Sagan // *ФНТ.* – 2005. – V. 31, № 5. – P. 553 – 557.
128. Isochoric thermal conductivity of solid carbon oxide: the role of phonons and “diffusive” modes / V.G. Manzhelii, V.A. Konstantinov, V.P. Revyakin [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – V. 18, № 43. – P. 9901 – 9910.
129. Низкочастотные особенности фононных спектров и низкотемпературная термодинамика неупорядоченных твердых растворов / И.А. Господарев, В.И. Гришаев, А.В. Еременко [и др.] // *ФНТ.* – 2014. – Т. 40, № 11. – С. 1296 – 1312.
130. Sharma S.K. Thermal conductivity of solids at high temperatures and high pressures / S.K. Sharma, S.K. Srivastava, B.S. Sharma // *Int. J. of Modern Physics B.* – 2007. – V. 21, № 25. – P. 4419 – 4428.

131. Hofmeister, A.M. Pressure dependence of thermal transport properties / A.M. Hofmeister // PNAS. – 2007. – V. 104, № 22. – P. 9192 – 9197.
132. Heat transfer in solid methyl alcohol / O.A. Korolyuk, A.I. Krivchikov, I.V. Sharapova [et al.] // ФНТ. – 2009. – Т. 35, № 4. – С. 380 – 384.
133. Thermal properties and brillouin-scattering study of glass, crystal, and "glacial" states in n-butanol / M. Hassaine, R.J. Jiménez-Riobóo, I.V. Sharapova [et al.] // Journ. Chem. Phys. – 2009. – V. 131, № 17. – P. 174508-1 – 174508-8.
134. Константинов, В. А. Перенос тепла низкочастотными фононами и "диффузными" модами в молекулярных кристаллах / В.А. Константинов // ФНТ. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 567 – 576.
135. Konstantinov V.A. Isochoric thermal conductivity of solid *n*-alkanes:hexane C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> / V.A. Konstantinov, V.P. Revyakin, V.V. Sagan // ФНТ. – 2011. – Т. 37. № 5. – С. 531 – 534.
136. Polymorphism of 2-Adamantanone / Ph. Negrier, M. Barrio, M. Romanini [et al.] // Cryst. Growth Des. – 2014. – V. 14, № 5. – P. 2626 – 2632.
137. Thermodynamic properties of 2-adamantanone in the condensed and ideal gaseous states / A.B. Bazyleva, A.V. Blokhin, G.J. Kabo [et al.] // Thermochim. Acta. – 2006. – V. 451, № 1–2. – P. 65 – 72.
138. McGaughey, A. J. H. Thermal conductivity decomposition and analysis using molecular dynamics simulations. Part I. Lennard-Jones argon / A.J.H. McGaughey and M. Kaviani // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 2004. – V. 47, № 8. – P. 1783 – 1798.
139. Теплопроводность твердых N<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> / Колоскова Л.А., Крупский И.Н., Манжелей В.Г. [и др.] // Физика конд. сост. – 1974. – Т. 31. – С. 69 – 72.
140. Константинов В.А. Изохорная теплопроводность твердых CHCl<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Роль вращательного движения молекул / В.А. Константинов, В.Г. Манжелей, С.А. Смирнов // ФНТ. – 1991. – Т. 17, № 7. – С. 883 – 888.
141. Особенности переноса тепла в твердом тетрагидрофуране / В.А. Константинов, В.В. Саган, В.П. Ревякин [и др.] // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 11. – С. 1290 – 1296.
142. Effects of internal molecular degrees of freedom on the thermal conductivity of some glasses and disordered crystals / A.I. Krivchikov, O.A. Korolyuk, I.V. Sharapova [et al.] // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 85, № 1. – P. 014206-1– 014206-10.
143. Andersson O. Chirality and the thermophysical properties of molecular solid phases under pressure: (+)- and (±)-camphor / O. Andersson, R.G. Ross, A. Jezowski // Molec. Phys. – 1990. – V. 70, № 6. – P. 1065 – 1083.
144. Andersson P. Thermal resistivity, heat capacity, and phase diagram of carbon tetrabromide under pressure / P. Andersson, R.G. Ross // Molec. Phys. – 1980. – V. 39, № 6. – P. 1359 – 1368.
145. Konstantinov, V. A. Isochoric thermal conductivity and thermal pressure of solid CCl<sub>4</sub> / V.A. Konstantinov, V.G. Manzhelii, S.A. Smirnov // Phys. Stat. Sol. (b). – 1991.

– V. 163, № 2. – P. 368 – 374.

146. Thermal conductivity of single-and multi-phase compositions in the  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$  system / A.M. Limarga, S. Shian, R.M. Leckie [et al.] // J. of the Europ. Ceramic Soc. – 2014. – V. 34, № 12. – P. 3085 – 3094.
147. Low-temperature specific heat and glassy dynamics of a polymorphic molecular solid / C. Talon, M.A. Ramos, S. Vieira [et al.] // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58, № 2. – P. 745 – 755.