

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

На правах рукописи

КАРАЧЕВЦЕВА Анна Валентиновна

УДК 536.21: 538.913

ИЗОХОРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

01.04.09 – физика низких температур

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
Константинов Вячеслав Александрович,
доктор физ.-мат. наук

Харьков – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
РАЗДЕЛ 1. ТЕПЛОПЕРЕНОС В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ	
(ОБЗОР).....	12
1.1 Общие сведения о молекулярных кристаллах.....	12
1.2 Трансляционно-ориентационное взаимодействие.....	13
1.3 Общая классификация углеводов.....	14
1.4 Циклические соединения.....	15
1.5 Перенос тепла фононами.....	18
1.5.1 Нижний предел теплопроводности.....	25
Выводы	30
РАЗДЕЛ 2. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	
2.1 Методика измерения изохорной теплопроводности.....	31
2.2 Методика выращивания образцов.....	38
2.3 Определение молярного объема образцов.....	39
2.4 Зависимость теплопроводности от молярного объема.....	41
Выводы	43
РАЗДЕЛ 3. ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В ЦИКЛИЧЕСКИХ	
УГЛЕВОДОРОДАХ.....	44
3.1 Ориентационно упорядоченные фазы.....	44
3.2 Ориентационно разупорядоченные (пластические) кристаллические фазы.....	45
3.3 Особенности переноса тепла в ориентационно разупорядоченных фазах молекулярных кристаллах.....	51
3.4 Перенос тепла в ориентационно разупорядоченных фазах циклических углеводов с «плоской» неометрией молекул.....	61
3.4.1 Фуран.....	62
3.4.2 Изохорная теплопроводность твердого тиофена.....	68

Выводы	73
РАЗДЕЛ 4. ПЕРЕНОС ТЕПЛА В ОРИЕНТАЦИОННО РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗАХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С «НЕПЛОСКОЙ» ФОРМУЛ МОЛЕКУЛ	75
4.1 Перенос тепла в «пластических фазах» I и II циклопентана.....	75
4.2 Особенности переноса тепла в твердом циклогексене.....	84
4.3 Теплопроводность твердого тетрагидрофурана	94
Выводы	103
ВЫВОДЫ.....	104
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	107

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

κ	– теплопроводность;
W	– тепловое сопротивление;
Θ_D	– температура Дебая;
Θ_E	– температура Эйнштейна;
ω_D	– дебаевская частота;
S_m	– энтропия плавления;
S_f	– энтропия фазового перехода;
g	– коэффициент Бриджмена;
$l(\omega)$	– длина свободного пробега фонона;
κ_{min}	– нижний предел теплопроводности;
κ_{meas}	– экспериментально измеренная теплопроводность;
λ	– длина волны фонона;
V_m	– молярный объём;
T_m	– температура плавления;
T_f	– температура фазового перехода;
T_g	– температура стеклования;
T_0	– температура выхода на изохорные условия $V=const$;
κ_{ph}	– вклад в теплопроводность низкочастотных фононов;
κ_{dif}	– вклад в теплопроводность «диффузных» мод;
ОР	– ориентационно разупорядоченная фаза.
ОУ	– ориентационно упорядоченная фаза;
ТО	– трансляционно - ориентационное взаимодействие;
ЯМР	– ядерный магнитный резонанс;
ИКС	– инфракрасная спектроскопия;
ДТА	– дифференциальный термический анализ
J	– параметр показывает способность данного вещества к пластическому поведению

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одним из чрезвычайно важных научных направлений в физике конденсированного состояния при низких температурах является исследование процессов переноса энергии и тепла. Для атомарных кристаллов механизмы переноса тепла достаточно хорошо изучены, и существующая теория довольно хорошо согласуется с экспериментом. В молекулярных кристаллах, а именно, в циклических углеводородах на эффективность переноса тепла влияет целый ряд механизмов, при изучении которых необходимо учитывать не только трансляционное, а и ориентационное движение молекул в узлах кристаллической решетки, а в некоторых случаях и внутримолекулярные колебания. Таким образом, для разных молекулярных кристаллов эти механизмы определяются параметрами конкретного межмолекулярного взаимодействия, при этом теоретические расчеты теплопроводности таких кристаллов являются очень трудной задачей.

В циклических углеводородах, в зависимости от геометрии молекул и соотношения сил центрального и нецентрального взаимодействия, ориентационное движение молекул может иметь колебательный или вращательный характер. При довольно низких температурах молекулы в таких кристаллах совершают малые колебания (либрации) вокруг выбранных осей. При повышении температуры среднеквадратичные амплитуды колебаний увеличиваются, в результате, ориентация молекулы, локализованная в данном узле кристаллической решетки, может скачкообразно изменяться. Граничным случаем такого «переориентационного» движения является заторможенное или практически свободное вращение молекул в узлах решетки. Кристаллы с заторможенным или почти свободным вращением молекул, как правило, формируют высокотемпературную «пластическую», или ориентационно разупорядоченную фазу, в которой вращательное движение молекул напоминает их движение в жидком состоянии.

При построении теории транспортных явлений в кристаллах, обычно предполагают, что плотность (молярный объем) образца не зависит от температуры,

и рассматривают температурную зависимость теплопроводности кристаллов при постоянном объеме $\kappa_V(T)$. В то же время в большинстве экспериментов измерения проводятся при постоянном давлении $\kappa_P(T)$. Из-за этого при сопоставлении теории и эксперимента необходимо или учитывать влияние теплового расширения образцов на теплопроводность, или проводить измерения теплопроводности при постоянном объеме, что является наиболее важным при изучении теплопроводности молекулярных кристаллов при температурах близких к температуре плавления образцов.

Исследования изохорной теплопроводности ряда молекулярных кристаллов позволили установить закономерности переноса тепла в ориентационно упорядоченных фазах. Было установлено, что сильное трансляционно-ориентационное взаимодействие дает значительный вклад в теплоспротивление, при этом значительная часть тепла переносится «диффузными» модами. В то же время в ориентационно разупорядоченных «пластических» фазах молекулярных кристаллов особенности переноса тепла, в частности «вращательный» вклад в полное теплоспротивление, были практически не исследованы. Более специфический пример ориентационно разупорядоченной фазы в молекулярных кристаллах – фаза с вращательным движением молекул вокруг выбранной оси или вращением фрагментов молекул циклических углеводов. Получение новых данных касательно изохорной теплопроводности циклических углеводов должно способствовать выявлению новых закономерностей переноса тепла в молекулярных кристаллах.

Таким образом, важность выше приведенных нерешенных вопросов, связанных с механизмами переноса тепла в ориентационно разупорядоченных фазах циклических углеводов, определяет **актуальность** данной диссертационной работы.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертационная работа выполнялась в отделе «Тепловых свойств молекулярных кристаллов» Физико-технического института низких температур им. Б. И. Веркина НАН

Украины. Результаты, на которых основана настоящая диссертация, получены в ходе выполнения ведомственных тематических программ Национальной Академии наук Украины: «Молекулярные твердые тела и наноструктуры при низких температурах» (номер государственной регистрации 0107U000941, срок выполнения 2007 – 2011), «Элементарные возбуждения и фазовые состояния простых молекулярных твердых тел и наноструктур» (номер государственной регистрации 0112U002639, срок выполнения 2012 – 2016) и совместного научного проекта НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований «Метастабильные состояния простых конденсированных систем» (номер государственной регистрации 0112U003554, срок выполнения 2012 – 2013)

Цель и задачи исследования. *Цель* диссертационной работы заключается в экспериментальном установлении механизмов и закономерностей переноса тепла в циклических углеводородах с разным характером вращательного движения молекул и выявлены особенности поведения теплопроводности таких молекулярных кристаллов при низких температурах.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать температурную зависимость изохорной теплопроводности циклических углеводородов в ориентационно разупорядоченных фазах с плоской геометрией молекул: фуран и тиофен.
- исследовать температурную зависимость изохорной теплопроводности циклических углеводородов с неплоской геометрией молекул: циклопентан, циклогексен.
- установить влияние на поведение изохорной теплопроводности циклических углеводородов циклопентана и тетрагидрофурана так называемого «псевдовращения».
- провести оценки вкладов фононов и диффузных мод в теплопроводность исследованных циклических углеводородов с использованием модифицированной модели Дебая для теплопроводности.

- провести детальное сравнение поведения теплопроводности исследованных циклических углеводородов с ранее изученными (бензол, циклогексан) для установления общих закономерностей переноса тепла.

Объектом исследования являются механизмы переноса тепла в циклических углеводородах в зависимости от геометрии молекул и характера их вращательного движения при температурах порядка и выше температуры Дебая.

Предметом исследования диссертационной работы являются экспериментально полученные зависимости изохорной теплопроводности ряда циклических углеводородов в «пластических» ориентационно разупорядоченных фазах

Методы исследования. Результаты, представленные в работе, были получены на оригинальной установке для исследования изохорной теплопроводности в интервале температур 50 – 300 К. Был использован стационарный метод радиального потока тепла, на образцах с различной плотностью, при условиях высокого давления. Расчеты вкладов фононов и диффузных мод в теплопроводность циклических углеводородов проводились в рамках модифицированной модели Дебая. Подгонка к экспериментальным данным проводились с помощью метода наименьших квадратов.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые экспериментально установлена температурная зависимость изохорной теплопроводности ряда циклических углеводородов, а именно: фурана, тиофена, циклопентана и циклогексена при низких температурах в ориентационно разупорядоченных кристаллических фазах на образцах различной плотности. Показано, что во всех этих веществах изохорная теплопроводность растет с повышением температуры. Определена изохорная теплопроводность твердого циклогексена в последовательности как стабильных так и метастабильных фаз.
2. Впервые для таких углеводородов проведен сравнительный анализ температурных зависимостей изохорной теплопроводности. Показано, что величина эффекта роста теплопроводности с температурой в ориентационно

разупорядоченных фазах коррелирует со степенью растормаживания вращательного движения молекул и, соответственно, с изменением величины второго момента ЯМР.

3. Впервые экспериментально определена температурная зависимость изохорной теплопроводности твердого тетрагидрофурана при низких температурах и обнаружено ее уменьшение с температурой, по закону слабее $1/T$. Показано, что такое поведение обусловлено складом диффузных мод. Установлено, что псевдовращательное движение молекул тетрагидрофурана не влияет на теплопроводность.
4. Для анализа экспериментальных данных и расчета вкладов фононов и диффузных мод в теплопроводность циклических углеводородов применена модифицированная модель Дебая. Впервые показано, что в ориентационно разупорядоченных фазах этих соединений фононный вклад увеличивается с температурой, а диффузный уменьшается, что объясняется ослаблением рассеивания фононов на флуктуациях ближнего ориентационного порядка.
5. Впервые для исследованных углеводородов получены коэффициенты Бриджмена, которые характеризуют зависимость теплопроводности от молярного объема. Определено, что значение коэффициентов находятся в пределах, типичных для ориентационно разупорядоченных фаз молекулярных кристаллов.

Практическое значение полученных результатов. Результаты исследований, которые представлены в диссертационной работе, имеют важное значение для развития фундаментальных представлений о механизмах переноса тепла в циклических углеводородах. Полученные данные касательно влияния геометрии молекул циклических углеводородов на теплопроводность существенно углубляют представления о низкотемпературной динамике молекулярных кристаллов. Результаты работы по оценке влияния вращательного движения молекул циклических углеводородов могут быть использованы для создания каталогов, которые способствуют развитию новых направлений исследований в физике неупорядоченных систем. Новые данные по тепловым свойствам циклических

углеводородов могут быть использованы в различных отраслях науки и техники например могут быть применены при создании на базе молекулярных кристаллов хладагентов, в медицине и космических аппаратах, технологиях использующих высокое давление, при синтезе новых материалов с заданными свойствами, а так же при выполнении геологических и космических исследований. Полученная информация о теплопроводности циклических углеводородов может быть использована при создании справочников о свойствах молекулярных кристаллов.

Личный вклад соискателя. Все результаты, которые приведены в диссертационной работе, получены в соавторстве при непосредственном активном участии автора. Диссертант принимала 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, а так же представлении их на семинарах и конференциях. Соискателем были получены экспериментальные зависимости изохорной теплопроводности от температуры для всех исследованных циклических углеводородов. Диссертантом самостоятельно проведена обработка и анализ экспериментальных данных и проведен сравнительный анализ основных экспериментальных данных изохорной теплопроводности исследованных веществ. Автором так же были рассчитаны коэффициенты Бриджмена для исследованных циклических углеводородов.

Таким образом, личный вклад диссертанта является определяющим.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на таких отечественных и международных конференциях:

- III International Conference for Young Scientists –“Low Temperature Physics”, May 14 – 18, 2012, Kharkiv, Ukraine;
- IX Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, September 2 – 8, 2012, Odessa, Ukraine;

- IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 3 – 7, 2012, Kharkiv, Ukraine;
- International Conference for Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics «HEUREKA», May 15 – 17, 2013, Lviv, Ukraine;
- International Conference of Young Scientists and Post-Graduates IEP'2013, May 20 – 23, 2013, Uzhgorod, Ukraine;
- XIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, СПФКС-14, 20 – 26 ноября, 2013, Екатеринбург, Россия;
- XXI Galina Puchkovska International School - Seminar, Spectroscopy of Molecules and Crystals, September 22 – 29, 2013, Beregove, Crimea, Ukraine;
- V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2 – 6, 2014, Kharkiv, Ukraine;
- International Conference for Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics «HEUREKA», May 15 – 17, 2014, Lviv, Ukraine;
- XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, СПФКС – 15, 13 – 20 ноября, 2014, Екатеринбург, Россия;
- X Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, August 31 – September 7, 2014, Almaty, Republic of Kazakhstan;

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 научных работ, из которых 6 – статьи в специализированных научных изданиях [1-6] и 11 – тезисы докладов на международных и отечественных конференциях [7-17].

РАЗДЕЛ 1

ТЕПЛОПЕРЕНОС В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ (ОБЗОР)

1.1. Общие сведения о молекулярных кристаллах

Молекулярные кристаллы (в первую очередь органические) представляют собой один из самых обширных классов веществ. Они состоят из молекул, связанных друг с другом слабыми ван-дер-ваальсовскими силами (дисперсионными, мультипольными, индукционными) или же слабыми водородными. Внутри молекул между атомами действует намного более прочная, обычно ковалентная связь. В подавляющем большинстве случаев, внутримолекулярные силы и соответствующие им частоты внутримолекулярных колебаний больше чем на порядок превосходят межмолекулярные. Поскольку частоты внутримолекулярных колебаний лежат существенно выше частот решеточных мод, эти два вида движения можно считать независимыми, а молекулы жесткими, недеформируемыми в кристаллической решетке. В самом общем случае построение динамики молекулярных кристаллов требует учета трансляционных колебаний, вращения молекул как целого, вращения фрагментов молекул, а также внутримолекулярных вращений и колебаний. В случае простых молекулярных кристаллов можно ограничиться учетом только первых двух видов движения.

В зависимости от соотношения сил центрального и нецентрального взаимодействия, а также температуры ориентационное движение в молекулярных кристаллах может носить колебательный или вращательный характер. За редкими исключениями (квантовые кристаллы H_2 , D_2 , CH_4 , CD_4) при достаточно низких температурах молекулы совершают малые колебания (либрации) вокруг избранных осей. При повышении температуры среднеквадратичные амплитуды либраций увеличиваются, в результате ориентация молекулы, локализованной в данном узле кристаллической решетки, может скачкообразно изменяться, переходя в другой локальный энергетический минимум кристаллического поля. При достаточно

высокой частоте переориентаций говорят о «заторможенном» вращении молекул в узлах кристаллической решетки. Предельным случаем такого переориентационного движения является сначала затормаживание, а затем свободное вращение молекул в узлах решетки. Для молекулярных кристаллов характерны низкие температуры плавления, большие коэффициенты теплового расширения, высокая сжимаемость, малая твердость. В обычных условиях большинство молекулярных кристаллов – диэлектрики.

Простые молекулярные кристаллы являются удобными объектами для изучения ряда фундаментальных проблем физики твердого тела [18-19]. Структура и свойства молекулярных кристаллов определяется характером межмолекулярного взаимодействия. Как правило, молекулы в кристалле располагаются по принципу плотной упаковки так, чтобы «выступ» одной молекулы приходился на «впадину» другой [20].

Многие механические, структурные и тепловые свойства молекулярных кристаллов, в частности, теплопроводность к сильно зависят от степени ориентационного упорядочения молекул, благодаря чему теплопроводность является весьма чувствительным инструментом исследования беспорядка в различных веществах.

1.2. Трансляционно-ориентационное взаимодействие

Как уже отмечалось выше, основная трудность описания ориентационной подсистемы в молекулярных кристаллах состоит в значительной ангармоничности либрационных движений. Строго говоря, трансляционные и ориентационные виды движения молекул не являются независимыми, а реализуются в виде связанных трансляционно-ориентационных колебаний (ТО взаимодействие). Это обстоятельство существенно усложняет аналитическое описание системы, и его невозможно провести без введения каких-либо упрощающих предположений.

Естественным упрощением является предположение о возможности независимого описания трансляционной и ориентационной подсистем, тогда

движение молекул можно разделить на трансляционные смещения центра масс молекулы и ориентационные, или либрационные смещения, при которых центр тяжести неподвижен. При таком описании ТО взаимодействие приводит лишь к перенормировке скоростей звука и закона дисперсии либрационных возбуждений [18-19].

Многие особенности теплофизических свойств молекулярных кристаллов могут быть объяснены с точки зрения ТО взаимодействия. Это помогает понять, как взаимодействуют между собой смещения центра масс и ориентационное движение с большой амплитудой в молекулярных кристаллах, в результате чего происходит изменение ориентационного порядка [18-19, 21].

В настоящее время имеется лишь несколько работ, в которых теоретически исследовано влияние либрационного и вращательного движения молекул при температурах ($T \geq \Theta_D$) на теплопроводность. Подобные расчеты выполнены для дейтерометана, дейтерированного аммиака и кристаллов типа N_2 в работах [22-26].

1.3. Общая классификация углеводов

Соединения, состоящие из углерода и водорода, называются углеводородами. Существуют несколько видов соединений такого типа, в зависимости от строения углеродных цепей. Среди органических соединений: углеводороды бывают с открытой цепью (не содержащие двойных или тройных связей), разветвленной цепью и замкнутой цепью.

Углеводороды делятся на группы, в зависимости от соотношения углерода и водорода в молекуле. Наиболее богатые водородом соединения, называются насыщенными, и соответственно, менее богатые – ненасыщенными. В свою очередь, ненасыщенные углеводороды делятся на различные подгруппы в зависимости от отношения содержания в них углерода к содержанию водорода [27]. Соединения с замкнутой цепью делятся на:

- Соединения ароматического ряда, характерные наличием бензольного ароматического ядра;

- Ациклические соединения – все остальные карбоциклические соединения. Они различаются по числу атомов углерода в цикле и, в зависимости от характера связей между этими атомами;
- Гетероциклические соединения. В молекулах этих соединений имеются циклы, включающие, кроме атомов углерода атомы других элементов (кислорода, азота, серы и др.);

Соединения каждого из указанных рядов также делятся на классы. В рядах ациклических (жирных) и карбоциклических соединений простейшими являются углеводороды, состоящие только из углерода и водорода. Все остальные соединения этих рядов рассматриваются как производные углеводородов, образованные замещением одного, двух или нескольких атомов водорода в углеводородной молекуле другими атомами или группами атомов.

Атомы или группы атомов, замещающие водород в углеводородной основе, образуют различные группы, обуславливающие общие химические свойства веществ, принадлежащих к одному и тому же классу производных углеводородов.

Ниже приведена краткая классификация углеводородов [28]. Углеводороды типа C_xH_y делятся на следующие подвиды:

- Углеводороды с незамкнутой цепью:
 - Ненасыщенные – алканы C_nH_{2n+2}
 - Насыщенные – алкены C_nH_{2n} , алкадиены C_nH_{2n-2}
- Углеводороды с замкнутой цепью:
 - Алициклические – циклоалканы C_nH_{2n} , циклоалкены C_nH_{2n-2} , циклоалкины C_nH_{2n-4}
 - Ароматические – арены C_nH_{2n-6} где $(n \geq 6)$

1.4. Циклические соединения

Одну из важных групп образуют циклические углеводороды ароматического

ряда. Самым простым из них является бензол C_6H_6 и его гомологи, состав которых отвечает формуле C_nH_{2n-6} . Существуют углеводороды, состоящие из нескольких соединенных между собой бензольных колец (нафталин, антрацен). К гетероциклическим углеводородам относятся соединения, содержащие в цикле кроме атомов углерода один или несколько неуглеродных атомов. Гетероциклы систематизируются в природе по количеству гетероатомов, размерам циклов и по природе связей. Среди гетероциклов особое место занимают молекулы с ароматическим ядром, в которое включен гетероатом.

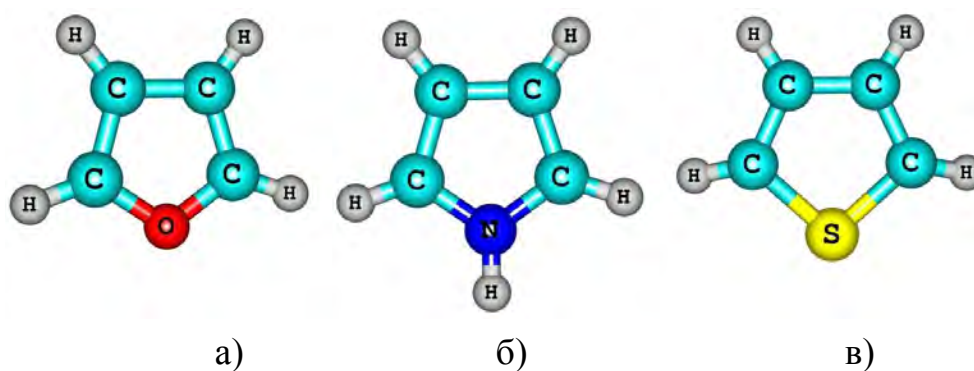


Рис.1.1 Молекулы фурана а), пиррола б) и тиофена в).

Ароматичность этих соединений возрастает в ряду от фурана к тиофену. Кислород, выделяется как наиболее электроотрицательный элемент, а сера отличается высокой поляризуемостью [29].

Для полноты картины необходимо разъяснить понятие конформеров (конформаций). Конформер – это молекулярная структура, которая возникает в результате вращения в молекуле групп атомов вокруг ординарных осей. Каждая конформация характеризуется определенным пространственным расположением атомов и энергией, отвечающей этой конформации. При вращении группы атомов вокруг ординарной оси, потенциальная энергия молекулы претерпевает изменение, которое может быть описано синусоидальной кривой. Конформации, которым соответствуют минимумы на этой кривой, являются устойчивыми. Большинство молекул каждого соединения существуют в одной или нескольких устойчивых конформациях.

Бензол является простейшим циклическим углеводородом, имеющим одну конформацию. Молекула представляет собой плоский шестиугольник. Кроме бензола плоской структурой обладают такие пятичленные гетероциклы, как фуран и тиофен. Молекула тетрагидрофурана рис. 1.2, не имеет плоской структуры и может существовать в виде нескольких конформеров [27].

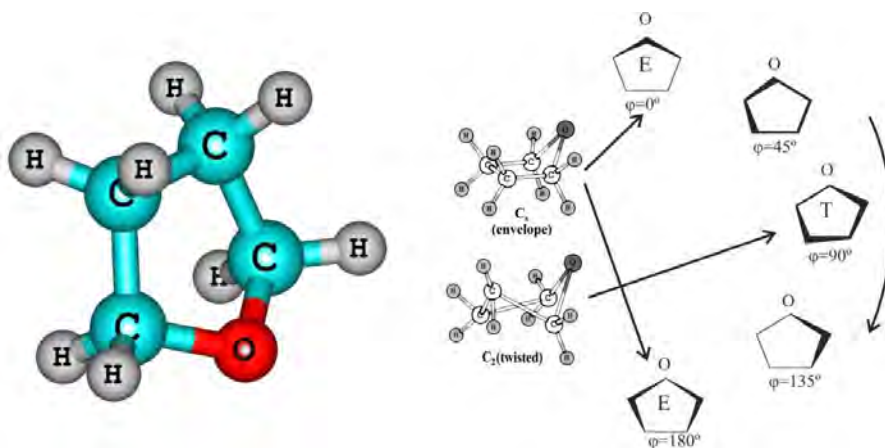


Рис.1.2 Молекула тетрагидрофурана C_4H_8O и ее конформеры.

В нескольких конформациях могут находиться также молекулы циклопентана, циклогексена и циклогексана. Так, например, циклогексен имеет 2 конформации «полукресло», при этом переход из одной конформации в другую происходит через промежуточное состояние и, в целом, такое движение может трактоваться как псевдовращение [30], о чем будет более подробно говориться дальше.

Конформация «скрученная ванна» циклогексана (рис.1.3) находится в гораздо более мелком минимуме энергии, чем жесткий конформер «кресло», и переход между различными формами «скрученная ванна» по механизму псевдовращения требует очень малой энергии активации 6,7 кДЖ/моль, так что такая конформация часто считается гибкой.

Циклопентан имеет две основные конформации «полукресло» и «скрученная» форма, эти конформации могут находиться в динамическом равновесии. Более подробно циклопентан и его конформационные превращения будут рассмотрены далее при обсуждении псевдовращения, поскольку впервые псевдовращение было обнаружено и рассмотрено именно на циклопентане.

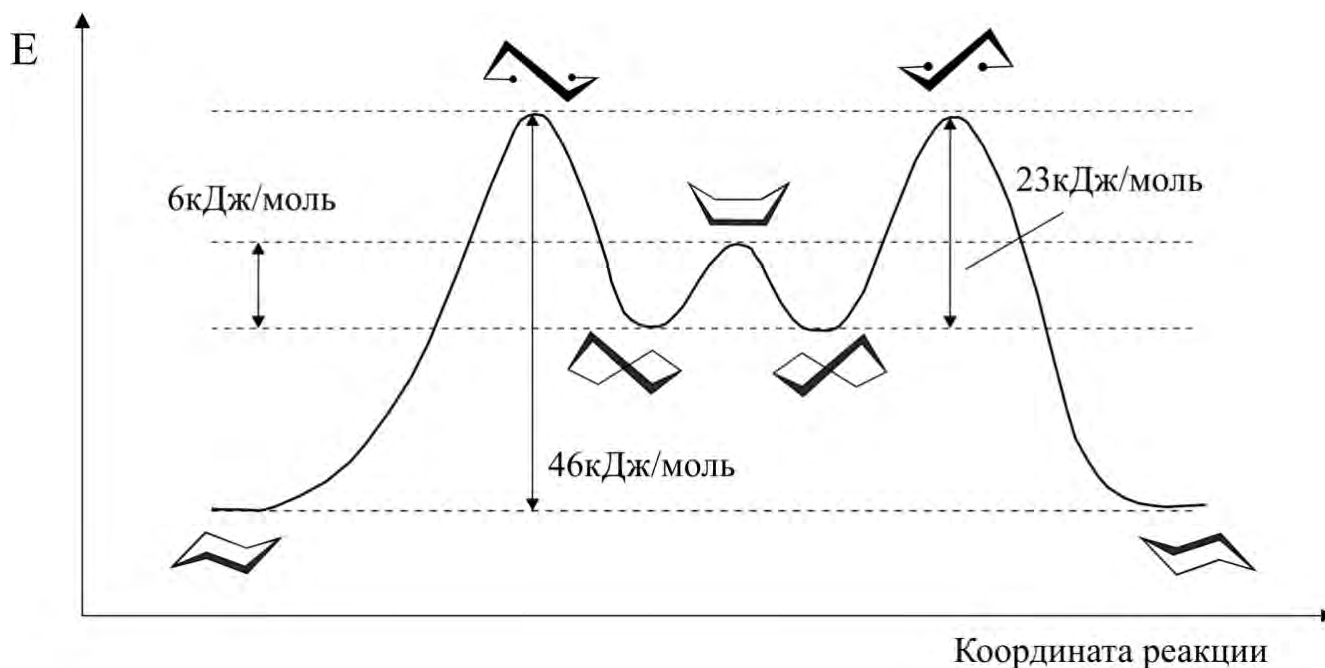


Рис.1.3 Конформеры циклогексана.

1.5. Перенос тепла фононами

В современной теории твёрдого тела предполагается, что при тепловом возбуждении кристалла в нём появляются возбуждения кристаллической решетки – фононы, которые обладают энергией $E = \hbar\omega$ и квазиимпульсом $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Фононы распространяются в кристалле и переносят тепловую энергию. Поток тепла \bar{Q} направлен из области высоких температур в область меньших температур и определяется выражением:

$$\bar{Q} = -\kappa \text{grad}T, \quad (1.1)$$

где, κ – коэффициент теплопроводности. Величина, обратная теплопроводности, называется теплосоппротивлением: $W = 1/\kappa$. Для анизотропного кристалла выражение для теплопроводности (1.1) необходимо записывать в виде тензора:

$$Q_i = -\kappa_{i,j} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (1.2)$$

Коэффициенты $\kappa_{i,j}$ образуют тензор второго ранга. В системе СИ коэффициент теплопроводности измеряется в единицах $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, но довольно часто его записывают в $\text{мВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

В кристаллах с кубической симметрией, а также в поликристаллических образцах теплопроводность κ изотропна.

П. Дебай в 1914 г. сформулировал свою теорию теплоемкости твердых тел [31]. Из теории П. Дебая следует, что возбужденное состояние решетки можно представить как идеальный газ фононов, свободно движущихся в объеме кристалла. Фононный газ в определенном интервале температур ведет себя подобно идеальному газу, а поскольку фононы являются основными переносчиками тепла в твердом теле (это утверждение справедливо только для диэлектриков), то коэффициент теплопроводности твердого тела можно выразить такой же зависимостью, как коэффициент теплопроводности идеального газа:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V \nu l, \quad (1.3)$$

где C_V – теплоемкость единицы объема, ν – скорость звука, а l – средняя длина свободного пробега. В более строгом виде с учетом дисперсии фононов теплопроводность может быть записана как [32]:

$$\kappa = \frac{\hbar^2}{2\pi^2 \nu^2 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} l_{\Sigma}(\omega) \omega^4 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1\right)^2} d\omega, \quad (1.4)$$

где ν - скорость звука; ω_D - дебаевская частота: $\omega_D = \nu(6\pi^2 n)^{1/3}$, $l_{\Sigma}(\omega)$ - длина

свободного пробега фонона, определяемая всеми механизмы рассеяния:

$$l_{\Sigma}(\omega) = \left(\sum_i l_i(\omega)^{-1} \right)^{-1}, \quad (1.5)$$

Вычисление длины свободного пробега фонона представляет собой сложную задачу, поскольку она зависит от того, на чем происходит рассеяние фононов: на других фононах или других квазичастицах, на дефектах структуры или на внешних границах образца. Теоретический анализ показывает, что при достаточно высоких температурах средняя длина свободного пробега фонона обратно пропорциональна абсолютной температуре $\kappa \propto 1/T$. Экспериментально это было обнаружено еще А. Эйкеном [33].

В области высоких температур наиболее важны трехфононные процессы рассеяния: когда один из фононов уничтожается, и появляются два других, или уничтожаются два фонона и рождается третий:

$$\left(\vec{k}_1, \omega_1 \right) + \left(\vec{k}_2, \omega_2 \right) = \left(\vec{k}_3, \omega_3 \right), \quad (1.6)$$

Вероятность таких процессов отлична от нуля лишь в том случае, когда выполняются законы сохранения энергии и импульса. Для трехфононных процессов рассеяния они принимают вид:

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3, \quad (1.7a)$$

и

$$\vec{\kappa}_1 + \vec{\kappa}_2 = \vec{\kappa}_3 + \vec{q}, \quad (1.7b)$$

где \vec{q} – вектор обратной решетки, составленный из трех основных векторов

обратной решетки \vec{b}_1 , \vec{b}_2 и \vec{b}_3 .

В зависимости от значения \vec{q} различают два вида процессов:

- N – процессы или же нормальные процессы ($\vec{q}=0$). В них сохраняется квазиимпульс и они не вносят существенного вклада в тепловое сопротивление, но меняют распределение фононов между различными нормальными колебаниями.
- U – процессы ($\vec{q}\neq 0$), процессы переброса. В этих процессах квазиимпульс не сохраняется, часть его передается кристаллической решетке, и именно они определяют конечную величину теплопроводности.

Такое разделение трехфононных процессов проистекает из свойства периодичности пространства волновых векторов и того, что все возможные колебания в кристалле соответствуют волновым векторам основной зоны Бриллюэна. Законы сохранения энергии и импульса ограничивают возможные типы трехфононных процессов рис. 1.4. Р. Пайерлс. [34] показал, что в случае трехфононных процессов рассеяния три взаимодействующие моды не могут принадлежать к одной и той же поляризации ветви. Таким образом, разрешаются только следующие типы процессов:

поперечный (t) + поперечный (t) \leftrightarrow продольный (l)

поперечный (t) + продольный (l) \leftrightarrow продольный (l)

Это ограничение проистекает из того, что продольная ветвь имеет более высокую фазовую скорость. Принято считать, что вероятность процессов $l \leftrightarrow t + t$ оказывается меньшей по сравнению с процессами $l \leftrightarrow l + t$. Помимо этого, продольная волна не может взаимодействовать с волнами, частоты которых много выше их собственной [32].

Если рассеяние определяется только U-процессами, то длина свободного пробега фонона имеет следующий вид [32]:

$$l(\omega) = \nu / A\omega^2 T, \quad (1.8)$$

и

$$A' = \frac{18\pi^3}{\sqrt{2}} \frac{k_B \gamma^2}{m a^2 \omega_D^3}, \quad (1.8a)$$

где $\gamma = -(\partial \ln \Theta_D / \partial \ln V)_T$ - константа Грюнайзена, m - масса атома или молекулы, a - параметр решетки.

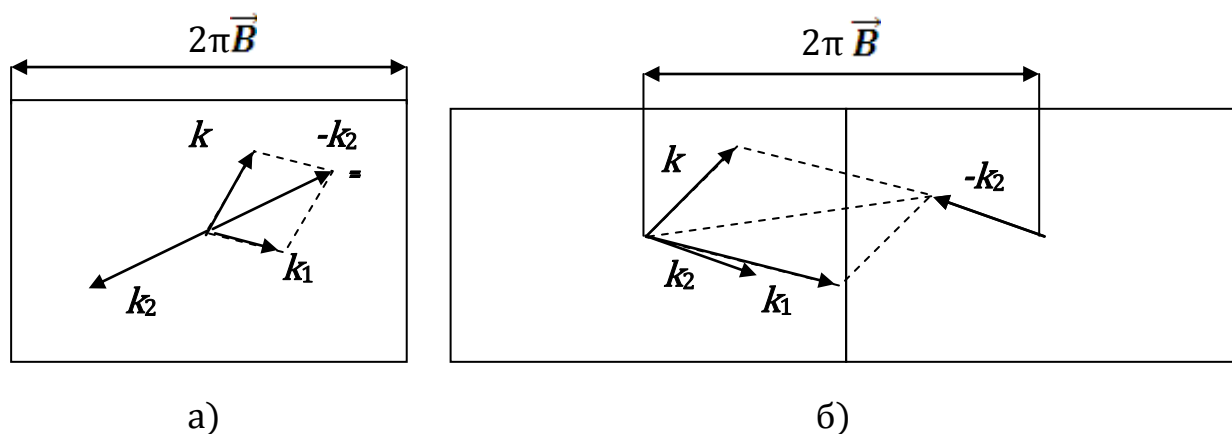


Рис. 1.4 Двумерное изображение трехфононных процессов. а) - результирующий вектор $-k_2$ лежит в пределах зоны Бриллюэна - нормальный процесс; б) - результирующий вектор $-k_2$ выходит за пределы зоны Бриллюэна - \vec{B} процесс переброса. - вектор обратной решетки.

В достаточно чистых и бездефектных кристаллах при температуре, близкой к абсолютному нулю, имеет место зависимость длины свободного пробега фононов от размеров образца. С понижением температуры число фононов с достаточно большой энергией быстро убывает, и теплопроводность начинает экспоненциально расти. Когда длина свободного пробега фонона между процессами переброса становится сравнимой с размерами кристалла, существенную роль начинает играть граничное рассеяние, которое с дальнейшим понижением температуры становится доминирующим. На этот эффект впервые указал Р. Пайерлс. [34].

Учитывая постоянство ν и l , теплопроводность при самых низких температурах должна меняться пропорционально C_V , т.е. как T^3 .

Согласно [34] коэффициент κ в области выше максимума теплопроводности может быть представлен как:

$$\kappa = T^\xi \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{bT}\right), \quad (1.9)$$

где ξ и b некие параметры. По мере понижения температуры теплопроводность повышается и достигает максимума при температурах порядка $1/20 \Theta_D$. При дальнейшем понижении температуры теплопроводность стремится к нулю.

Пример типичной зависимости коэффициента теплопроводности неметаллического кристалла от температуры показан на рис. 1.5.

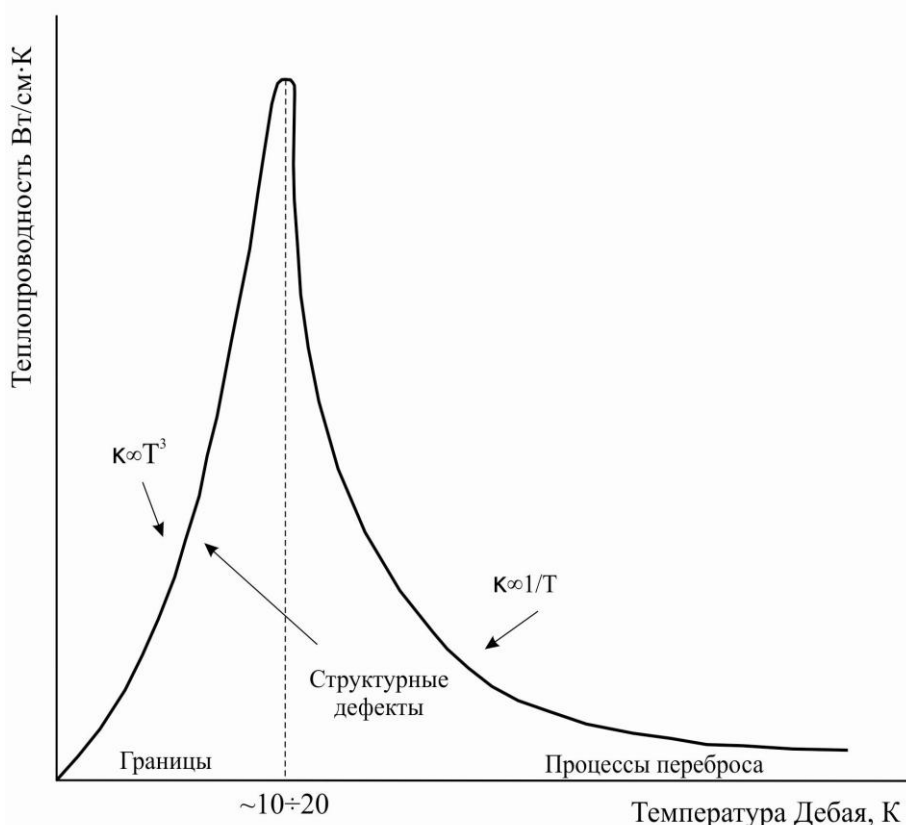


Рис. 1.5 Типичная температурная зависимость теплопроводности неметаллического кристалла от температуры. Основные источники рассеяния показаны на оси абсцисс.

Обычно, при $T \geq \Theta_D$ теплопроводность выражают через характерные параметры кристалла (формула Лейбфрида – Шлемана):

$$\kappa = A \frac{M_a a \theta_D^3}{T \gamma^2}, \quad (1.10)$$

где a^3 – объем на один атом; M_a – вес атома; γ – постоянная Грюнейзена.

Из вывода этого закона следует, что характерное высокотемпературное поведение (закон $1/T$) должно наблюдаться при температурах порядка и выше Θ_D . Однако, наряду с большим числом экспериментов, подтверждающих выполнение этого закона, имеют место заметные отклонения даже для многих сравнительно простых типов кристаллов, таких как инертные газы, щелочные галоиды, кремний и германий. Хотя частично они могут происходить вследствие более сложных процессов рассеяния, Г. Слек [35] показал, что изменение молярного объема кристалла с температурой вследствие теплового расширения само по себе приводит к большим отклонениям от закона $1/T$.

Параметры a , Θ_D , а также γ зависят от плотности кристалла, что приводит к сильной зависимости теплопроводности от величины молярного объема: $\kappa \sim V^m$. Согласно Г. Слеку, m принимает значения от 7 до 8 для щелочно – галоидных кристаллов, и равно 17 для гелия [35]. Используя такие значения m в зависимости теплопроводности от объема и учитывая тепловое расширение, Г. Слек показал, что если при постоянном объеме $\kappa \propto 1/T$, то при постоянном давлении теплопроводность зависит от температуры как $1/T^{1.26}$ для NaCl выше 300 К и как $1/T^{2.2}$ для аргона выше 100 К. Таким образом, наилучшее согласие с законом $1/T$ должно достигаться для экспериментов при постоянном объеме.

Следует учитывать также, что веществах с сильной кристаллической связью как, например, ковалентные или ионные кристаллы, полное изменение молярного объема вследствие теплового расширения редко превышает 1 – 2 % во всей области

существования твердой фазы (от абсолютного нуля и до температуры плавления). В молекулярных кристаллах с относительно слабым взаимодействием и сильным ангармонизмом решетки молярный объем часто может меняться на 10 – 20 %. Отсюда следует, что в веществах с сильной кристаллической связью максимальное расхождение данных изобарной и изохорной теплопроводностей, обусловленное тепловым расширением образца, как правило, не превышает 10 – 20 %. В кристаллах с относительно слабой ван-дер-ваальсовской связью это различие может достигать 100 – 200%, т.е. условие изохоричности в этом случае крайне важно.

1.5.1. Нижний предел теплопроводности

В последние годы для описания теплопроводности аморфных материалов и твердых тел со структурным беспорядком широко используется концепция нижнего предела теплопроводности, сформулированная Г. Слеком [35] и Д. Кахилом, Р. Полом. [36, 37], хотя идея принадлежит еще М. Роуфосу и П. Клеменсу [38]. Считается, что нижний предел теплопроводности, κ_{min} достигается тогда, когда длина свободного пробега фононов приближается своей минимальной величине l_{min} .

Принято считать l_{min} равной длине волны фонона или межатомному расстоянию. Г. Слеком было получено следующее выражение для минимальной величины теплопроводности моноатомной решетки при $T \geq \Theta_D$ [35]:

$$\kappa_{min\infty} = \frac{3\kappa v^2}{2a^3 v_A}, \quad (1.11)$$

где $v_A = \frac{\kappa \Theta_\infty}{h}$ – граничная частота акустических фононов; v – средняя скорость звука; a^3 – средний объем на один атом; Θ_∞ – высокотемпературная граница температуры Дебая.

Для решеток с двумя и больше атомами в элементарной ячейке выражение (1.11) усложняется, поскольку необходимо учесть вклад оптических колебаний, как в процесс рассеивания фононов, так и в теплоперенос. В этом случае выражение для

минимума теплопроводности зависит как от частот оптических мод, так и от числа атомов в элементарной ячейке.

Предположив что, тепловая энергия передается в течение периода колебаний и учитывая вклады как оптических, так и акустических ветвей, κ_{min}^* можно записать в виде суммы отдельных вкладов:

$$\kappa_{min}^* = \kappa_{min}^a + \kappa_{min}^o, \quad (1.12)$$

Вклад оптических мод согласно Г. Слеку может быть записан как:

$$\kappa_{min}^o = \frac{k_B}{na} \sum_{i=1}^{n-1} \nu_{oi} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (1.13)$$

где n – количество атомов на ячейку; $a = n^{-1/3}$ – межатомное расстояние; ν_{oi} - частоты оптических мод; $x = h\nu_{oi}/k_B T$.

Согласно проделанными Г. Слеком оценкам следует, что теплопроводность отвердевших инертных газов приближается к своему нижнему пределу при предплавильных температурах.

Другой подход к проблеме теплопроводности кристаллической решетки был предложен А. Эйнштейном. Он рассматривал атомы твердого тела как набор гармонических осцилляторов, которые колеблются с одинаковой частотой ν . Если осцилляторы не связаны между собой, то теплопроводность в этой модели равняется нулю, потому что тепловая энергия не передается от одного атома к другому. Чтобы тепловой поток имел место, осцилляторы должны быть связаны гармоническими силами, причем тепловая энергия диффундирует от одного осциллятора к другому на протяжении периода осцилляции. Чтобы максимизировать тепловой поток, А. Эйнштейн учел связь каждого осциллятора с первыми, вторыми и третьими соседями (для простых кубических решеток, $6+12+8$ – общее количество 26) и получил следующее выражение для теплопроводности диэлектрических кристаллов:

$$\kappa_E = \frac{\kappa^2 B n^{1/3}}{\hbar \pi} \Theta_E \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (1.14)$$

где n – количество атомов (молекул) в единице объема; Θ_E – температура Эйнштейна; $x = \Theta_E/T$.

Даже с учетом квантового характера колебаний, модель Эйнштейна плохо описывает температурную зависимость и абсолютную величину теплопроводности кристаллов. Как было показано впоследствии П. Дебаем, М. Борном и Т. Карманом, причина заключается в том, что периодичность кристаллической решетки приводит к когерентности атомных колебаний, и предположение А. Эйнштейна о случайном сдвиге фаз между соседними осцилляторами не совсем корректно.

Д. Кахил и Р. Поль [36-37, 39], развили концепцию минимума теплопроводности, и показали, что теплопроводность аморфных тел может быть удовлетворительно описана с помощью слегка измененной модели А. Эйнштейна. Они ввели в рассмотрение большее число осцилляционных состояний, чем исключили неопределенность в выборе эйнштейновской частоты. Для этого они рассмотрели решеточные колебания в области размером $\lambda/2$, при этом предполагалось, что частоты осцилляции задаются скоростью звука $\omega = 2\pi v/\lambda$, а время жизни каждого возбуждения равно периоду колебания, то есть $\tau = \pi/\omega$ (линейный закон дисперсии). Тогда перенос тепла происходит путем случайной диффузии тепловой энергии между соседними локализованными квантово-механическими осцилляторами, и теплопроводность может быть записана в виде суммы трех дебаевских интегралов:

$$\kappa_{\min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} \sum_i v_i \left(\frac{T}{\Theta_i}\right)^{\Theta_i/T} \int_0^{\Theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1.15)$$

где v_i – скорость звука (одна продольная и две поперечные моды);

$\Theta_i = v_i(\hbar/k_B)(6\pi^2n)^{1/3}$ – частоты для каждой поляризации, выраженные в градусах Кельвина. Как оказалось, выражение (1.15) достаточно хорошо описывает теплопроводность разупорядоченных кристаллов и аморфных тел в широкой области температур.

В высокотемпературном $T \geq \Theta_D$ пределе выражение (1.15) может быть записано как:

$$\kappa_{\min} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} k_B n^{2/3} (v_l + 2v_t), \quad (1.16)$$

где v_l и v_t – продольная и поперечная скорости звука.

Формулы (1.15 и 1.16) достаточно хорошо описывают теплопроводность аморфных тел, а также кристаллов, которые имеют сложную структуру. Шпитцер [29], проанализировав данные по теплопроводности более чем 200 полупроводников, сделал вывод о наличии корреляции величины теплопроводности с кристаллической структурой. В целом, увеличение координационного числа атома или иона связано с уменьшением теплопроводности. Вещества со сложной кристаллической структурой, как правило, имеют низкую теплопроводность порядка нескольких $\text{мВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [36-37, 39-40]. Было высказано предположение, что тепло в таких соединениях передается колебательными «прыжками» от одного атома или иона к другому.

Автор предположил, что концепция фононной теплопроводности может быть сохранена и для таких твердых тел, поскольку она обеспечивает правильное по порядку величины значение коэффициента теплопроводности.

На рис.1.9 показаны экспериментальные значения теплопроводности κ_{meas} для кристаллов с разным типом химических связей и нижние пределы κ_{min} рассчитанные согласно (1.15) при температурах близких к плавлению согласно [41]. В то время, как в отвердевших инертных газах и простых молекулярных кристаллах отношение $\kappa_{\text{meas}}/\kappa_{\text{min}}$ равно 1,5 – 2, в щелочно-галогидных кристаллах оно

составляет 2 - 5, а в кристаллах со структурой типа алмаза Ge, Si: $\kappa_{meas}/\kappa_{min} \sim 10 - 12$. В алмазе $\kappa_{meas}/\kappa_{min} \approx 30$ при температуре сублимации, то есть отношение $\kappa_{meas}/\kappa_{min}$ растет по мере усиления кристаллической связи.

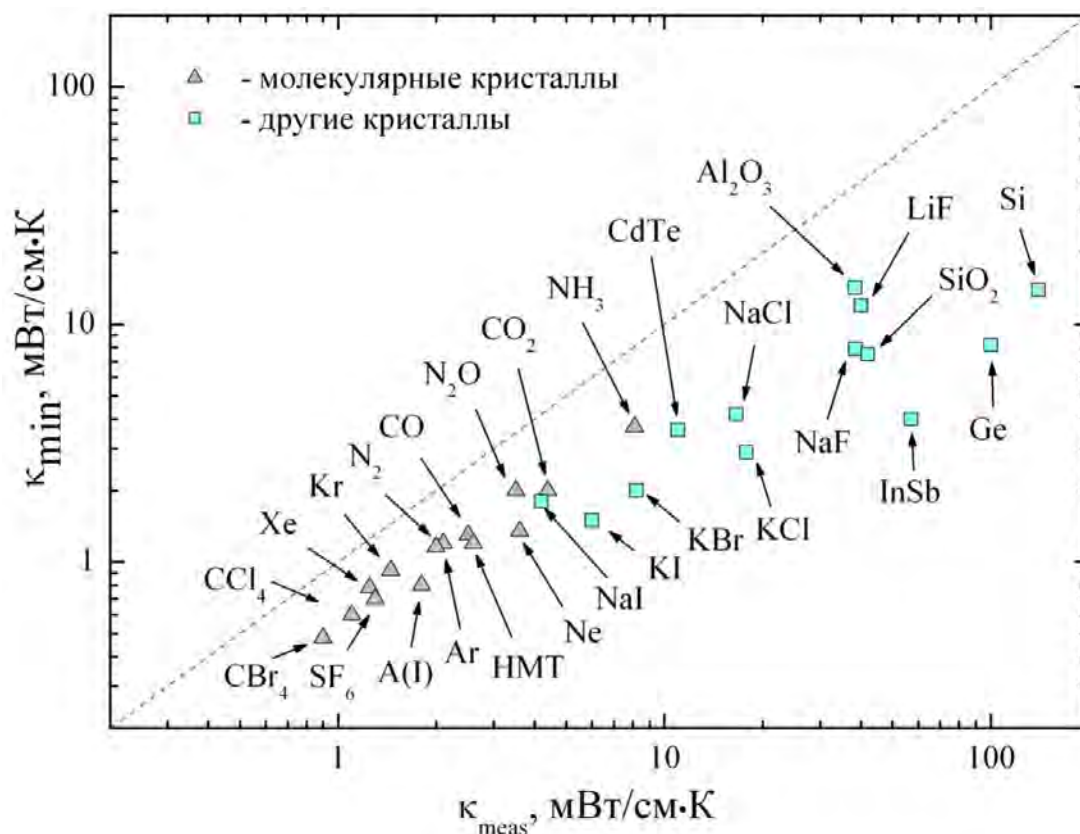


Рис.1.6 Сравнение теплопроводности κ_{meas} ряда кристаллов, имеющих разный тип химической связи, и нижнего предела теплопроводности κ_{min} , рассчитанного согласно выражению (1.15) [41].

Отсюда следует вывод, что кристаллы с ван-дер-ваальсовской связью, в частности, молекулярные кристаллы и отвердевшие инертные газы представляют собой наиболее подходящие объекты для наблюдения «минимума» теплопроводности, достигаемого только за счет только U-процессов. В [36-37, 39] Кахил с соавторами успешно применил данную модель для объяснения температурной зависимости коэффициента теплопроводности для аморфных материалов.

Выводы

В настоящей главе подробно рассмотрено состояние экспериментальных и теоретических исследований изохорной теплопроводности молекулярных кристаллов при температурах порядка и выше дебаевских, приведены аргументы, которые в значительной мере повлияли на выбор предмета и объекта экспериментального исследования.

В то же время ряд важных вопросов, касающихся поведения изохорной теплопроводности оставался не до конца выясненным. В частности, это касалось поведения ее в ориентационно разупорядоченных фазах кристаллов с фазовыми переходами. Общие закономерности переноса тепла, связанные с наличием вращательных степеней свободы молекул, при $T \geq \Theta_D$ таковы:

1. Показано, что перенос тепла в молекулярных кристаллах в значительной степени определяется наличием не только трансляционного, но и вращательного движения в узлах кристаллической решетки.
2. Сильное трансляционно-ориентационное взаимодействие обуславливает значительный вклад молекулярных колебаний в тепловое сопротивление $W=1/T$ кристалла и приводит к большим отклонениям изохорной теплопроводности от зависимости $\kappa \propto 1/T$ вследствие приближения ее к своему нижнему пределу κ_{min} . Считается, что κ_{min} достигается, когда тепло переносится путем диффузии тепловой энергии между соседними квантово - механическими осцилляторами, время жизни которых считается близким к половине периода колебаний.
3. При переходе от сильно, к слабо заторможенному вращению трансляционно-ориентационное взаимодействие ослабевает, и изохорная теплопроводность, как правило, возрастает при увеличении температуры вследствие ослабления рассеяния фононов на вращательных возбуждениях молекул.

РАЗДЕЛ 2

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Методика измерения изохорной теплопроводности

В общем случае, коэффициент теплопроводности κ является функцией двух параметров: температуры и давления $\kappa=\kappa(T,P)$, или же температуры и молярного объема $\kappa=\kappa(T,V)$. В то же самое время практически все исследования теплопроводности твердых тел проводятся при давлении насыщенных паров или же в вакууме. Для адекватного сравнения результатов эксперимента с теоретическими предсказаниями измерения теплопроводности необходимо проводить при постоянном объеме образца. Это условие обычно само по себе выполняется при низких температурах, где коэффициенты теплового расширения невелики. С повышением температуры данные изобарных и изохорных исследований тепловых свойств твердых тел могут существенным образом отличаться, что хорошо известно на примере теплоемкости. В принципе, теплопроводность, измеренная как функция давления и температуры, может быть пересчитана к постоянному объему, но для этого необходим ряд сведений по тепловому расширению и изотермической сжимаемости исследуемого вещества, что не далеко не всегда доступно. Условие изохоричности особенно важно в случае молекулярных кристаллов, связанных относительно слабыми межмолекулярными силами, и имеющих очень большие коэффициенты теплового расширения.

Изохорные исследования осуществимы для молекулярных твердых тел, имеющих достаточно высокие коэффициенты сжимаемости и теплового расширения. Выращивая образцы отвердевших газов или жидкостей под высоким давлением в измерительной ячейке, и блокируя затем капилляр напуска путем его замораживания, можно получать образцы достаточной плотности, которые затем могут быть охлаждены при практически постоянном объеме, в то время как

давление в ячейке постепенно уменьшается. Для образцов определенной плотности давление может упасть до нуля при некоторой характерной температуре T_0 и условие изохоричности может нарушаться. При температуре ниже T_0 данные становятся изобарными, измеренными при давлении насыщенных паров, а при дальнейшем охлаждении образец может отслаиваться от стенок ячейки. Плавление образца при фиксированном объеме происходит в определенном температурном интервале, а начало плавления сдвигается в сторону более высоких температур при увеличении плотности образцов. Все вышесказанное проиллюстрировано на рис. 2.1 на примере фазовой V - T диаграммы окиси углерода [42].

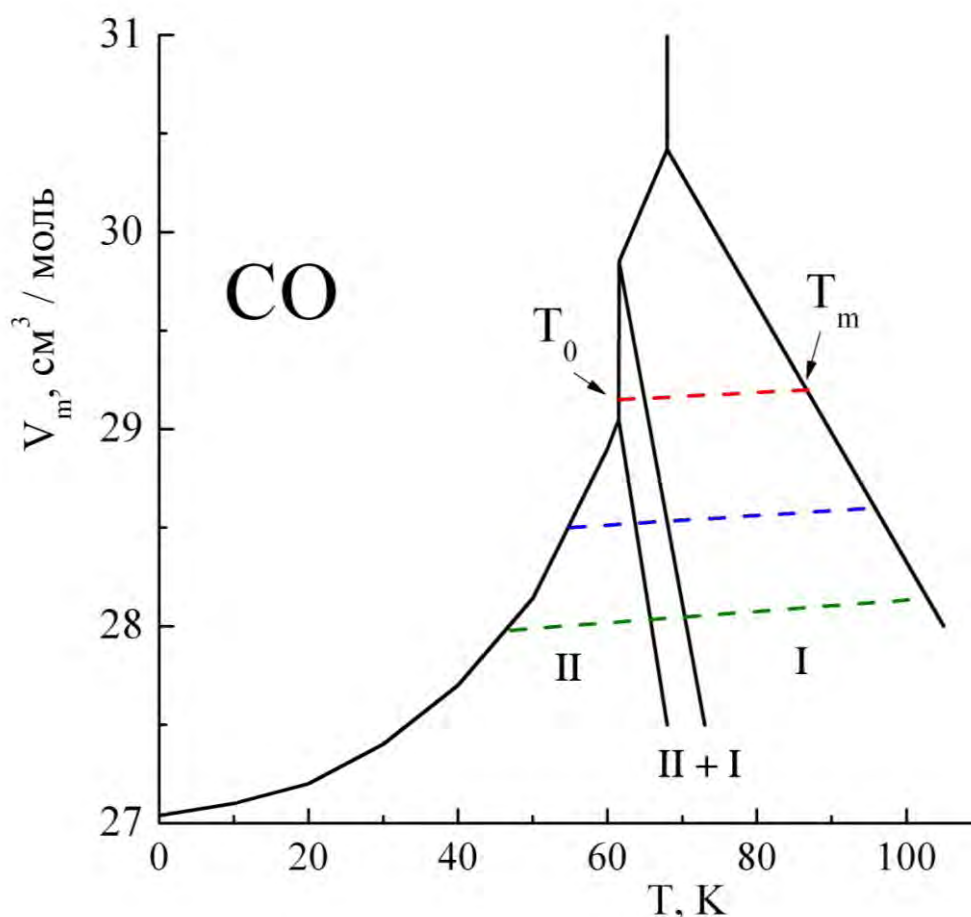


Рис. 2.1. Фазовая V - T диаграмма окиси углерода согласно работе [42].

Область существования твердой фазы увеличивается с уменьшением

молярного объема. Для примера показаны три изохоры с разными молярными объемами. Температура T_0 соответствует началу выполнения в эксперименте условия постоянства объема: $V=\text{const}$. Давление в ячейке при этой температуре соответствует равновесному давлению пара, и может считаться равным нулю по сравнению с давлением начала плавления, достигающему сотен, а то и тысяч атмосфер. Ниже температуры T_0 образец может отслаиваться от стенок ячейки. Температура T_m соответствует началу плавления образцов. Показано также как сдвигается область фазового $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода с изменением молярного объема и температуры. В отличие от изобарного случая плавление вдоль изохоры происходит в определенном температурном интервале; при нагреве количество твердой фазы уменьшается, а жидкой растет. Небольшой наклон штриховых линий соответствует термической и упругой деформации ячейки. Эти отклонения невелики и могут быть легко учтены, что будет показано дальше при описании методики исследований.

В литературе описаны несколько конструкций установок для измерения изохорной теплопроводности отвердевших газов. Мы не будем останавливаться на конструкциях более ранних установок с аксиальным потоком тепла, которые использовались для измерения изохорной теплопроводности гелия и неона, поскольку они позволяли оперировать, в основном, в области самых низких температур. Остановимся более подробно на конструкциях установок с радиальным потоком тепла, разработанных во ФТИНТ НАН Украины.

Созданная в начале 70-х годов установка Гаврилко - Бондаренко [43] давала возможность производить измерения изохорной теплопроводности в интервале температур 80 – 300 К вплоть до максимальных давлений 120 – 150 МПа. Ее отличительная особенность состояла в том, что датчики температуры были размещены вне зоны высокого давления в специальных каналах сверления внутреннего и наружных цилиндров. Установка представляла собой два коаксиально расположенных цилиндра, между которыми помещался образец. Внешний цилиндр был выполнен из специальной пушечной стали, а внутренний

цилиндр представлял собой трубку из нержавеющей стали диаметром 12 мм и толщиной стенки 1,5 мм. Нагреватели и термопары находились в спиральных канавках на поверхности бронзовых цилиндров, вставленных в трубку, а внутренний платиновый термометр – в канале сверления центрального цилиндра. Один из концов трубки был заглушен сваркой, а второй крепился к обтюратору с помощью специального разъема, уплотненного индием. Для уменьшения аксиального потока тепла ячейка была снабжена охранными цилиндрами с герметичной тепловой развязкой.

Основные конструктивные недостатки установки заключались в следующем. Установка существенно ограничивала область исследований как по давлению, так и по температуре. Большой размер измерительной ячейки (около 600 см³) требовал большого количества исследуемого вещества, а ее значительная масса (около 40 кг) – большого расхода жидкого азота.

Установка, на которой и были выполнены настоящие исследования, хотя и использует общие конструктивные решения [43], позволяет проводить измерения изохорной теплопроводности в области температур 25 – 300 К и до давлений 500 МПа [50]. Конструкция измерительной ячейки представлена на рис. 2.2. Ячейка состоит из двух коаксиально расположенных цилиндров (также как и в установке Гаврилко – Бондаренко [43]), между которыми находится исследуемый образец 1. Внешний цилиндр 2 выполнен из термически обработанной бериллиевой бронзы внутренним диаметром 18 мм, наружным – 50 мм, и 200 мм длиной. Внутренний цилиндр 3 представляет собой заглушенную с одного конца и впаянную другим концом в обтюратор трубку из нержавеющей стали наружным диаметром 10 мм. Внутри размещается латунный измерительный блок 4, с платиновым термометром 5, нагревателем в винтовой канавке и системой термопар, а также охранные цилиндры 6. Внутренний и наружный цилиндры уплотняются с помощью затвора Бриджмена 7, на гайку которого напаян прокачной ключ 8, выполненный из медной трубки. Капилляр напуска 9 уплотнен с помощью затвора 10. Наружный

платиновый термометр *11* размещается в медном блоке, припаянном к внешнему цилиндру.

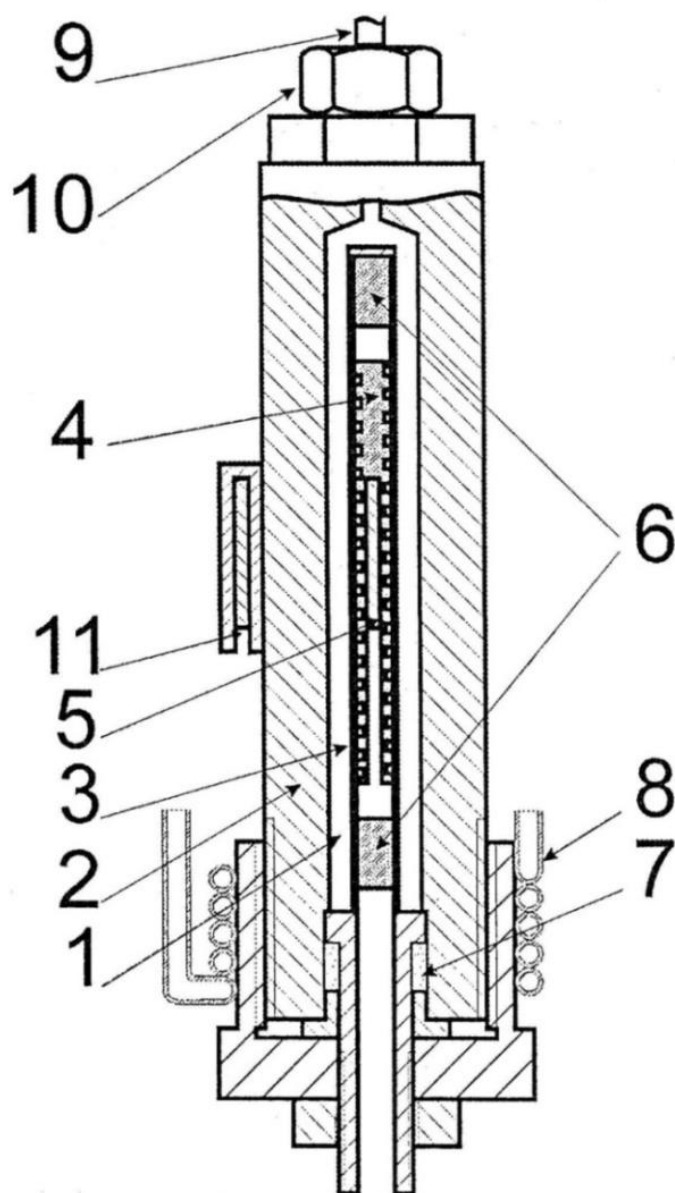


Рис. 2.2. Конструкция измерительной ячейки: 1 - образец, 2 - внешний цилиндр, 3 - внутренний цилиндр, 4 - латунный измерительный блок, 5 - платиновый термометр сопротивления, 6 - охранные цилиндры, 7 - прокладка затвора Бриджмена изготовленная из индия, 8 - прокачной ключ, навитый на гайку затвора Бриджмена, 9 - капилляр напуска, 10 - затвор Бриджмена, 11 - наружный платиновый термометр.

Измерительная ячейка 1 в собранном виде размещается в камере криостата 2

(рис. 2.3). Криостат имеет вакуумную рубашку 3, внутреннюю рубашку 4 которая откачивается, азотные емкости 5 и 6. К азотной емкости 6 крепится тепловой экран 7 изготовленный из меди.

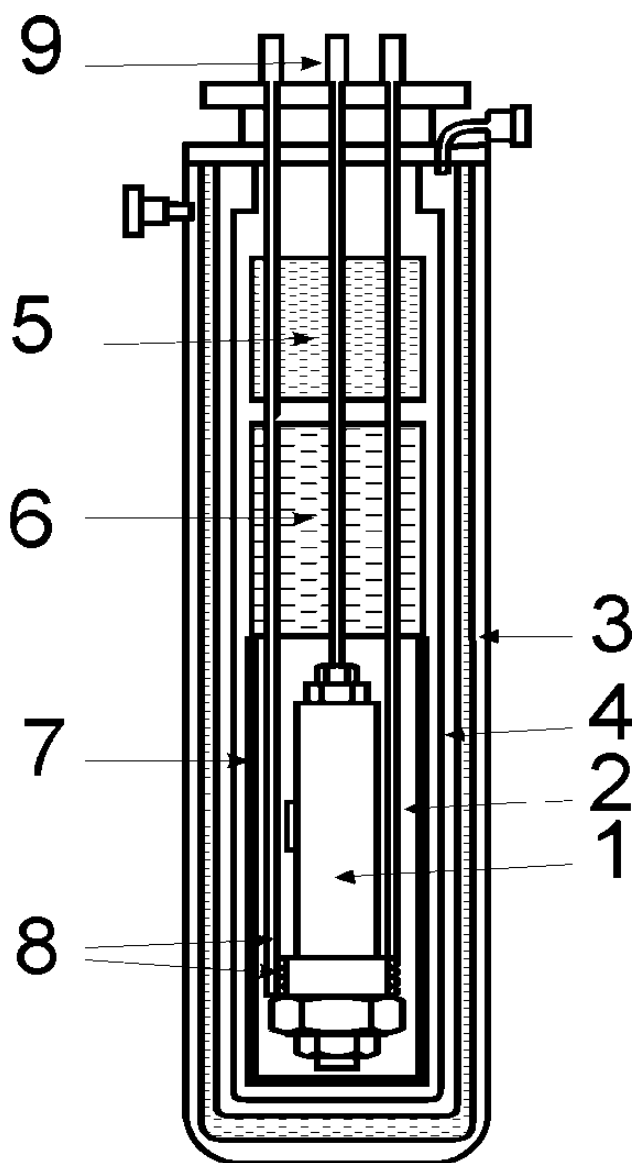


Рис. 2.3. Схема экспериментальной установки: 1 - измерительная ячейка, 2 - азотный криостат, 3 - наружная вакуумная рубашка, 4 - внутренняя откачиваемая рубашка, 5 - азотная емкость, 6 - вторая азотная емкость, 7 - медный тепловой экран, 8 - прокачной ключ, навитый на гайку затвора Бриджмена, 9 - капилляр напуска.

В процессе выращивания образца азот заливается в рубашку криостата,

охлаждение ячейки ведется через прокачной ключ 8. Градиент температур при выращивании образцов составляет 1 – 3 К/см, и поддерживается при помощи нагревателя, который навит на верхнюю гайку. Давление в капилляре создается и поддерживается постоянным с помощью вспомогательного термокомпрессора. Термокомпрессор представляет собой полый цилиндр (бомбу) из нержавеющей стали, в который намораживается исследуемое вещество. При последующем отогреве в бомбе развивается давление, которое может достигать несколько килобар. Изменяя температуру бомбы, можно менять давление в ней в пределах 0-200 МПа, что дает возможность выращивать образцы различной плотности.

После выращивания капилляр напуска 9 замораживался жидким водородом или азотом (в зависимости от температуры плавления исследуемого вещества). Для устранения дефектов и неоднородностей плотности образца, которые могут возникать при его выращивании, образцы в течение нескольких часов отжигались при предплавильных температурах. Чтобы обеспечить равномерный отвод тепла во время измерений в камеру 2 напускался теплообменный газ (азот или гелий) под давлением 10 – 20 мм. ртутного столба. Для поддержания стабильной температуры измерительной ячейки использовался электронный регулятор – стабилизатор температуры. Системой термодпар контролировался температурный градиент вдоль ячейки. Нагреватели, навитые на гайки верхнего и нижнего затворов Бриджмена, позволяли изменять температуру. Для предотвращения аксиальных потоков тепла от внутреннего измерительного цилиндра использовались внутренние охранные цилиндры 6. По расчетным оценкам поток тепла в этом направлении не превышал 0,01 Вт, а в радиальном направлении он составлял 0,5 – 2 Вт. Это обеспечивало суммарную ошибку определения коэффициента теплопроводности не более чем $\pm 4\%$.

Для данной геометрии измерительной ячейки при условии, что нагреватель выделяет одинаковое количество тепла Q вдоль своей длины L , коэффициент теплопроводности k выражается через температуры T_1 и T_2 , измеряемые на

радиусах r_1 и r_2 выражением [32]:

$$\kappa = Q \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right) / 2\pi L [r_2 - r_1], \quad (2.1)$$

(r_1 и r_2 – внутренний радиус наружного цилиндра и внешний радиус внутреннего цилиндра, соответственно).

В процессе измерений из-за тепловой и упругой деформации ячейки объем образца изменялся не более чем на 0,5%, что влекло за собой внесение поправок к теплопроводности достигающих 3 – 5%:

$$\frac{\delta\kappa}{\kappa} = g \frac{\delta V}{V} = g (\beta_{\text{яч.}} \delta T + \chi_{\text{т.яч.}} \delta P), \quad (2.2)$$

где g – показатель степени зависимости теплопроводности от объема, $\beta_{\text{яч.}}$ – коэффициент объемного расширения материала ячейки, $\chi_{\text{т.яч.}}$ – изотермическая сжимаемость материала ячейки, $\delta T = T - T_0$.

Такая же коррекция необходима для термического давления $(\partial P / \partial T)_V$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{изм}} \left[1 + B_T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\text{яч.}} \right] + \beta_{\text{яч.}} B_T, \quad (2.3)$$

где B_T – объемный модуль исследуемого вещества.

2.2. Методика выращивания образцов

Чистота всех используемых циклических углеводородов (Sigma–Aldrich) была не хуже чем 99,8%. Охлаждение ячейки при выращивании образцов производилось

прокачкой жидкого азота через прокачной ключ 8, который размещен на гайке нижнего затвора Бриджмена (рис. 2.3.). Градиент температуры вдоль ячейки при выращивании образцов составлял 1,5 – 2,5 К/см. Исследуемое вещество подавалось из вспомогательного термокомпрессора через капилляр напуска 9, под давлениями 40 – 150 МПа. Варьирование давления и градиента температуры вдоль ячейки позволяло выращивать образцы с различной плотностью. После выращивания капилляр напуска 9 замораживался жидким азотом.

Для устранения дефектов, которые могли возникнуть при выращивании, образцы в течение нескольких часов отжигали при предплавильных температурах. Верхняя часть капилляра напуска имела комнатную температуру и была соединена с манометром, что позволяло обнаружить возможное «выдавливание» образца из ячейки по выросшему давлению газа. Однако, вплоть до максимально высоких рабочих давлений «выдавливания» образца не наблюдалось.

В исследуемой области температур (порядка и выше Θ_D) теплопроводность молекулярных кристаллов обычно не превышает 5 мВт/(см×К), что в десятки и сотни раз меньше теплопроводности металлов, например для БрБ2, из которой выполнена измерительная ячейка при 150 К, имеет значение теплопроводности 1200 мВт/(см×К), а при 100 К – 800 мВт/(см×К). Поэтому при определении коэффициента теплопроводности сопротивлением металлического слоя между поверхностью образца и термометром и граничным сопротивлением Капицы можно пренебречь в сравнении с тепловым сопротивлением цилиндрического слоя образца.

2.3. Определение молярного объёма образцов

Молярные объёмы образцов определялись по их массе и калиброванному объёму измерительной ячейки. В работе [44] подробно описано определение молярных объёмов, здесь остановимся только на самых главных моментах. Объём измерительной ячейки при комнатной температуре равен 28,38 см³, а его изменение с температурой рассчитывалось исходя из известного коэффициента расширения

материала ячейки. Градуировочная кривая изменения объема ячейки с температурой показана на рис. 2.4.

По окончании эксперимента ячейка и нижняя часть капилляра напуска поддерживалась при температуре ниже плавления образца, а верхняя часть капилляра напуска прогревалась нагревателем и откачивалась. Следующим

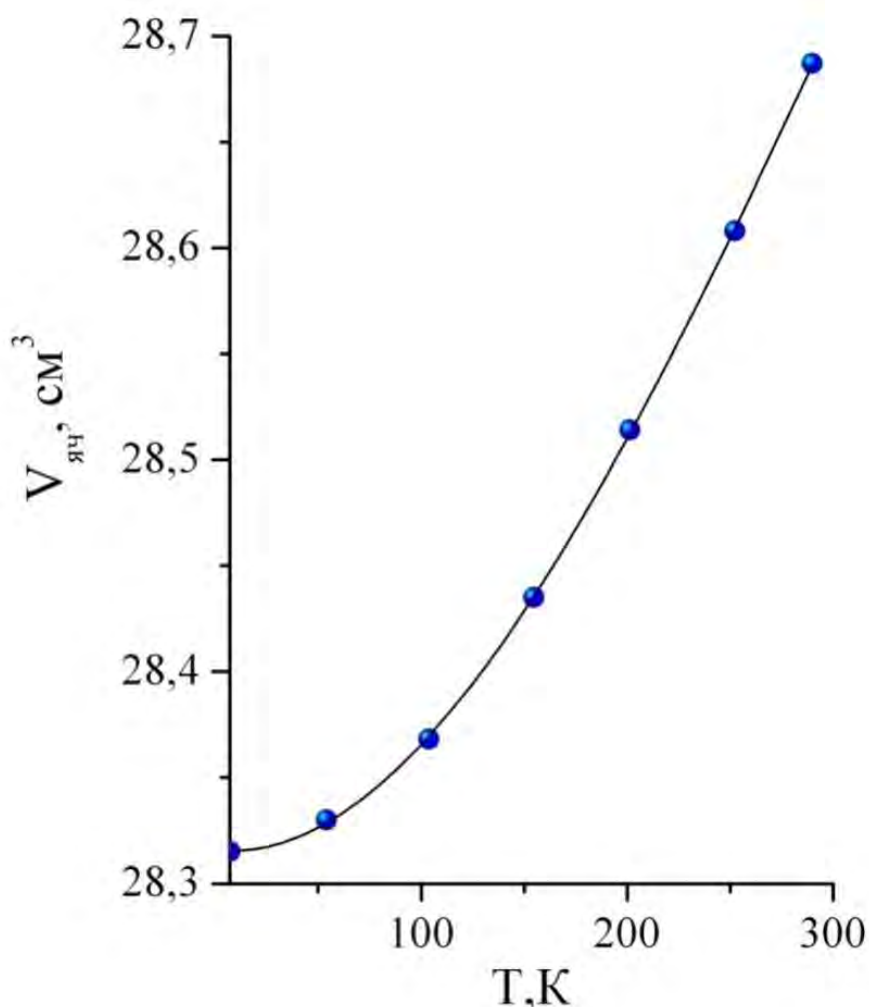


Рис. 2.4. Градуировочная кривая зависимости объема измерительной ячейки от температуры.

этапом было отогревание ячейки до комнатной температуры, и образец с помощью жидкого азота переконденсировался в тонкостенный баллончик из нержавеющей стали емкостью 0,5 литра. Общая погрешность измерения молярного объема не превышала 0,3%, из которых основная часть (0,2%) была систематической и связана

с погрешностью определения геометрических размеров ячейки.

Молярные объемы образцов V_m , для которых проводились измерения изохорной теплопроводности, будут приведены далее в тексте данной работы.

2.4. Зависимость теплопроводности от молярного объема.

Как уже говорилось выше для корректного сопоставления данных полученных в результате эксперимента с теорией, измерение теплопроводности необходимо проводить при фиксированной плотности образца. Это исключает влияние теплового расширения на теплопроводность. Изохорные условия особенно важны при измерении теплопроводности молекулярных кристаллов, которые связаны между собой относительно слабыми межмолекулярными силами взаимодействия и которые обладают большими коэффициентами теплового расширения.

Зависимость теплопроводности от молярного объема (плотности) может быть описана с помощью коэффициента Бриджмена [35, 45]:

$$g = -\left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial \ln V}\right)_T, \quad (2.4)$$

Из формул (1.9) и (2.4) следует, что для кристаллов

$$g = 3\gamma + 2q - 1/3, \quad (2.5)$$

где γ – коэффициент Грюнайзена, $g = -\left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial \ln V}\right)_T$. Обычно при температурах порядка и выше дебаевских предполагается, что $\gamma \propto V$ и второй коэффициент Грюнайзена $q \approx 1$ [40, 51]. Для большинства молекулярных кристаллов коэффициент Бриджмена согласно [46] варьируется в пределах $g \sim 4 \div 9$ (см. Таб. 2.1).

Таблица 2.1.

Значения коэффициента Бриджмена g , измеренные при температуре T согласно

[58]

Вещество	T, K	g	Вещество	T, K	G
Ar	90	9,7	НМТ	300	8,9
Kr	120	9,4	Адамантан (I)	320	6,4
Xe	160	9,2	Адамантан (II)	300	9,8
CO ₂	220	6,2	Циклогексан (I)	273	5,5
N ₂ O	180	5,7	Нафталин	300	8,5
α -N ₂	35	6,0	Антрацен	300	8,9
β -N ₂	60	4,3	Сульфур	300	6,0
α -CO	60	5,2	NH ₄ Cl (II)	298	- 6,2
β -CO	70	4,0	NH ₄ Cl (III)	160	8,6
γ -O ₂	55	3,8	NH ₄ F (I)	298	- 6,2
CH ₄ (I)	90	8,8	NH ₄ F (II)	380	7,5
CCl ₄ (Ib)	250	5,8	NH ₄ F (III)	386	18
CCl ₄ (II)	225	6,5	H ₂ O (Ih)	120	- 3,9
CBr ₄ (I)	360	3,4	H ₂ O (VII)	286	4,8
CBr ₄ (II)	300	3,8	H ₂ O (VIII)	246	4,8
CHF ₃	118	4,6	C ₂ H ₆	88	5,5
CHCl ₃	210	3,9	C ₂ F ₆	170	4,5
CH ₂ Cl ₂	175	4,6	C ₃ H ₈	85	7,5
CF ₂ Cl ₂	115	5,0	C ₆ H ₁₄	178	7,6
CHF ₂ Cl(I)	115	4,5			
C ₆ H ₆	273	7,5			
SF ₆ (I)	220	5,2			

Выводы

1. Молекулярные кристаллы характеризуются большими коэффициентами теплового расширения при температурах $T \geq \Theta_D$.
2. Результаты изохорных и изобарных измерений тепловых свойств и, а особенно, теплопроводности сильно отличаются при температурах порядка и выше дебаевских ($T \geq \Theta_D$).
3. Для прямого сопоставления экспериментальных данных с теорией при температурах $T \geq \Theta_D$ необходимо использовать изохорные данные.
4. Для исследования образцов со сравнительно низкой теплопроводностью, таких как молекулярные кристаллы, наилучшим образом подходит метод радиального потока тепла.

РАЗДЕЛ 3

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

3.1. Ориентационно упорядоченные фазы

В большинстве молекулярных кристаллов при низких температурах ориентационное движение молекул имеет, в основном, колебательный, осцилляторный характер. При температурах, приближающихся к абсолютному нулю, молекулы совершают нулевые ориентационные колебания вокруг выбранных направлений, так называемые либрации. Угловые смещения соседних молекул взаимосвязаны, так что по кристаллу распространяется коллективное ориентационное узкозонное возбуждение, называемое либроном.

Многие особенности динамики простейших молекулярных кристаллов связаны с вращательным движением составляющих их молекул. Именно характер вращательного движения молекул определяет тепловые и спектроскопические свойства молекулярных кристаллов, в частности, наличие в них фазовых переходов. У некоторых молекулярных кристаллов (CO_2 , N_2O) величина нецентрального взаимодействия столь велика, что плавление кристалла имеет место раньше, чем наступает ориентационное разупорядочение. В кристаллах с относительно слабым нецентральным взаимодействием (например, N_2 , CO , CH_4) имеют место фазовые переходы в ориентационно разупорядоченную фазу (иногда это называют ориентационным плавлением).

Теоретические оценки ангармонических эффектов показывают, что трансляционные колебания в молекулярных кристаллах характеризуются относительно небольшой амплитудой, и расчеты в гармоническом приближении позволяют достаточно хорошо описать частоты решеточных мод. В то же время амплитуды либрационных колебаний уже при температурах вблизи абсолютного

нуля весьма значительны (так, например, в твердом азоте они составляют около 18°) и гармоническая теория может претендовать лишь на качественное описание либрационного движения. [18- 20, 47].

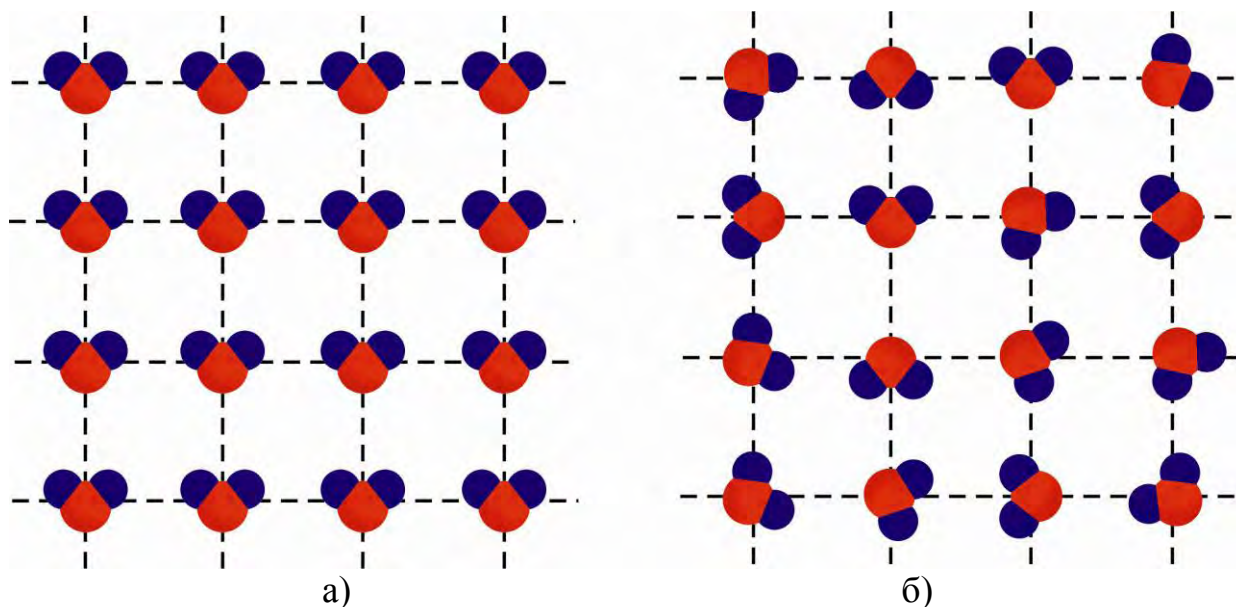


Рис.3.1 Схематическое изображение ориентационно упорядоченной а), и ориентационно разупорядоченной фаз б).

3.2. Ориентационно разупорядоченные (пластические) кристаллические фазы

При повышении температуры амплитуды либраций молекул в кристалле увеличиваются, степень ориентационного порядка уменьшается, и может произойти фазовый переход, связанный с исчезновением дальнего ориентационного порядка. Фазы с ориентационным разупорядочением принято называть пластическими. В пластических кристаллических фазах имеется дальний порядок в расположении центров тяжести молекул, однако трехмерная периодичность в отношении ориентаций молекул отсутствует (так называемое ориентационное плавление).

Впервые описание ориентационного движения молекул как кооперативного явления дали Р. Фаулер [48] и Я. Френкель [49]. Введенный Я. Френкелем термин

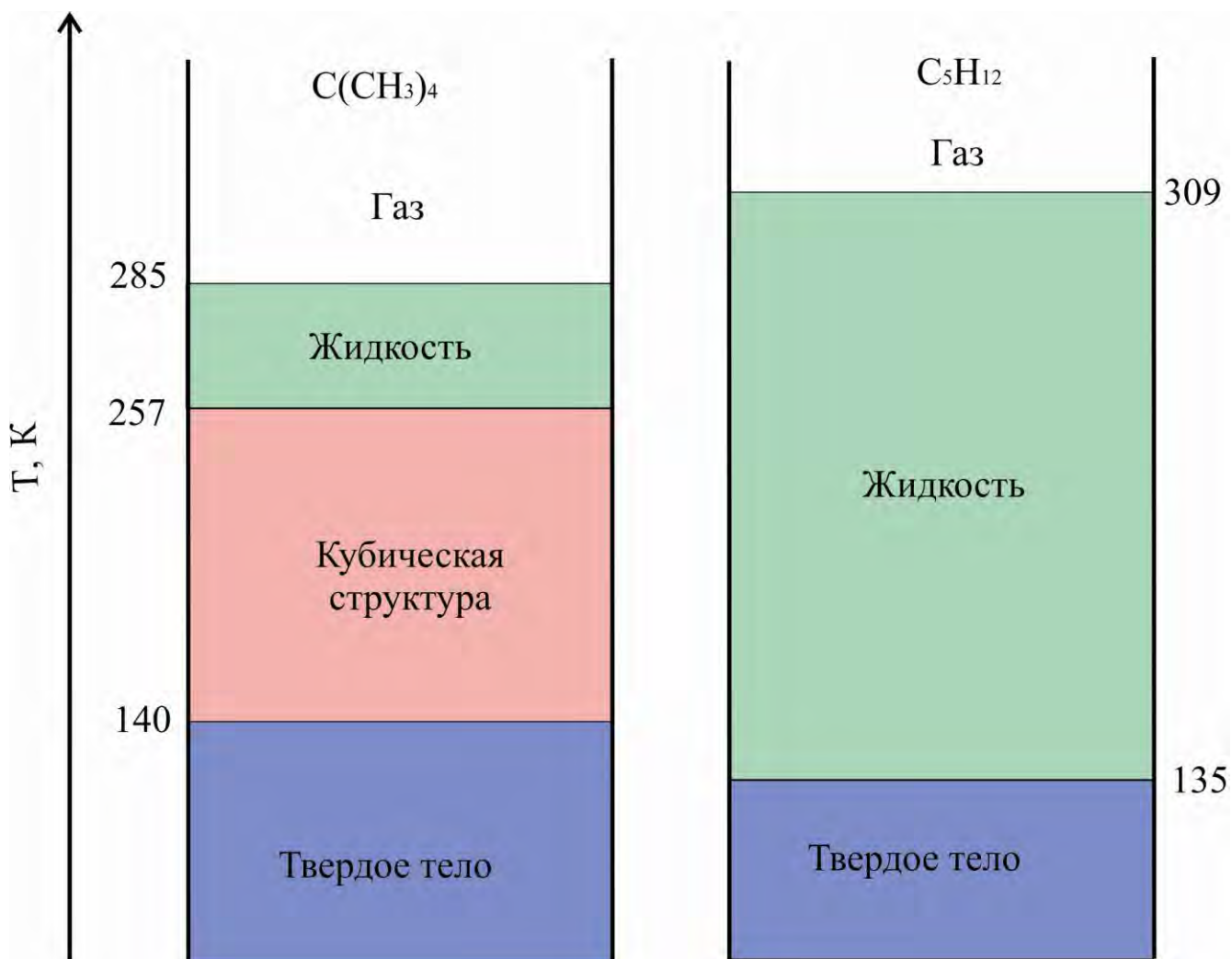


Рис.3.2 Фазовые диаграммы кристаллов, состоящих из глобулярных молекул: $C(CH_3)_4$ (наблюдается один переход), и для неглобулярных молекул: C_5H_{12} (одна кристаллическая фаза) [50].

«ориентационное плавление» подчеркивает коллективный характер явления. Согласно предложенной им модели, осуществляется переход от вращательных колебаний вблизи правильно распределенных ориентаций, к колебаниям такого же типа вблизи беспорядочно распределенных ориентаций, которые, кроме того, не являются фиксированными, но время от времени изменяются практически дискретным образом.

Ориентационно разупорядоченные кристаллы являются довольно

распространенными в природе. Многие их свойства определяются трансляционно - ориентационным (ТО) взаимодействием [21]. Ориентационно разупорядоченные фазы образуют, как правило, вещества, состоящие из молекул с высокой симметрией, т.е. по форме близких к сфере, эллипсу или цилиндру. Имеется ряд доступных для молекулы ориентаций, близких по энергиям, и они могут совершать перескоки между ними. Отличительной чертой ориентационно разупорядоченных кристаллов является высокая пластичность, так что часто их называют также «пластичными» кристаллами. Существование кристаллов с рядом интересных свойств, включая низкую энтропию плавления ΔS_m и высокую пластичность, было впервые обнаружено Тиммермансом [50]. Им же был введен критерий принадлежности к пластическим кристаллам: $\Delta S_m < 2,5 R$, хотя его и не нужно принимать слишком буквально. Пластические кристаллы характеризуются высокой вращательной подвижностью молекул, которая при плавлении мало меняется, также как диэлектрическая проницаемость и второй момент ЯМР, а также весьма высокой скоростью трансляционной диффузии.

В области температур между фазовым переходом и температурой плавления почти все вещества данной группы кристаллизуются в кубическую структуру, хотя бывают и исключения (циклопентан, несмотря на то, что имеет глобулярную форму молекулы, образует гексагональную структуру). На рис. 3.2 приведены фазовые диаграммы кристаллов, состоящих из глобулярных молекул: $C(CH_3)_4$ (наблюдается один переход), и для неглобулярных молекул: C_5H_{12} (одна кристаллическая фаза).

Постелом и Райсом был введен некий параметр пластичности J , который показывает способность данного вещества к пластическому поведению [51]. Этот параметр определяется как $J = d_m / D_m$ (d_m – минимальное расстояние между центрами молекул) / (D_m – максимальный диаметр молекулы). J – выраженный в относительных (безразмерных) единицах диаметр сферы, который очерчивает свободно вращающаяся молекула. Любое межмолекулярное отталкивание, такое как

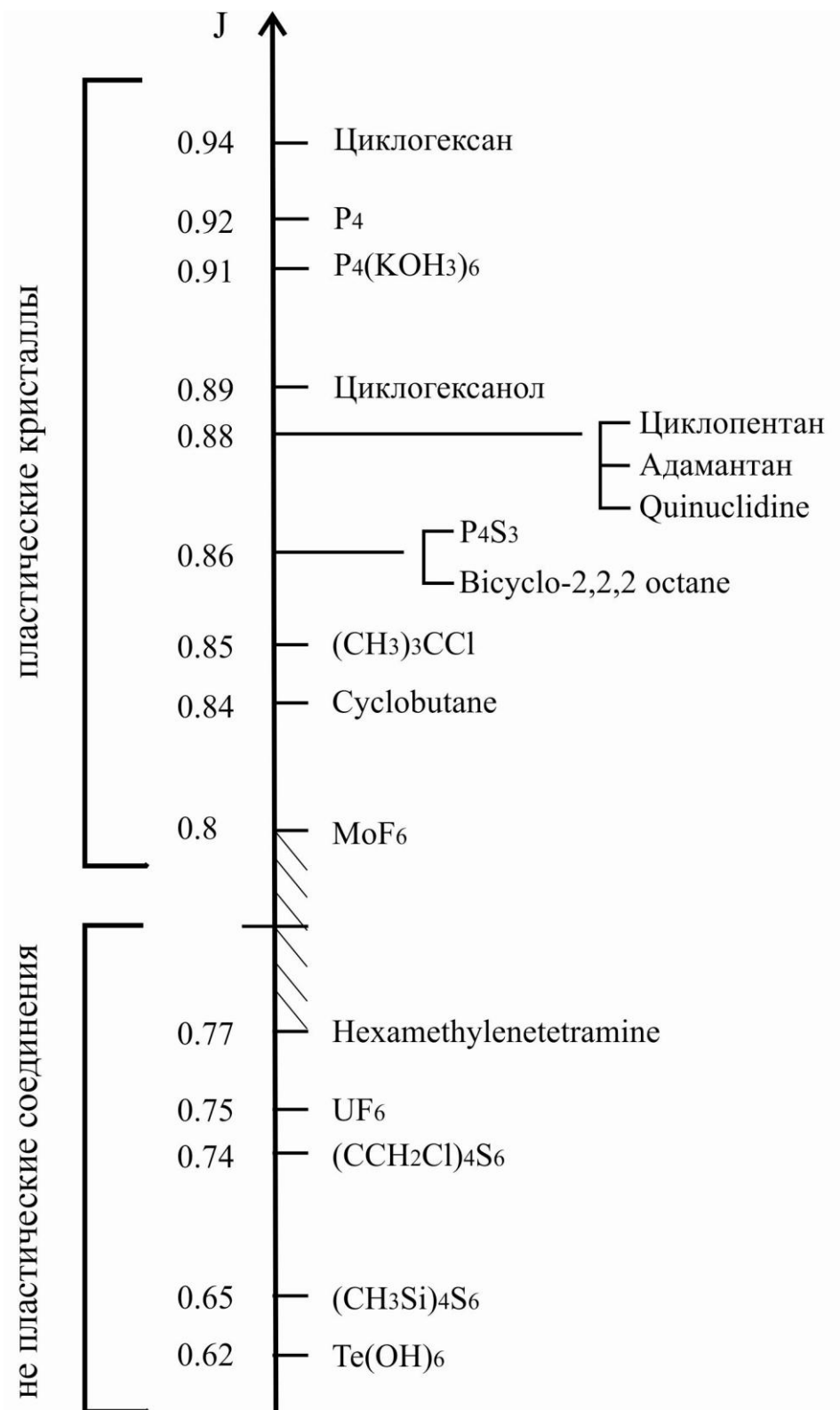


Рис. 3.3 Шкала J согласно данных работы [51].

мультипольное или водород – водородное взаимодействие будет увеличивать d_m и, следовательно, J . В вышеупомянутой работе J был рассчитан для различных

неорганических и органических глобулярных молекул. Результаты этого расчета представлены на рис. 3.3. Приведенная шкала показывает, что пластичность кристалла определенно связана с величиной параметра J . Все соединения, у которых значение J больше чем 0,81, имеют пластические фазы, в то время как у соединений с более низким параметром пластичности такая фаза отсутствует.

Как уже говорилось выше, основная задача настоящей диссертационной работы состояла в изучении специфических механизмов переноса тепла в ориентационно разупорядоченных фазах циклических углеводородов с различным характером вращательного движения молекул при температурах порядка и выше дебаевских ($T \geq \Theta_D$). На момент начала исследований для такого рода объектов изохорная теплопроводность была измерена для бензола [52-54] и циклогексана [55], что не предоставляло достаточного количества статистического материала для анализа и формулирования обобщающих выводов.

Твердый бензол под давлением насыщенного пара существует только в одной кристаллографической модификации, и имеет орторомбическую структуру пространственной симметрии $Pbca$ (D_{2h}^{15}) с четырьмя молекулами на ячейку [56-57]. Температура плавления бензола равна 278,5 К, а изменение энтропии при плавлении составляет $\Delta S_f/R = 4,22$, что значительно выше критерия Тиммерманса для ОР фаз [58]. Второй момент ЯМР в C_6H_6 испытывает значительный спад в интервале температур 90 - 120 К, причина которого заключается в появлении переориентаций молекул в плоскости кольца вокруг оси шестого порядка. Оценка энергии активации реориентационного движения из времени спин-решеточной релаксации дает величину 0,88 кДж/моль [59].

Молекула циклогексана, в отличие от бензола, имеет неплоское строение; при температурах ниже комнатной преобладает конформер, имеющий форму «кресла». Твердый циклогексан относится к числу наиболее подробно исследованных молекулярных кристаллов. Из данных по теплоемкости известно, что циклогексан имеет фазовый переход при 186,1 К и плавится при 279,8 К. Высокотемпературная

фаза (I) циклогексана относится к типично пластическим кристаллическим фазам, и имеет очень низкую энтропию плавления $\Delta S_m/R = 1,14$ [60- 61]. Согласно рентгеновским данным циклогексан кристаллизуется в ГЦК структуру пространственной группы $Fm\bar{3}m$ с $Z = 4$ молекулами на ячейку [62]. Переход в фазу (II) при 186,1 К изотермический, с большим изменением энтропии $\Delta S_f/R = 4,33$ [60- 61]. Фаза (II) моноклинная, пространственной группы $C2/c$ с $Z = 4$ молекулами на ячейку. При нагреве от 155 К до 180 К в фазе (II) второй момент ЯМР резко уменьшается от значения 26 Гс^2 до 6 Гс^2 , что указывает на появление молекулярных реориентаций вокруг оси третьего порядка [63]. Анализ времени спин – решеточной релаксации дает высоту барьера, препятствующего реориентациям порядка 46 ± 4 кДж/моль. Полиморфное превращение сопровождается непрерывным изменением второго момента и времени релаксации. Можно сделать вывод, что в высокотемпературной модификации молекулы обладают значительной ориентационной свободой, так что межмолекулярный вклад во второй момент становится пренебрежимо малым [63].

Было обнаружено, что в твердом бензоле величина $\kappa_v(T)$ уменьшается при повышении температуры, проходит через минимум при $T \sim 220\text{К}$, и в дальнейшем слабо возрастает вплоть до начала плавления [52-54]. В низкотемпературной ориентационно упорядоченной фазе циклогексана изохорная теплопроводность менялась как $\kappa_v \propto T^{-0.8}$, и возрастала при повышении температуры в ориентационно разупорядоченной фазе I. Рост теплопроводности был приписан ослаблению трансляционно-ориентационного взаимодействия вследствие растормаживания вращательного движения молекул бензола и циклогексана [52- 55]. Представляется логичным сначала исследовать теплопроводность циклических углеводородов, состоящих из плоских молекул, и затем перейти к более сложным конформерам, в частности, исследовать влияние псевдовращения на теплопроводность.

3.3. Особенности переноса тепла в ориентационно разупорядоченных фазах молекулярных кристаллах

В ориентационно упорядоченных фазах молекулярных кристаллов фононы рассеиваются как на фононах, так и на либронах, а ориентационно разупорядоченных фазах еще и на вращательных возбуждениях молекул. При температурах порядка и выше дебаевских другими видами рассеяния можно пренебречь. Как уже отмечалось выше, имеется очень ограниченное число работ, где теоретически исследуется влияние подобного рода ориентационного движения молекул на теплопроводность при температурах порядка и выше дебаевских ($T \geq \Theta_D$) [22-26]. В гармоническом приближении разложение энергии взаимодействия с учетом трансляционных и угловых смещений молекул вблизи положения равновесия можно записать в виде [22, 23]:

$$H_{harm} = \sum_{\vec{q}, \lambda} \hbar \omega_{\vec{q}, \lambda} \left(b_{\vec{q}, \lambda}^+ b_{\vec{q}, \lambda}^- + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\vec{k}, j} \varepsilon_j \left(a_{\vec{k}, j}^+ a_{\vec{k}, j}^- + \frac{1}{2} \right), \quad (3.1)$$

Где $b_{\vec{q}, \lambda}^+, b_{\vec{k}, j}^+$ операторы уничтожения фононов и либронов, λ и j номера фононных и либронных ветвей.

Даже при низких температурах ангармонизм либраций молекул является существенным. Если учесть только процессы взаимодействия, которые в высокотемпературном $T \geq \Theta_D$ пределе приводят к линейной зависимости теплового сопротивления от температуры, то можно записать следующее выражение:

$$V = \frac{\gamma_1 a G}{\sqrt{N}} \sum_{q, q', k} \sqrt{q, q'} a_k^+ b_q b_{q'} \Delta(k - q - q') + \quad (3.2)$$

$$+\gamma_2 G \sqrt{a/N} \sum_{q,k,k'} \sqrt{q, a_k} a_k^+ b_a \Delta(k - k' - q),$$

где $k \equiv (\vec{k}, j)$ $q \equiv (\vec{q}, \lambda)$; N – число узлов в решетке, $G=U\eta$ (U – константа молекулярного поля, η – параметр дальнего ориентационного порядка). В выражении (3.2) учтены только те члены, которые удовлетворяют закон сохранения энергии. Рассмотрим три типа взаимодействия:

$$\text{Ph}_A + \text{Ph}_A \leftrightarrow \text{Lib}, \quad (3.3a)$$

$$\text{Ph}_A + (\text{Ph}_O \text{ или } \text{Lib}) \leftrightarrow (\text{Lib} \text{ или } \text{Ph}_O), \quad (3.3б)$$

$$\text{Ph}_A + \text{Lib} \leftrightarrow \text{Lib}, \quad (3.3в)$$

где Ph_A и Ph_O – акустические и оптические фононы. Постоянные взаимодействия γ_1 и γ_2 можно выразить через характеристические температуры Θ и Θ_l трансляционного и либрационного спектра кристалла:

$$\gamma_1 = C_1 \hbar^3 / Ma^2 \Theta (J\Theta)^{1/2} k_B^{3/2} \quad (3.4 a)$$

и

$$\gamma_2 = C_2 \hbar^3 / J\Theta_1 (Ma^2\Theta)^{1/2} k_B^{3/2}, \quad (3.4б)$$

где J – момент инерции молекулы. В квазигармоническом подходе характеристическая температура связана с величиной барьера G , препятствующему вращению молекул.

$$\Theta_l = \left(3\hbar^2 G / Jk_B \right)^{1/2}, \quad (3.5)$$

Добавочное тепловое сопротивление в кристаллах определяется процессами типа (3.3 а) и (3.3 б) и может быть записано в виде:

$$W_1(T) = C_1 T \left(\frac{h}{k_B} \right)^3 \frac{\gamma_{lib}^2}{ma\Theta^3} \frac{ma^2}{J} S_1, S_1 = \sum_v g_v \phi_v \quad (3.6)$$

и

$$W_2(T) = C_2 T \left(\frac{h}{k_B} \right)^3 \frac{\gamma_{lib}^2}{ma\Theta^3} \frac{ma^2}{J} S_2, S_2 = \sum_{v,v'} g_v g_{v'} f_{v,v'}, \quad (3.7)$$

где γ_{lib} параметр Грюнайзена, g_v и $g_{v'}$ степени вырождения либронных и оптических ветвей, m – масса молекулы и J – момент инерции молекулы, a – межатомное расстояние. ϕ_v и $f_{v,v'}$ поверхности сохранения энергии в процессах рассеяния типа (3.3а) и (3.3б). В простой модели Займана они могут быть описаны как:

$$\phi_v = (\alpha_v^2 - 1)(6\alpha_v - 4 - \alpha_v^3); \quad \alpha_v = \frac{\Theta_v}{\Theta}, \quad (3.8)$$

$$f_{v,v'} = \sigma_{v,v'}^3 (12 - \sigma_{v,v'}^2); \quad \sigma_{v,v'} = |\Theta_v - \Theta_{v'}| / \Theta, \quad (3.9)$$

где θ_v и $\Theta_{v'}$ частоты либронных и фононных мод.

Полное тепловое сопротивление при наличии фонон – фононного и двух

фонон–либронных механизмов рассеяния в приведенных координатах запишется как:

$$W^* = B^*T^* = B_0^*T^* \left[1 + (ma^2/J)(\alpha S_1 + \beta S_2) \right], \quad (3.10)$$

где коэффициенты B_0^* , α и β равны для группы одноподобных кристаллов. Это означает, что добавочное фонон - либронное рассеяние в первом приближении приводит только к перенормировке коэффициента A .

В ориентационно разупорядоченных фазах молекулярных кристаллов нет дальнего ориентационного порядка, так что чисто либрационные моды также отсутствуют [18-19]. В то же время непосредственно после фазового перехода ближний ориентационный порядок в основном сохраняется. В области фазового перехода происходит сильное рассеяние фононов на флуктуациях ближнего порядка, которое ослабевает с повышением температуры. Для объяснения поведения теплопроводности в ориентационно разупорядоченных фазах метана и дейтерометана использовалось сходство между молекулярными и спиновыми системами [25, 26]. В ряде магнитных кристаллов было обнаружено, что теплопроводность растет выше магнитного фазового перехода. Причиной этой аномалии является рассеяние фононов на флуктуациях ближнего магнитного порядка выше точки Нееля. В ориентационно разупорядоченных фазах молекулярных кристаллов рост изохорной теплопроводности с температурой объясняется ослаблением фононного рассеяния на флуктуациях ближнего ориентационного порядка. По аналогии, используя выражения Кавасаки [64] для одно- и двухфононных времен релаксации, длину свободного пробега фонона для каждого из исследуемых механизмов рассеяния можно записать как [25]:

$$l_I(\omega) = \frac{\rho v^5}{B^2 \kappa_{rot} T \omega^2} \quad (3.11a)$$

и

$$l_{II}(\omega) = \frac{\pi \rho^2 v^8}{C^2 k_B C_{rot} T^2 \omega^4} \quad (3.11б)$$

где B и C константы нецентрального межмолекулярного взаимодействия, κ_{rot} и C_{rot} – теплопроводность и теплоемкость вращательной подсистемы, ρ – плотность. Предполагается, что в первом приближении $B=C^2$. Коэффициент B может быть найден из зависимости температуры фазового перехода T_f от давления: $B = -\chi_T^{-1} \partial(\ln T_f) / \partial P$, где χ_T коэффициент сжимаемости. Теплопроводность вращательной подсистемы может быть посчитана из газокинетического уравнения:

$$\kappa_{rot} = \frac{1}{3} C_{rot} a^2 \tau^{-1}, \quad (3.12)$$

где τ - характерное время передачи вращательной энергии с узла на узел, которое может быть оценено как средний полупериод либраций. С учетом выражений (1.5), (1.8), (3.11a) и (3.11б), длина свободного пробега фононов в ориентационно разупорядоченной фазе может быть записана в виде [25]:

$$l_{\Sigma}(\omega) = \left(\frac{AT\omega^2}{v} + \frac{B^2 \kappa_{rot} T \omega^2}{\rho v_5} + \frac{C^2 k_B C_{rot} \omega^4}{\pi \rho^2 v^8} \right)^{-1}, \quad (3.13)$$

Обоснованность такого описания, впоследствии, было подтверждено расчетами Ясуды по теплопроводности метана [26].

Выражение (1.5) перестает работать, если $l(\omega)$ становится порядка или меньше половины длины волны фонона $\alpha\lambda/2 = \alpha\pi v/\omega$, где α – численный коэффициент порядка единицы:

$$l(\omega) = \begin{cases} l_{\Sigma}(\omega), & 0 \leq \omega \leq \omega_0 \\ \alpha\pi v/\omega = \alpha\lambda/2, & \omega_0 \leq \omega \leq \omega_D \end{cases}, \quad (3.14)$$

В ориентационно упорядоченных фазах граница «диффузности» ω_0 определится из (1.8) и (3.14) как:

$$\omega_0 = 1/\alpha\pi AT, \quad (3.15)$$

Если $\omega_0 \geq \omega_D$, тогда средняя длина свободного пробега для всех мод больше чем $\lambda/2$, и уравнения (3.13 и 3.15) при $T \geq \Theta_D$ можно привести к (1.9). Если $\omega_0 < \omega_D$ интеграл теплопроводности (1.4) можно разделить на две части, которые описывают вклады в теплопроводность низкочастотных фононов и высокочастотных «диффузных» мод:

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_{dif} \quad (3.16)$$

В высокотемпературном пределе $T \geq \Theta_D$ это выражение можно записать как:

$$\kappa_{ph} = \frac{k_B \omega_0}{2\pi^2 v} AT; \quad \kappa_{dif} = \frac{\alpha k_B}{4\pi v} (\omega_D^2 - \omega_0^2) \quad (3.17)$$

В ориентационно разупорядоченных фазах, соответственно, из (3.13) и (3.14) следует:

$$\omega_0 = -\frac{u}{\left(-\eta + \sqrt{u^3 + \eta^2}\right)^{1/2}} + \left(-\eta + \sqrt{u^3 + \eta^2}\right)^{1/3}, \quad (3.18)$$

где параметры u и η равны:

$$u = \frac{\pi\rho^2\nu^7}{3C^2k_B C_{rot}T} \left(A + \frac{B^2\kappa_{rot}}{\rho\nu^4} \right), \quad \eta = -\frac{\rho^2\nu^7}{2\alpha C^2k_B C_{rot}T^2} \quad (3.19)$$

Интеграл теплопроводности снова разбивается на две части, описывающие вклады в теплопроводность низкочастотных фононов и «диффузных» мод:

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_{dif}, \quad (3.20)$$

где

$$\kappa_{ph} = \frac{\hbar^2}{2\pi_2\nu_2k_B T} \int_0^{\omega_0} l_{\Sigma}(\omega) \omega^4 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1\right)^2} d\omega, \quad (3.21)$$

и

$$\kappa_{dif} = \frac{\alpha\hbar^2}{2\pi\nu k_B T^2} \int_{\omega_0}^{\omega_D} \omega^3 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1\right)^2} d\omega, \quad (3.22)$$

В качестве иллюстрации на рис. (3.4 и 3.5) показаны рассчитанные согласно

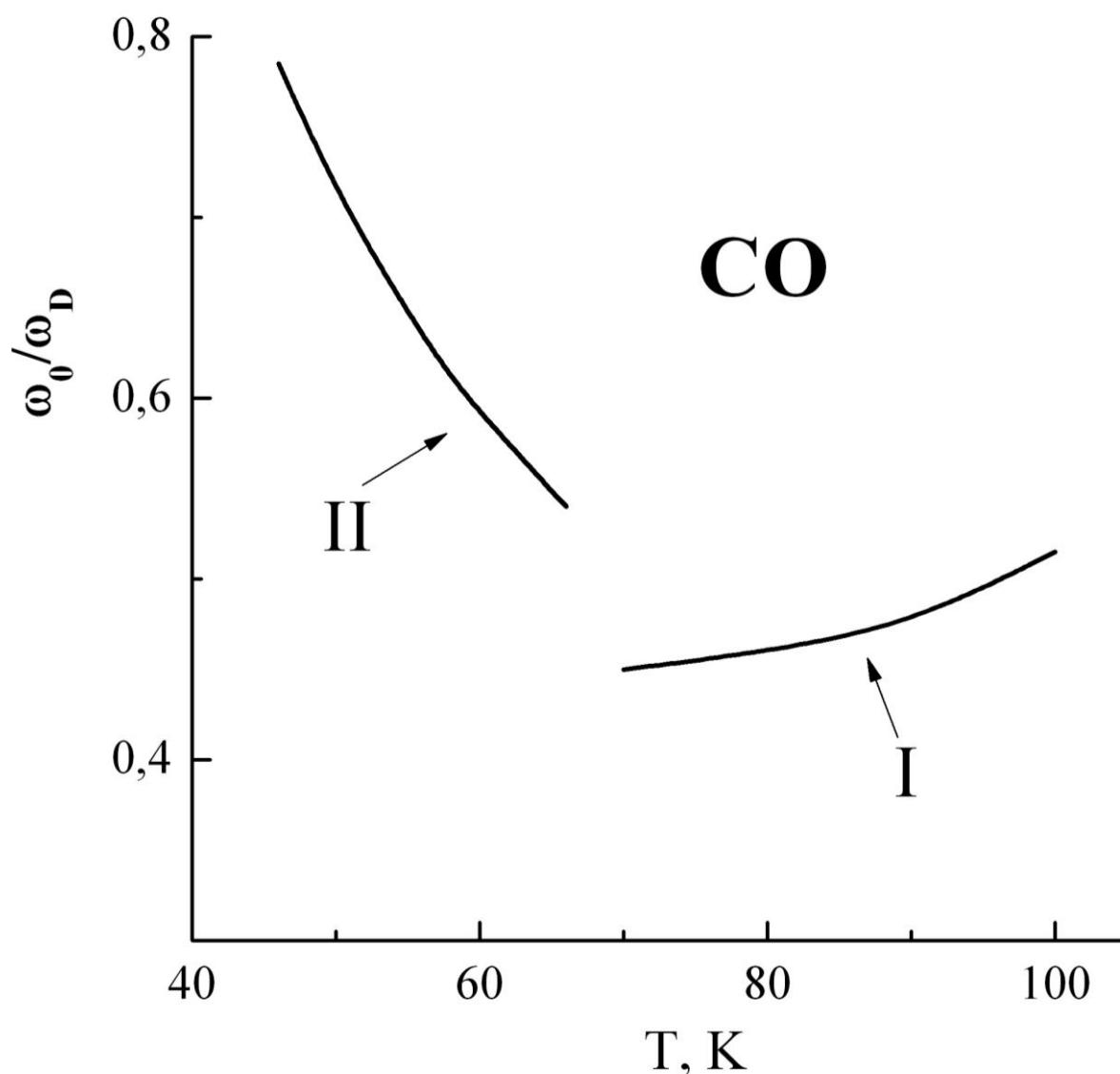


Рис.3.4 Зависимость относительного изменения ω_0/ω_D от температуры.

приведенной выше процедуре изменения ω_0/ω_D с температурой и вклады фононов κ_{ph} и диффузных мод κ_{dif} в теплопроводность твердого CO согласно работе [32]. Кристаллы типа азота (N_2 , CO, N_2O и CO_2), состоящие из линейных молекул обладают значительной общностью физических свойств [18-19]. Нецентральная часть межмолекулярного взаимодействия в них определяется, в основном, квадрупольными силами. В области низких температур и малых давлений кристаллы имеют кубическую решетку с четырьмя молекулами на элементарную ячейку, оси которых расположены вдоль пространственных диагоналей куба. В N_2 и

CO₂, где направления диагоналей эквивалентны, симметрия кристаллов

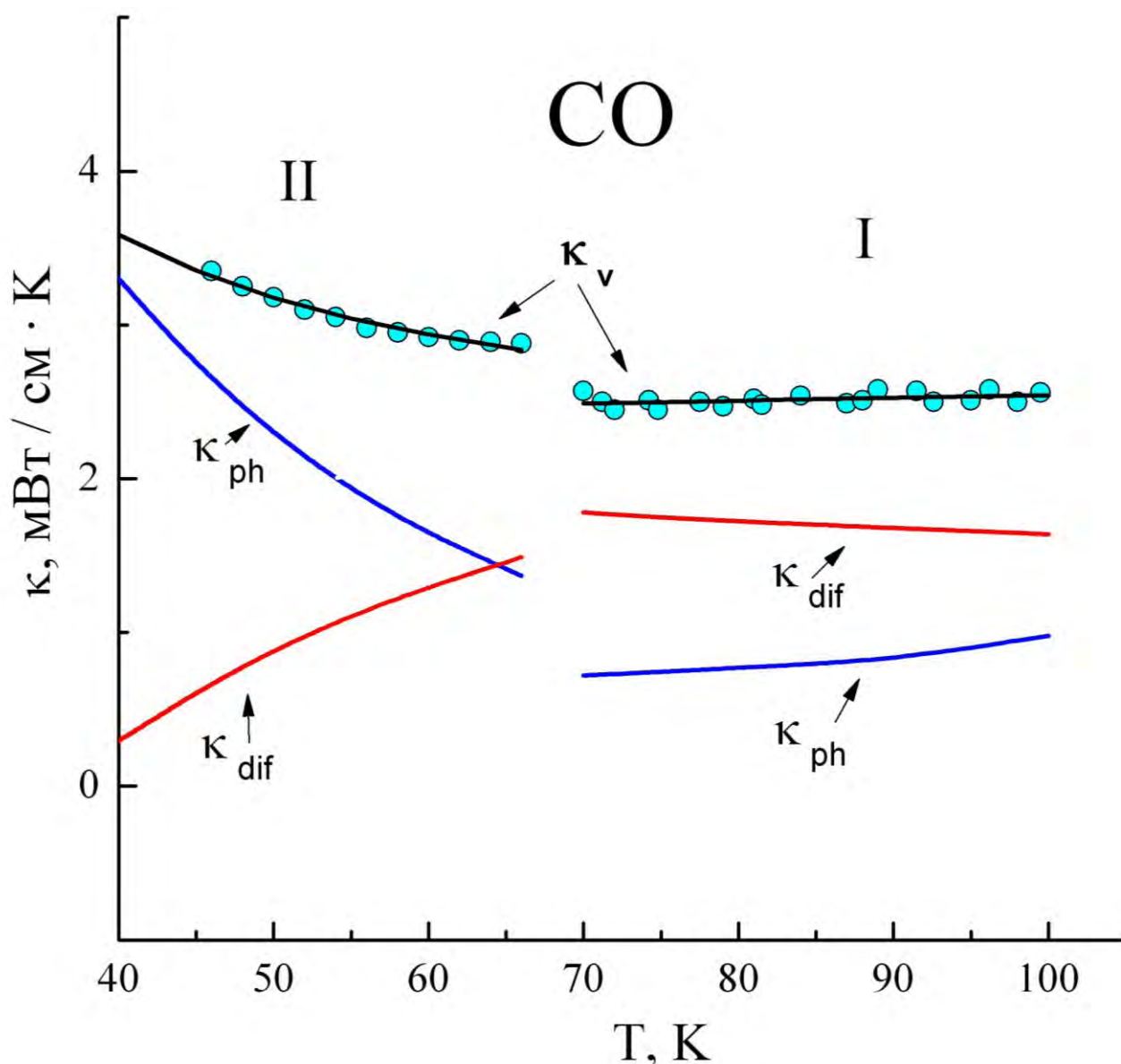


Рис. 3.5 Подгоночная кривая κ_v к сглаженным экспериментальным значениям теплопроводности образца CO с $V_m=27,93 \text{ см}^3/\text{моль}$, а также рассчитанные подгонкой вклады в теплопроводность низкочастотных фононов κ_{ph} и «диффузных» мод κ_{dif} [42].

определяется как $Pa3$, а для нецентросимметричных молекул CO и N₂O она описывается группой $P2_13$.

В CO₂ и N₂O величина нецентрального взаимодействия столь велика, что

дальний ориентационный порядок сохраняется вплоть до соответствующих температур плавления. В N_2 и CO , где барьеры, препятствующие вращению молекул, на порядок меньше, имеют место фазовые переходы в ориентационно разупорядоченные фазы при 35,7 и 68,13 К, соответственно. В высокотемпературных фазах N_2 и CO молекулы занимают узлы ГПУ решетки пространственной группы $P6_3/mmc$. Ориентационное движение молекул в $\alpha - CO$, представляет собой либрации на большие углы (среднеквадратичная амплитуда либраций, $\langle \vartheta^2 \rangle^{1/2} = 14.6^\circ$ при $T=0$, а непосредственно перед $\alpha \rightarrow \beta$ переходом она превышает 25° , сопровождаемые перескоками по ограниченному набору эквивалентных ориентаций, связанных между собой элементами симметрии группы [18-19]. Структурные методы исследований не дают однозначного ответа о характере ориентационного движения молекул в I- N_2 и I- CO [18-19]. На основании только этих данных сложно сделать выбор между моделью заторможенного вращения, и двумя моделями, предполагающими частичное ориентационное упорядочение: эквивалентными позициями вокруг этой оси. прецессии вокруг оси C_6 в гексагональной решетке и прыжками между

Поведение вращательной составляющей теплоемкости I – фазы CO качественно согласуется с зависимостью, предсказанной для системы заторможенных ротаторов, и свидетельствует о сильном тормозящем влиянии анизотропного взаимодействия молекул. Однако вращение молекул не является свободным даже вблизи температуры плавления кристалла [18-19].

Компьютерная подгонка проводилась методом наименьших квадратов к сглаженным значениям экспериментальной изохорной теплопроводности наиболее плотного образца CO с $V_m = 27,93 \text{ см}^3/\text{моль}$ отдельно в II и I – фазах рис.3.5 [42].

Усредненная по поляризациям скорость звука, соответствующая этой плотности, бралась равной – 1280 м/сек [18-19]. Варьировались параметры α и A в II - фазе, и α , A , B и C в I - фазе. Наилучшее согласие с экспериментом было получено

при значениях $\alpha = 1,55$ и $A = 4,3 \times 10^{-16}$ сек/К в α - фазе, и $\alpha = 1,45$, $A = 1,0 \times 10^{-17}$ сек/К, $B = 7,7$ и $C = 2,8$ в β - фазе. Результаты подгонки показаны на рис. 1.10 и 1.11. Видно, что по мере роста температуры ω_0/ω_D уменьшается в α - фазе и увеличивается в I - фазе. Это может быть связано с уменьшением «вращательной» компоненты в полном тепловом сопротивлении, которое происходит, когда вращательные корреляции между соседними молекулами ослабевают. Из рис. 2.11 следует, что вблизи $T = 45$ К большая часть тепла переносится фононами (вклад «диффузных» мод не более 10 %). Однако, сразу же после II→I перехода более половины тепла переносится «диффузными» модами. В ориентационно разупорядоченной фазе вклад «диффузных» мод сразу после фазового перехода примерно в два раза больше чем фононный. С ростом температуры вклад «диффузных» мод уменьшается, а фононный вклад растет, что связано с ослаблением рассеяния фононов на флуктуациях ближнего ориентационного порядка по мере их затухания.

3.4 Перенос тепла в ориентационно разупорядоченных фазах циклических углеводородов с «плоской» геометрией молекул

Фуран и тиофен относятся к простейшим циклическим углеводородам с плоской формой кольца. Эти вещества состоят из изоструктурных молекул, и представляют возможность проследить, как замена одного атома в цикле на другой влияет на теплопроводность.

3.4.1. Фуран

Молекула фурана C_4H_4O представляет собой пятичленный гетероцикл с одним атомом кислорода (рис. 3.4.1). Строение молекулы характерно для молекул бензольного ряда, несмотря на то, что атомы в молекуле не одинаковы.

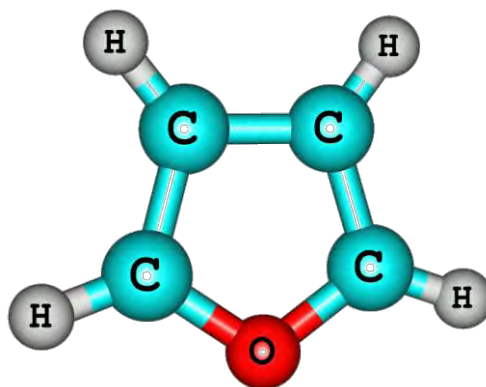


Рис. 3.4.1 Молекула фурана (C_4H_4O).

Из calorиметрических данных известно, что в фуране имеет место фазовый переход при 150К, а плавление происходит при 187,55К с довольно низкой энтропией плавления $\Delta S_m/R = 2,44$, что удовлетворяет критерию Тиммерманса для пластических фаз [65]. Данные рентгеноструктурного анализа указывают на орторомбическую структуру с пространственной группой $Cmca$, ($Z=4$) [66]. Фаза I разупорядочена, молекулы в ней распределены случайным образом вдоль четырех компланарных эквивалентных ориентаций. Наличие разупорядочения в фазе I также подтверждается исследованиями Рамановского рассеяния [67]. ЯМР исследования показали резкое уменьшение ширины линии при переходе II→I, от 4,95 до 1,42 Гс². Отметим, что теоретические расчеты дают 5,12 Гс² для жесткой решетки и 1,45 Гс² для вращательной фазы. Результаты ЯМР [68] и диэлектрических исследований указывают на то, что молекулы обладают большой ориентационной свободой и легко переориентируются вдоль четырех разрешенных ориентаций в плоскости кольца.

Переход первого рода в фазу II при 150К изотермичный, с относительно небольшим скачком энтропии $\Delta S_f/R=1,64$. Фаза II имеет тетрагональную структуру (пространственная группа $P4_12_12$ или $P4_32_12$) с $Z=4$ [66]. Ранее теплопроводность фурана была измерена при постоянном давлении 0,11 и 1,2 ГПа в температурном

интервале 113 – 274 К [69].

Таблица 3.4.1.

Молярные объемы образцов V_m , температура T_0 – начала выполнения условий изохоричности ($V=\text{const}$), T_m – температура плавления образца.

Образец	V_m , см ³ /моль	T_0	T_m
№1	60,6	174	198
№2	59,9	165	205
№3	58,75	150	220

В настоящей работе изохорная теплопроводность твердого фурана C_4H_4O была исследована в ориентационно разупорядоченной орторомбической фазе I на нескольких образцах различной плотности [1]. Выращивание образцов проводилось при давлениях 20, 60, и 110 МПа, градиент температуры вдоль измерительной ячейки составлял 2,5 К/см. По окончании выращивания образцы отжигались при температуре 185К в течение четырех часов. Чистота исходных образцов (Sigma-Aldrich) была не ниже 99,8%.

Для более наглядного представления характеристик исследуемых образцов нами была построена схематичная фазовая диаграмма, с использованием рентгеновских данных [66], P–V–T данных [69] и данных настоящих исследований [1]. Она представлена на рис. 3.4.2. Сплошные линии слева показывают изменение молярного объема фурана с температурой при давлении насыщенных паров с соответствующими скачками объема при I↔II переходе и плавлении.

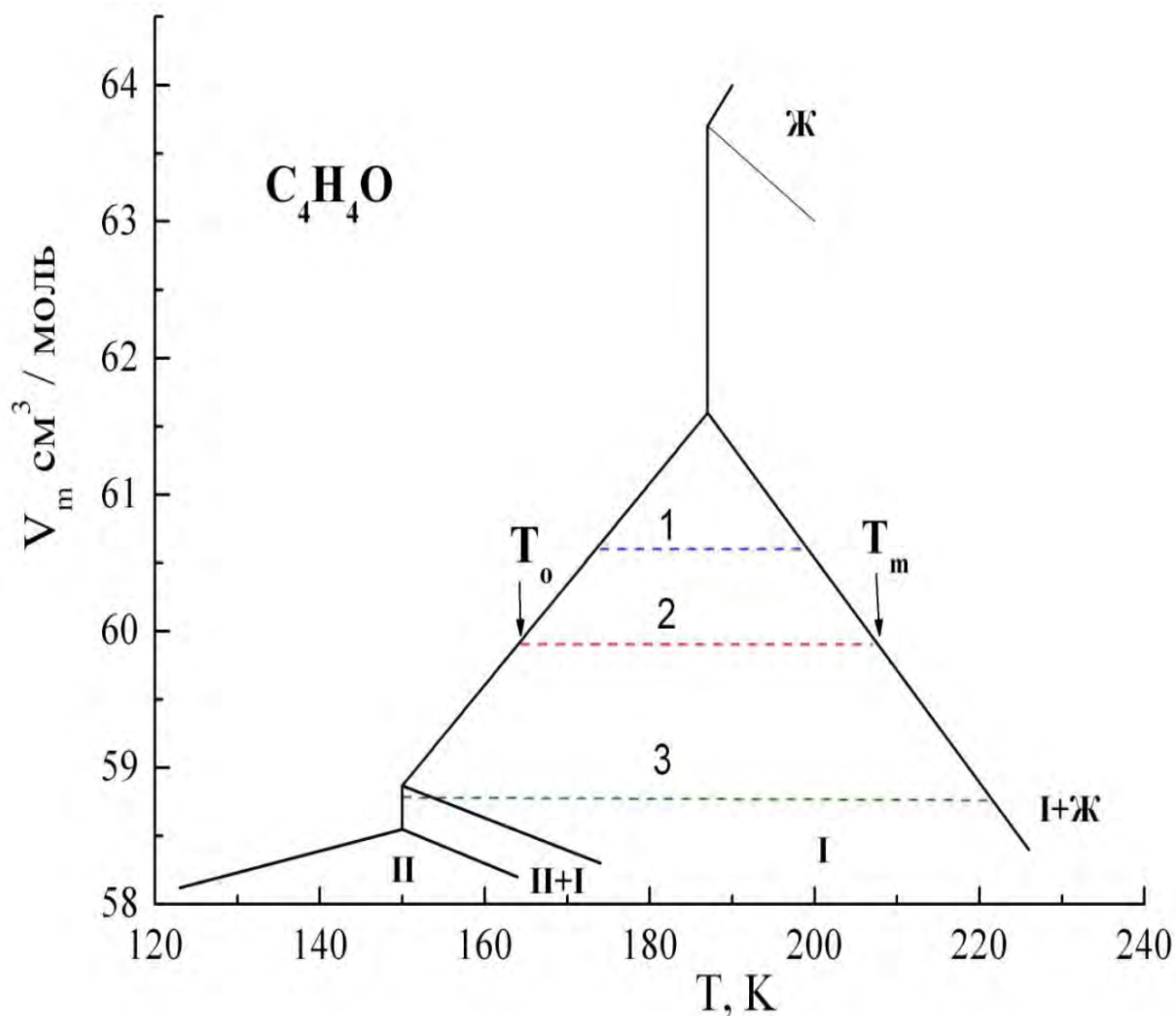


Рис. 3.4.2 Фазовая V - T диаграмма фурана [1, 66, 69].

Сплошными линиями справа показан сдвиг перехода $I \leftrightarrow II$ с температурой; показана также линия плавления. Пунктирными линиями показаны молярные объемы исследуемых образцов. В образцах определенной плотности давление падает до нуля при некоторой характерной температуре T_0 и условие изохоричности нарушается; при дальнейшем охлаждении образец может отслаиваться от стенок ячейки.

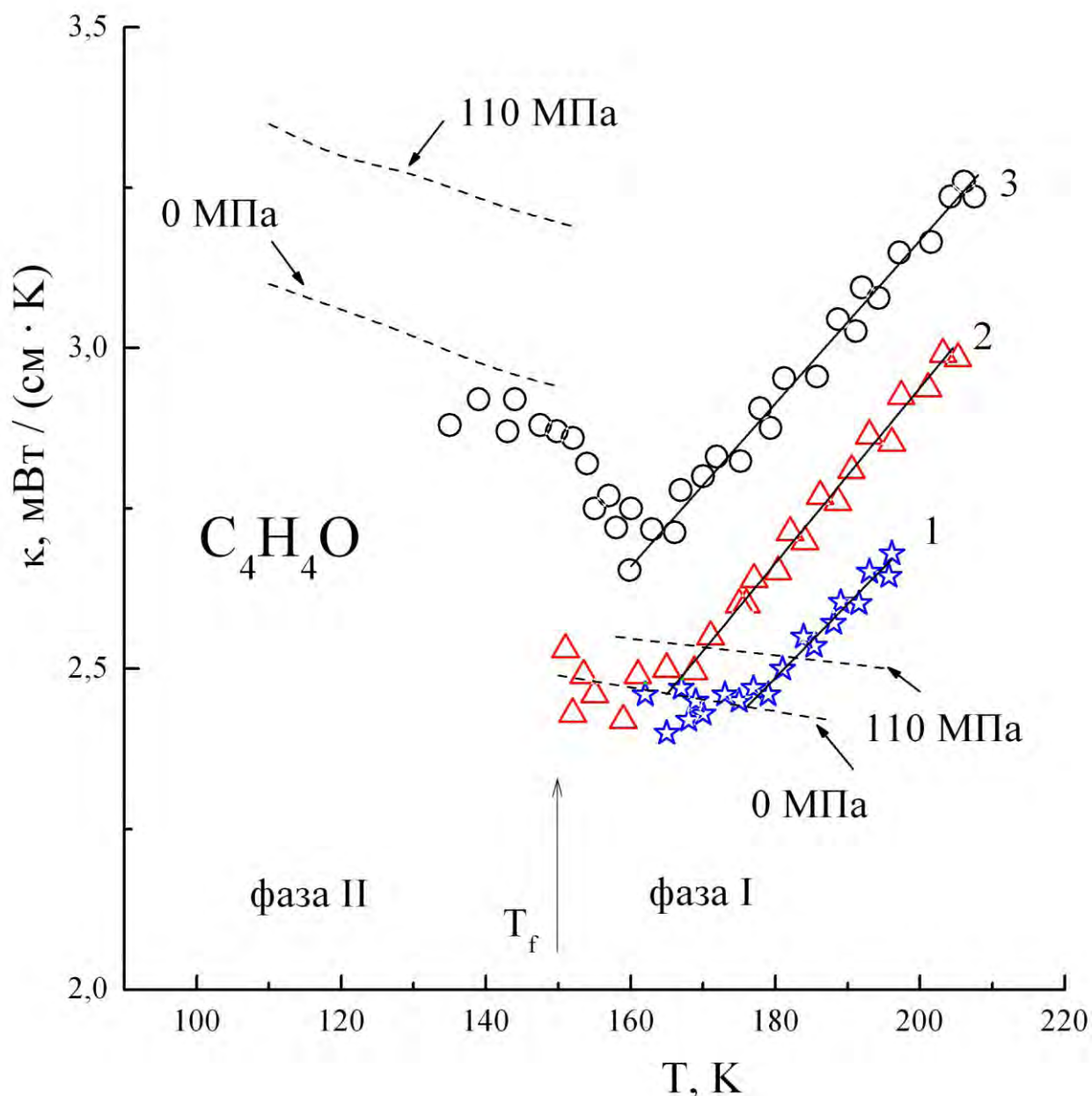


Рис. 3.4.3 Изохорная теплопроводность трех образцов твердого фурана с различными молярными объемами: $V_m = 60.6$ (№1), 59.9 (№2), 58.75 (№3) $\text{см}^3/\text{моль}$. Сплошными линиями показаны сглаженные значения теплопроводности. Пунктирными линиями показаны данные при постоянном давлении согласно [69].

В случае постоянного объема, плавление происходит в определенном температурном интервале, а температура начала плавления T_m смещается в сторону

более высоких температур для более плотных образцов.

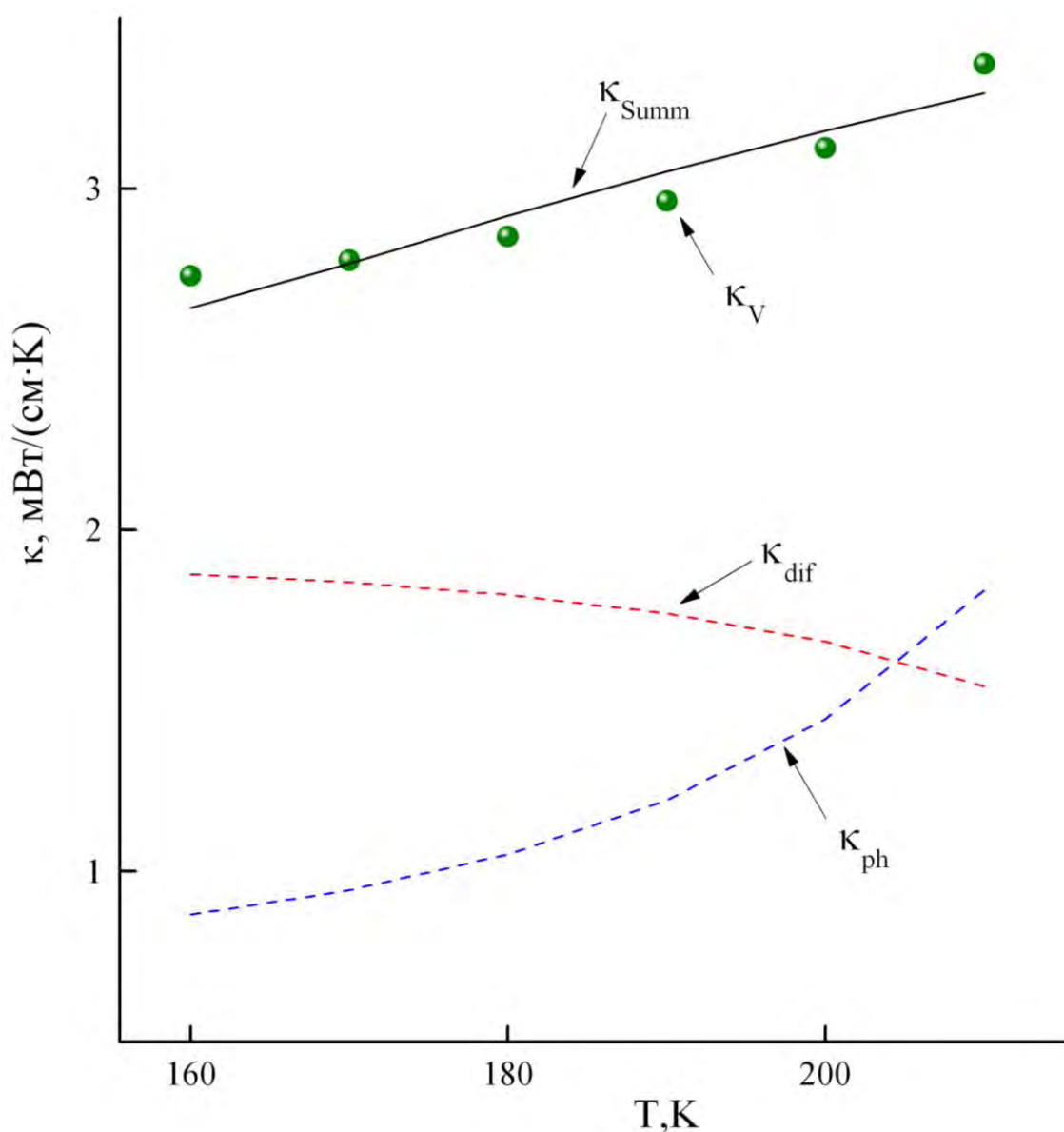


Рис. 3.4.4 Подгоночные кривые κ сглаженным значениям теплопроводности образца с молярным объемом $V_m = 58,75 \text{ см}^3/\text{моль}$ в высокотемпературной ориентационно разупорядоченной фазе I. Штриховыми линиями показаны вклады в теплопроводность низкочастотных фононов κ_{ph} и «диффузных» мод κ_{dif} .

Изохорная теплопроводность трех образцов фурана разной плотности показана на рис. 3.4.3. (сплошные линии представляют сглаженные значения); также на рисунке представлены литературные данные, измеренные при постоянном давлении

110 МПа [67]. Значения теплопроводности, соответствующие нулевому давлению, были рассчитаны с использованием данных по зависимости теплопроводности от давления [68]. Изохорная теплопроводность всех трех образцов в фазе I увеличивается с ростом температуры.

Для самого плотного образца №3 наблюдается излом с последующем ростом теплопроводности при уменьшении температуры, связанный с фазовым переходом I↔II (стрелка указывающая вверх возле T_f обозначает температуру фазового перехода I↔II при нулевом давлении). Результаты нашего исследования хорошо согласуются по абсолютной величине с данными работы [69], пересчитанными к нулевому давлению. Коэффициент Бриджмена $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$ рассчитанный из экспериментальных данных равен $5,1 \pm 0,5$ при 180 К в фазе I.

Рост изохорной теплопроводности с увеличением температуры наблюдался в бензоле C_6H_6 при предплавильных температурах [52- 54] и «пластической» фазе циклогексана C_6H_{12} [55]. В фуране этот эффект более ярко выражен, что может быть связано со значительно большим ослаблением ТО взаимодействия. Раньше было показано, что теплопроводность может быть рассчитана в приближении времен релаксации в рамках модели, где тепло переносится низкочастотными фононами, а выше границы подвижности – «диффузными» модами [54-55, 70].

Подгонка проводилась методом наименьших квадратов к сглаженным значениям изохорной теплопроводности для самого плотного образца $V_m = 58,76$ см³/моль. Температура Дебая ($\Theta_D = 99$ К) и скорость звука ($v = 1520$ м/сек) были рассчитаны из низкотемпературных данных по теплоемкости [64], в предположении, что только трансляционные моды дают вклад ниже 18 К. Предполагалось, что C_{rot} изменяется линейно от $3R$ до $1,5R$ в ориентационно разупорядоченной фазе. Наилучшее совпадение с экспериментальными результатами было достигнуто со следующими подгоночными параметрами $\alpha = 1,82$, $A = 1,01 \cdot 10^{-17}$ сек/К, $B = 4,16$ и $C = 1,73$.

Подгоночная кривая к сглаженным значениям теплопроводности, а также рассчитанные вклады в теплопроводность низкочастотных фононов κ_{ph} и «диффузных» мод κ_{dif} представлены на рис. 3.4.4.

Вклад «диффузных» мод в ориентационно разупорядоченной фазе непосредственно после фазового перехода в два раза превышает фононный вклад. С ростом температуры вклад «диффузных» мод уменьшается, в то время как вклад фононов растет. При температурах предшествующих плавлению они становятся одного порядка. Похожее поведение наблюдалось в ориентационно разупорядоченных фазах других молекулярных кристаллов и объясняется ослаблением рассеяния фононов на флуктуациях ближнего ориентационного порядка.

3.4.2 Изохорная теплопроводность твердого тиофена

Молекула тиофена (C_4H_4S), рис. 3.4.5 представляет собой пятичленный гетероцикл, содержащий один атом серы в цикле, полностью гомологичный фурану (C_4H_4O). Тиофен, в отличие от фурана, имеющего только две кристаллические фазы, обладает очень сложной фазовой диаграммой: он имеет пять стабильных фаз, некоторые из них несоразмерные, и три метастабильные фазы (см. таблицу 3.4.2). При охлаждении из жидкости наблюдается следующая последовательность фаз: жидкость \rightarrow I \rightarrow II \rightarrow II₁ \rightarrow II₂. При нагревании до температуры порядка 160 К происходит необратимая трансформация фазы II в фазу III; после чего как при охлаждении, так и при нагревании наблюдается последовательность только стабильных фаз [71-75]. Энтропия плавления тиофена равна 2,57 R, что позволяет отнести фазу I к «пластическим» согласно критерию Тиммерманса [25]. Все последующие изменения энтропии при фазовых переходах относительно невелики: $\Delta S(II_2 \rightarrow II_1 \rightarrow II \rightarrow I) = 1,8 R$, $\Delta S(III \rightarrow II) = 0,57 R$, $\Delta S(V \rightarrow IV \rightarrow III) = 0,48 R$, что говорит о относительно слабом изменении характера

движения молекул при этих переходах.

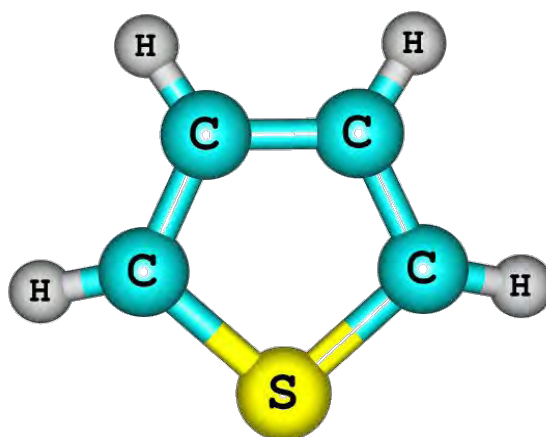


Рис. 3.4.5. Молекула тиафена.

Кристаллическая структура твердого тиафена исследовалась рентгеновским методом в стабильных фазах I и II, а также в метастабильных фазах II₁ и II₂ [75-78]. Фаза I имеет орторомбическую структуру, пространственной группы C₂mc, Z=4, с атомом серы динамически разупорядоченным по 20 позициям. Фазы II, II₁ и II₂ являются несоразмерными и соответствуют суперструктурам орторомбической решетки фазы I, общая геометрическая форма которой сохраняется вплоть до самых низких температур. При охлаждении структура все более усложняется с каждым последующим фазовым переходом. Во всех фазах молекулы выстроены в так называемую структуру типа «елочки». Низкотемпературные калориметрические исследования выявили наличие стекольной кристаллической фазы в обеих последовательностях (V_g и II_{2g}), что позволяет говорить о новой разновидности неупорядоченных материалов - несоразмерного стекольного состояния [76].

Сложность фазовой диаграммы связана с реориентационным движением молекул тиафена в плоскости кольца, которое, как ожидается, сохраняется вплоть до 40 К [74]. Это реориентационное движение происходит вследствие специфичной формы молекулы, которая практически помещается в цилиндр радиусом 3,4 Å, позволяя молекуле легко вращаться в плоскости кольца. Предыдущие ЯМР, ИК,

рамановские и диэлектрические исследования тиофена свидетельствуют о статически или динамически разупорядоченной структуре с уменьшением степени беспорядка при понижении температуры [78-81]. Второй момент ЯМР близок к $1,2 \text{ Гс}^2$ (Гс – гаусс) в фазе I, и хорошо интерпретируется с точки зрения молекулярных реориентаций в плоскости кольца. Он возрастает при понижении температуры, но для всех стабильных и метастабильных фаз остается меньшим значения $7 - 7,5 \text{ Гс}^2$ для «жесткой» решетки, что указывает на отсутствие полного упорядочения [78].

Таблица 3.4.2.

Последовательность стабильных и метастабильных фаз кристаллического тиофена. Стрелкой показано возможное необратимое II \rightarrow III превращение.

T/K	~42 112.35 138.5 170.70 175.03 235.02						
Род или тип перехода	T_g		1_{st}	2_{nd}	1_{st}	2_{nd}	плавление
Стабильные фазы	V_g	V	IV	III	II	I	жидкость
Метастабильные фазы	II_{2g}	II_2	II_1				
Род или тип перехода	T_g		1_{st}	2_{nd}		2_{nd}	плавление
T/K	~37 90.76 139.2 175.03 235.02						

Изохорная теплопроводность твердого тиофена была измерена на трех образцах разной плотности в интервале температур от 170 К и до начала плавления.

Образцы выращивались под различными давлениями (30, 60 и 90 МПа), при этом температурный градиент вдоль ячейки составлял порядка $1,5 \text{ К/см}$. Молярные объемы образцов рассчитывались по известному объему измерительной ячейки и массе образцов. Чистота тиофена (Sigma – Aldrich) была не ниже 99,8%.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 3.4.6 (сплошные линии – сглаженные значения теплопроводности). Штриховой линией показана теплопроводность фазы III твердого тиофена, измеренная при давлении насыщенного пара, согласно работе [82]. Изохорная теплопроводность образцов в «пластической» фазе увеличивается при повышении температуры. Некоторый рост

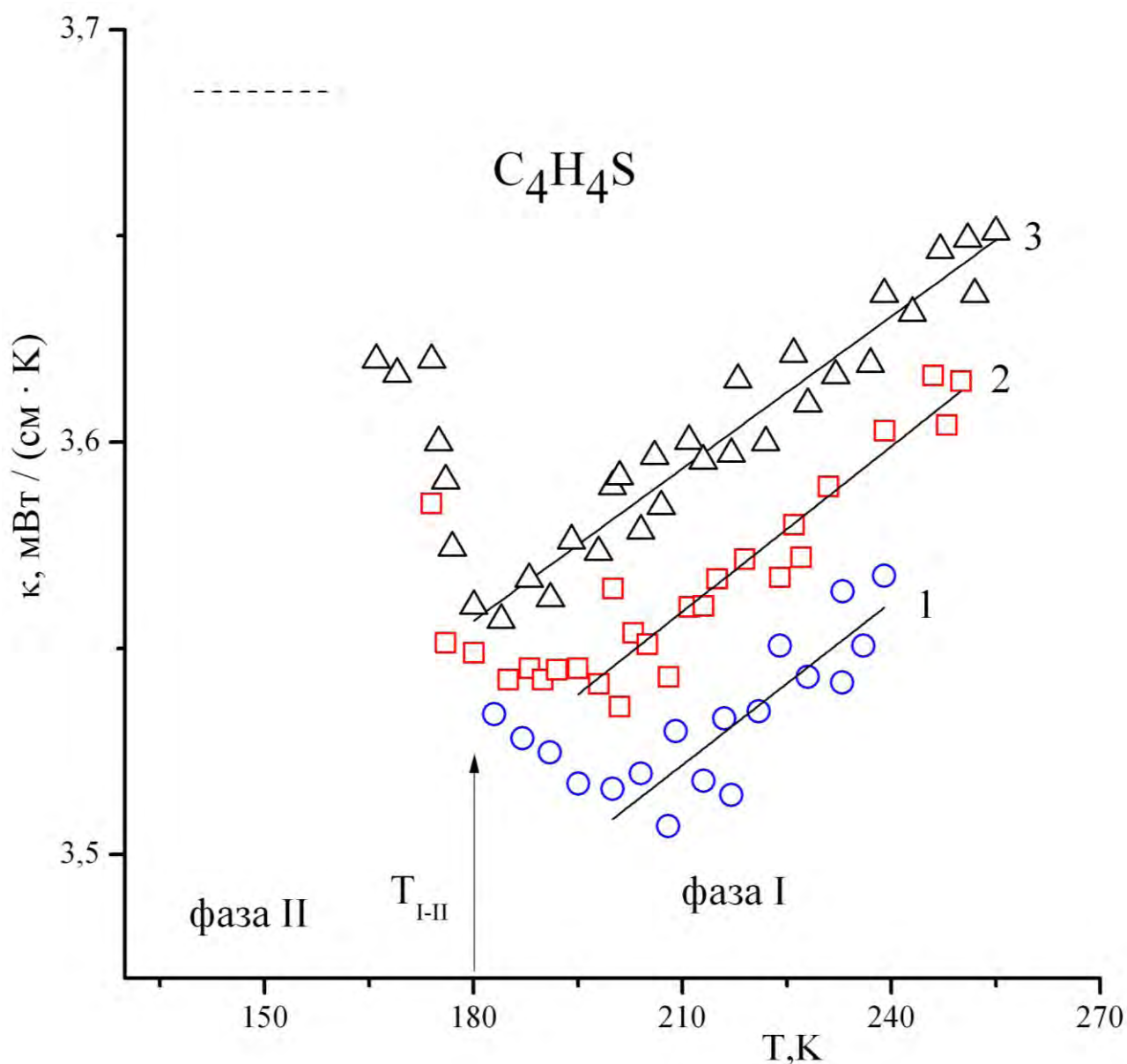


Рис. 3.4.6. Теплопроводность трех образцов твердого тиофена разной плотности: $V_m = 69,5$ (№1), $68,9$ (№2), $68,1$ (№3) cm^3/mol . Штриховой линией показана теплопроводность фазы III согласно работе [82].

теплопроводности при понижении температуры в области ниже 180 К может быть связан с фазовым переходом I→II. Ниже этого перехода образец может частично отслаиваться от стенок ячейки и провести аккуратное сравнение абсолютной величины теплопроводности с данными работы [82] затруднительно. Молярные объемы (V_m) образцов, температуры (T_0) начала выполнения в эксперименте условия $V=\text{const}$, и приблизительные температуры (T_m) начала плавления образцов представлены в таблице 3.4.3. Коэффициент Бриджмена $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$ рассчитанный из наших экспериментальных данных, равен $6,5 \pm 0,6$ при 160 К.

Таблица 3.4.3.

Молярные объемы образцов V_m , температура T_0 – начала выполнения условий изохоричности ($V=\text{const}$), T_m – температура плавления образца.

№ образца	$V_m, \text{см}^3/\text{моль}$	$T_0, \text{К}$	$T_m, \text{К}$
1	69.5	212	245
2	68.9	196	255
3	68.1	175	265

Рост изохорной теплопроводности с увеличением температуры, как и в случае фурана, может быть приписан ослаблению трансляционно–ориентационного взаимодействия и, соответственно, рассеяния фононов на вращательных возбуждениях молекул по мере растормаживания вращения в плоскости кольца. На примере изоморфных фурана и тиофена показано, что более отчетливо эффект роста изохорной теплопроводности проявляется в фуране, что может быть связано с более сильным ТО взаимодействием в этом веществе из-за наличия в молекуле кислородного атома. Ранее нами были рассчитаны вклады фононов и «диффузных» мод в теплопроводность твердых бензола [54], фурана [1],

циклогексана [2], и циклопентана [3]. Во всех этих веществах вклады фононов и «диффузных» мод сопоставимы по абсолютной величине при предплавиельных температурах. Для тиофена подобные расчеты провести затруднительно из-за отсутствия сведений о скорости звука в твердой фазе.

Выводы

1. Показано, что теплопроводность молекулярных кристаллов в ориентационно упорядоченных фазах, измеренная при постоянном давлении меняется по зависимости близкой к $1/T$.
2. Показано, что усиление переориентационного движения молекул в ориентационно разупорядоченных фазах приводит к росту изохорной теплопроводности. Данный эффект связан с резким уменьшением фонон–вращательной компоненты и может быть объяснен ослаблением рассеяния фононов на вращательных возбуждениях по мере затухания корреляций вращения соседних молекул.
3. Показано, что экспериментальные результаты могут быть описаны в рамках дебаевской модели теплопроводности в приближении ответствующих времен релаксации с учетом переноса тепла как фононами, так и диффузными модами.
4. Впервые исследована изохорная теплопроводность пластических фаз циклических углеводородов, состоящих из плоских молекул на примере изоморфных фурана и тиофена.
5. Показано, что как и в случае бензола при $T > 220\text{K}$ изохорная теплопроводность увеличивается с ростом температуры. Наиболее сильно наблюдаемый эффект выражен в фуране, что может быть связано с более сильным ТО взаимодействием в этом веществе из-за наличия кислородного атома.
6. Рост изохорной теплопроводности с увеличением температуры приписан

ослаблению трансляционно-ориентационного взаимодействия и, соответственно, рассеяния фононов на вращательных возбуждениях молекул по мере растормаживания вращения в плоскости кольца.

РАЗДЕЛ 4

ПЕРЕНОС ТЕПЛА В ОРИЕНТАЦИОННО РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗАХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С «НЕПЛОСКОЙ» ФОРМОЙ МОЛЕКУЛ

Представляло несомненный интерес расширить круг исследуемых объектов на циклические соединения с неплоской формой молекул в различных конформациях, в частности, попытаться обнаружить влияние псевдовращения на перенос тепла. На начало представленных в настоящей работе исследований была измерена лишь изохорная теплопроводность циклогексана, где при температурах ниже комнатной преобладает конформер в форме «кресла». В низкотемпературной ориентационно упорядоченной фазе циклогексана изохорная теплопроводность менялась как $\kappa_V \propto T^{0,8}$, и возрастала при повышении температуры в ориентационно разупорядоченной фазе I.

4.1 Перенос тепла в «пластических» фазах I и II циклопентана

Циклопентан (C_5H_{10}) интересен тем, что принадлежит к относительно небольшому подвиду молекулярных кристаллов, имеющих две пластические кристаллические фазы. Его молекула состоит из пяти атомов углерода, образующих кольцо, и десяти атомов водорода, которые находятся выше и ниже плоскости углеродного кольца (рис. 4.1). Молекула циклопентана может существовать в 2 конформациях: «полукресло» C_2 и «скрученная» C_s [83-84], которые находятся в термодинамическом равновесии и могут переходить друг в друга.

С помощью колориметрических исследований были обнаружены три твердые фазы циклопентана. Фаза I существует в температурном интервале 179,7 – 138,1 К; фаза II в интервале 138,1 – 122,4 К; фаза III (анизотропная фаза) ниже 122,4 К [85-86]. Энтропия плавления и энтропия фазового перехода II→I очень мала ($\Delta S_m/R=0,41$ и

$\Delta S_{II \rightarrow I}/R=0,3$ соответственно, где R – газовая постоянная). Это подразумевает, что фазы I и II являются пластическими и ненамного более упорядоченными, чем жидкое состояние. Фазовый переход первого рода между фазами II и III сопровождается большим изменением энтропии $\Delta S_{II \rightarrow III}/R = 4,8$, так что фаза III является высокоупорядоченной.

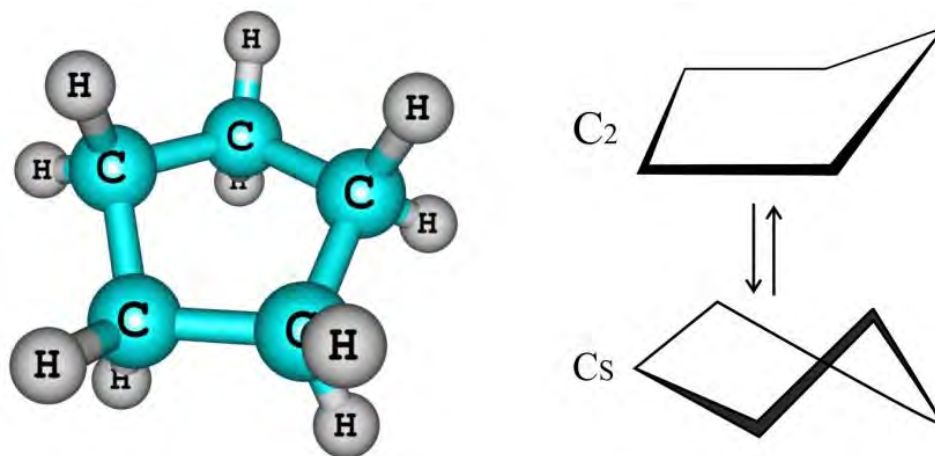


Рис. 4.1 Молекула циклопентана и ее конформеры.

Структура и молекулярная динамика твердого циклопентана исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа, порошковой рентгеновской дифракции и нейтронографии [87-90]. Фаза I имеет гексагональную структуру с двумя молекулами в элементарной ячейке ($Z=2$). Фаза III имеет моноклинную структуру P_1/c с одной молекулой в элементарной ячейке ($Z=1$). Нейтронографическая картина для фазы II показывает значительное фоновое распределение, которое характеризует эту фазу как разупорядоченный пластический кристалл с большой элементарной ячейкой, однако, точная структура фазы II не определена.

Ранние ЯМР исследования не давали полной картины молекулярного вращения в циклопентане в фазах I и II [83]. Переход II→I был слабо выражен, начало плавления практически не наблюдалось. Сужение ЯМР сигнала в фазе II и его постепенное сужение в фазе I к значению, которое практически совпадает, с

шириной линии в жидкости показывает, что вращательная подвижность молекул циклопентана в этой фазе является высокой. Более поздние ЯМР исследования в переохлажденной твердой фазе II выяснили, что вращательное движение молекул характеризуется псевдовращением вокруг молекулярной оси пятого порядка в сочетании с либрационной свободой [92]. Молекулярная динамика в фазе I была определена как изотропная. С другой стороны ММД расчеты (ММД – метод молекулярной динамики) в пластических фазах циклопентана выявили присутствие некоторых корреляций между псевдовращательными движениями молекулы вокруг ее центра масс и внутренним движением деформации кольца [90, 93].

В пластических фазах II и I показано, что молекула подвергается переориентациям вокруг оси пятого порядка C_5 , колебаниям этой оси и внутренним движениям псевдовращения. Интенсивность переориентационного движения составляет $3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ при 170 К, амплитуда колебания оси составляет около 48° при той же температуре. Высокая подвижность молекул в фазах I и II циклопентана также подтверждается данными ИК и рамановской спектроскопии [94].

Остановимся более подробно на псевдовращении в циклопентане. Прошло уже более 30 лет с тех пор, как К. Питцер [83] установил неплоское строение молекулы циклопентана и предложил две равновесные формы – «конверт» и «полукресло». Питцер также ввел понятие о псевдовращении кольца, которое описывается выражением 4.1:

$$Z_i = \sqrt{5/2} q \cos \cos 2 \left[(2\pi i / 5) + \delta \right], \quad i=1,2,3,4,5 \quad (4.1)$$

где Z_i - смещение i -го атома перпендикулярно плоскости идеального цикла, q – амплитуда изгиба кольца и δ – фазовый угол изгиба.

Расчет, основанный на учете только вращательной составляющей энергии (с $U_0=12 \text{ кДж/моль}$) показал, что минимуму энергии соответствует значение $g \approx 0,05$

нм, причем конформации «конверта» ($\delta=0$) и «полукресла» ($\delta=9^\circ$) (первая из них имеет симметрию C_2 , а вторая – C_s) отвечают примерно одинаковой энергии; плоская конформация менее стабильна на 17 кДж/моль из-за вращательных напряжений.

Электроннографическое исследование структуры молекулы циклопентана [95] привело к заключению, что амплитуда изгиба равна $\delta=0,0438$ нм, а валентные углы и углы вращения таковы, что $\sum_{i=1}^5 (\Delta\alpha_i)^2$ и $\sum_{i=1}^5 (1 + \cos 3\varphi)$ практически одинаковы как для обеих симметричных форм, так и для промежуточных конформаций. Теоретический расчет, проведенный в той же работе, дал максимальную разность энергий на пути псевдовращения 12 кДж/моль, т.е. псевдовращение – практически свободно.

В циклопентане, напряжения создаются в основном благодаря вращательной энергии. При дальнейшем увеличении размера цикла энергия напряжения сначала увеличивается, а затем когда число атомов в молекуле достигает 12 начинает падать и при $n \rightarrow \infty$ стремится к нулю, т. е. в очень больших циклах имеются конформеры, где выполняются оптимальные условия как для валентных, так и для вращательных углов.

Псевдовращение в циклопентане не имеет ничего общего ни с вращением молекулы как целого, ни с внутренним вращением. Этот термин служит для описания колебаний атомов около положений равновесия, происходящих с большой амплитудой. Форма скелетных колебаний кольца меняется с течением времени, и через определенный промежуток времени 1-ый атом будет колебаться точно так же, как $(i-1)$ -ый. Таким образом, колебания атомов последовательно передаются по циклу, что напоминает некоторое вращательное движение.

За псевдовращением удобно проследить по изменению фазового угла Δ , вывод которого описан в работах [96-97]. При Δ , пробегающим все значения от 0 до 2π , каждый атом успевает поменять свое положение относительно средней плоскости 5

раз. Значение $\Delta=2\pi$ соответствует зеркально отраженной молекуле, а для того, чтобы молекула совместилась сама с собой, угол Δ должен, быть кратным 4π (рис. 4.2). Зная фазовый угол псевдповращения, легко рассчитать углы вращения вокруг связей С – С.

В циклопентане псевдповращение свободно, но в гетероциклах, благодаря асимметрии потенциальной функции (разным вращательным константам, разным межатомным расстояниям), псевдповращение заторможено; при этом величина барьера имеет порядок 5 – 20 кДж/моль.

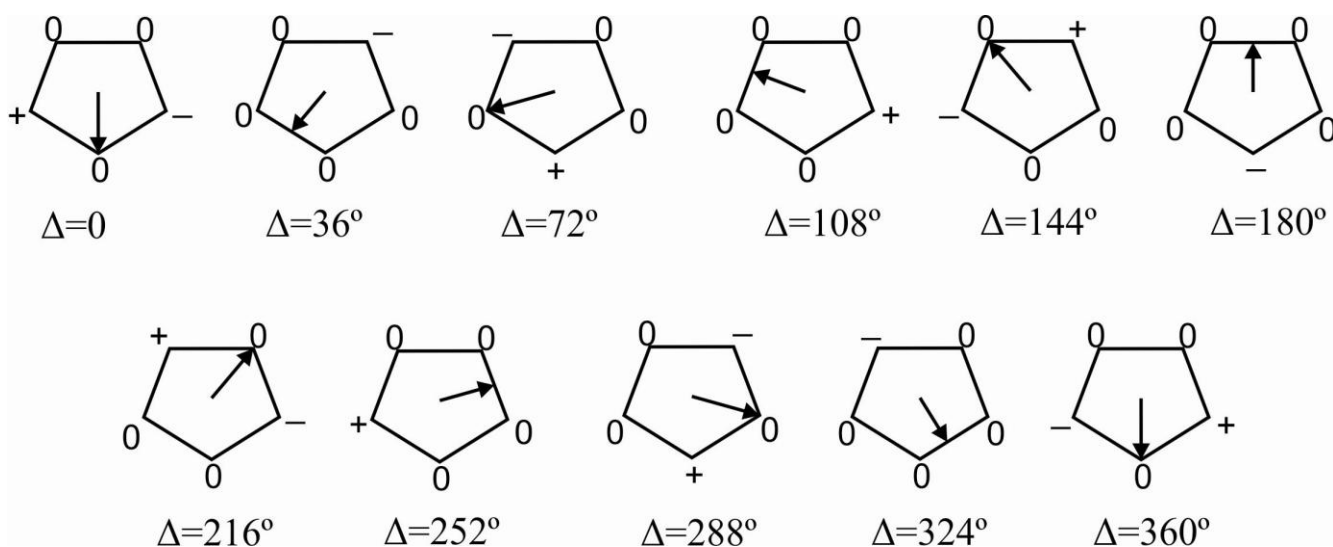


Рис. 4.2 Изменение конформации циклопентана за половину периода псевдповращения. Качественно показано отклонение атомов кольца от плоскости чертежа. Плоская форма молекулы соответствует плоскости чертежа, отвечающая максимуму энергии. Знак «+» означает выход атомов из плоскости в одну сторону, «-» в другую сторону. Псевдповращение начинается с C_s - формы ($\Delta=0$), при $\Delta=360^\circ$ молекула так же принимает C_s - форму, но зеркально симметричную первой (стрелкой показана ось второго порядка для конформации полукресло и плоскость симметрии для конформации конверт) [96-97].

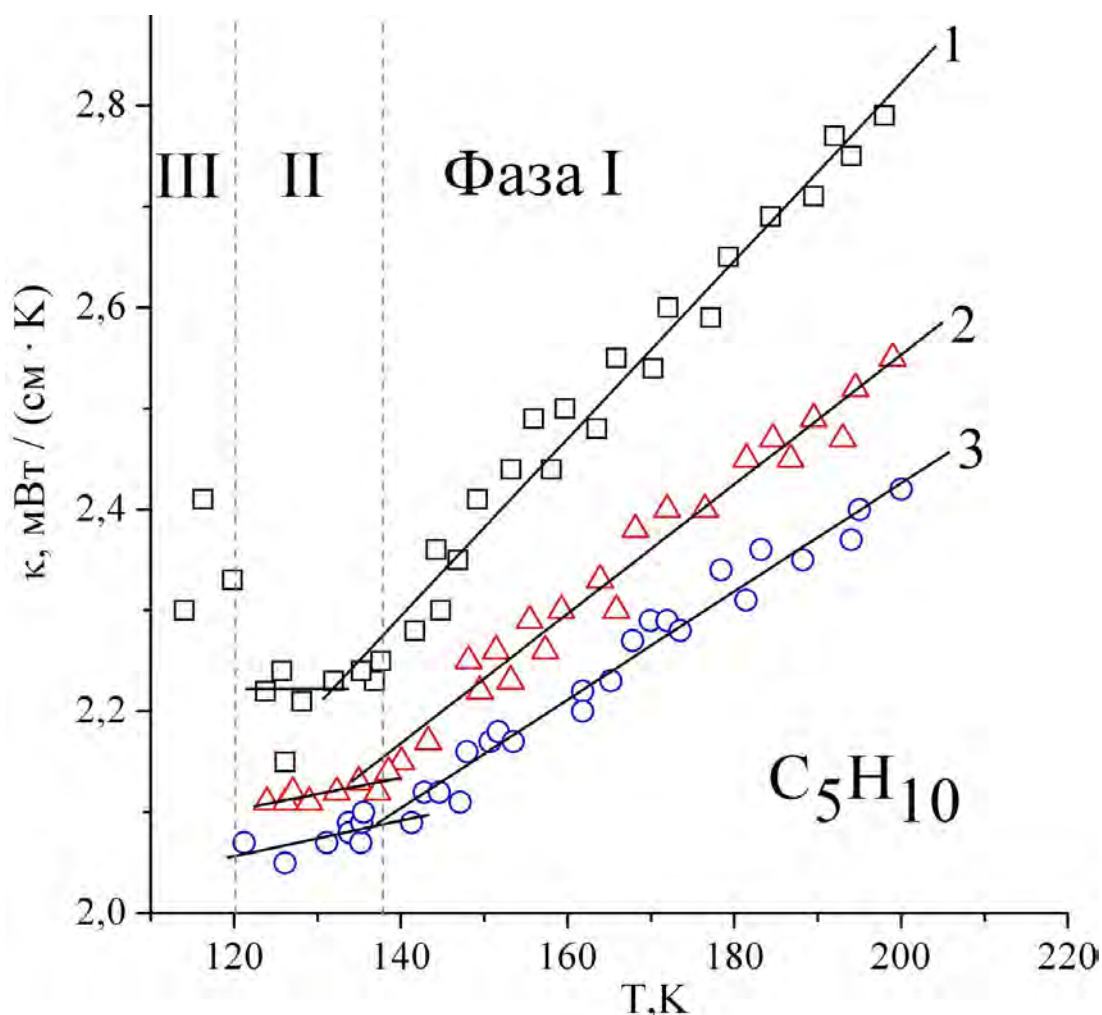


Рис. 4.3 *Изохорная теплопроводность трех образцов твердого циклопентана с различными молярными объемами: №1: $V_m=75,2 \text{ см}^3/\text{моль}$, №2: $V_m=76,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, №3: $V_m=77,8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Сплошными линиями показаны подгоночные кривые к сглаженным значениям экспериментальной теплопроводности.*

Изохорная теплопроводность впервые была исследована для молекулярного кристалла, имеющего две ориентационно разупорядоченные фазы (циклопентан – C_5H_{10}). Образцы выращивались при различных давлениях (110, 60 и 30 МПа), для получения образцов с различной плотностью, температурный градиент вдоль ячейки составлял 2,0 К/см. Отжиг образцов после выращивания производился в течении 2 – 3 часов. Характеристики образцов приведены в таблице 4.1. Чистота циклопентана (Sigma – Aldrich) составляла 99%. Коэффициент Бриджмена, рассчитанный из экспериментальных данных, $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$ равен $4,4 \pm 0,5$, в фазе I при 180К.

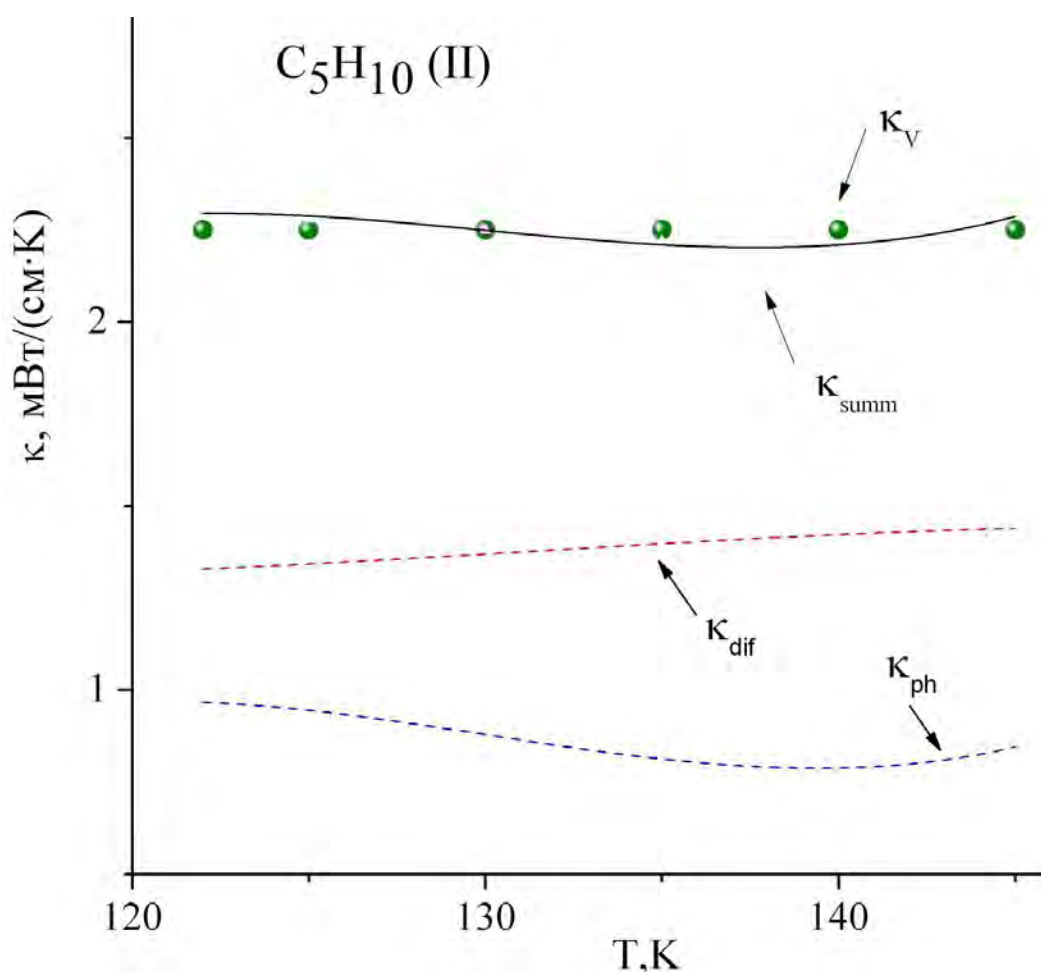


Рис. 4.4 Подгоночные кривые к сглаженным значениям теплопроводности образца циклопентана с молярным объемом $V_m=75,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ в фазе II и рассчитанные вклады в теплопроводность низкочастотных фононов κ_{ph} и «диффузных» мод κ_{dif} .

Экспериментальные результаты представлены на рис. 4.3. Изохорная теплопроводность циклопентана приблизительно постоянна в ориентационно разупорядоченной фазе II, и возрастает в фазе I для всех трех образцов. Некоторое увеличение теплопроводности ниже 120 К для самого плотного образца №1 связано с переходом в ориентационно упорядоченную фазу III, теплопроводность которой выше по абсолютной величине. Таблица № 4.1.

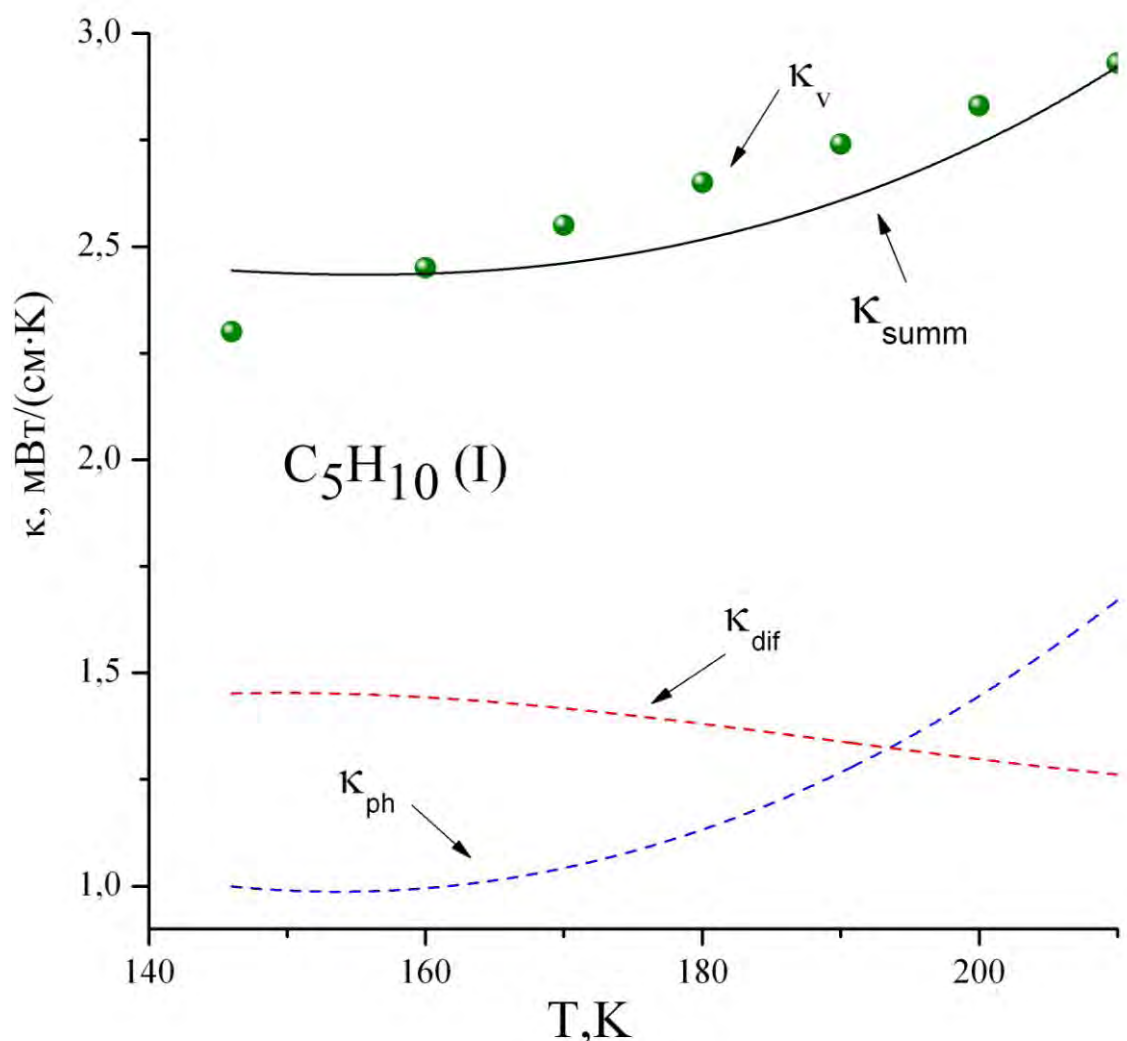


Рис. 4.5 Подгоночные кривые к сглаженным значениям теплопроводности образца циклопентана с молярным объемом $V_m=75,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ в фазе I, а также рассчитанные вклады в теплопроводность низкочастотных фононов κ_{ph} и «диффузных» мод κ_{dif} .

Для описания экспериментальных данных по теплопроводности применялась модифицированная модель Дебая (подробно описанная в разделе 3).

Согласно этой модели теплопроводность может быть разделена на две составляющие, которые описывают вклады в теплопроводность низкочастотных фононов и высокочастотных «диффузных» мод.

Подгонка проводилась методом наименьших квадратов к сглаженным

значениям теплопроводности для самого плотного образца $V_m = 75,2 \text{ см}^3/\text{моль}$, отдельно для каждой из фаз.

Таблица 4.1

Молярные объемы образцов V_m , температура T_0 начала выполнения условия изохоричности ($V=\text{const}$), T_m – температура плавления образца.

№ образца	$V_m, \text{ см}^3/\text{моль}$	$T_0, \text{ К}$	$T_m, \text{ К}$
№ 1	75.2	123	310
№ 2	76.6	130	255
№ 3	77.8	138	220

Температура Дебая 120 К и соответствующая ей скорость звука 2000 м/с были рассчитаны из низкотемпературных данных по теплоемкости [85-86], в предположении, что ниже 15 К вклад дают только трансляционные моды.

Предполагалось также, что теплоемкость C_{rot} изменяется линейно от $3R$ до $1,5R$ на протяжении обеих ориентационно разупорядоченных фаз (это соответствует переходу от полностью заторможенного к свободному вращению молекул). Подгоночные параметры теплопроводности для ориентационно разупорядоченных фаз циклопентана представлены в таблице 4.2.

Подгоночные кривые к сглаженным значениям экспериментальной теплопроводности циклопентана и вклады фононов κ_{ph} и «диффузных» мод κ_{dif} , рассчитанные с помощью модифицированной модели Дебая, представлены на рис. 4.4 и 4.5 отдельно для каждой из фаз. Подгоночные кривые хорошо описывают теплопроводность в фазе II. Температурная зависимость теплопроводности в фазе I, описывается несколько хуже. Настоящая модель претендует в основном на качественное описание температурной зависимости теплопроводности в ориентационно разупорядоченных фазах молекулярных кристаллов.

Вклад «диффузных мод» в фазе II примерно в полтора раза выше, чем вклад фононов. После перехода в фазу I фоновая составляющая начинает расти с

увеличением температуры, в то время как вклад «диффузных» мод уменьшается. Это связано с ослаблением ТО взаимодействия, вследствие рассеяния фононов на флуктуациях ближнего ориентационного порядка.

В настоящем случае сложно обсуждать влияние псевдовращения на теплопроводность, поскольку помимо псевдовращения молекулы циклопентана обладают значительной ориентационной свободой, а вращательное движение в фазе I вообще близко к изотропному.

Таблица 4.2.

α – численный коэффициент, A – коэффициент фонон – фононного рассеяния, B и C постоянные нецентрального молекулярного взаимодействия.

Вещество	α	$A \cdot 10^{-17}$, s/K	B	C
C_5H_{10} (I)	1,45	9	8,4	2,9
C_5H_{10} (II)	1,35	18	14	3,7

4.2. Особенности переноса тепла в твердом циклогексене

Актуальной проблемой современной физики является природа фазового перехода между двумя метастабильными состояниями однокомпонентного вещества – полиаморфизм [98-100]. Одним из сравнительно простых веществ, обладающих широким набором полиаморфных состояний, является циклогексен (C_6H_{10}). Твердый циклогексен может находиться в пяти различных состояниях: ориентационного стекла, смешанного состояния в котором половина молекул имеет ориентационный порядок, а другая половина ориентационно разупорядочена, ориентационно упорядоченном состоянии и, наконец, в «пластичной» кристаллической фазе, последние три нам наиболее интересны.

Молекулярная геометрия и конформационные характеристики циклогексена были предметом многочисленных экспериментальных и теоретических

исследований. Циклогексен имеет 2 конформации взаимно превращающиеся в результате движения, сходного с псевдотвращением, проходя через конформацию «симметричной скрутки», играющей роль переходного состояния с энергиями 25,48, 27,6 или 29,3 кДж/моль [101]. Устойчивой формой молекулы циклогексена является конформация «полукресло» (рис. 4.6), причиной чего является двойная водородная связь. Циклогексен также интересен как представитель органических молекулярных кристаллов с псевдосферической формой молекулы или моноциклической кольцевой структурой, которые обычно имеют в твердом состоянии фазовые переходы порядок - беспорядок.

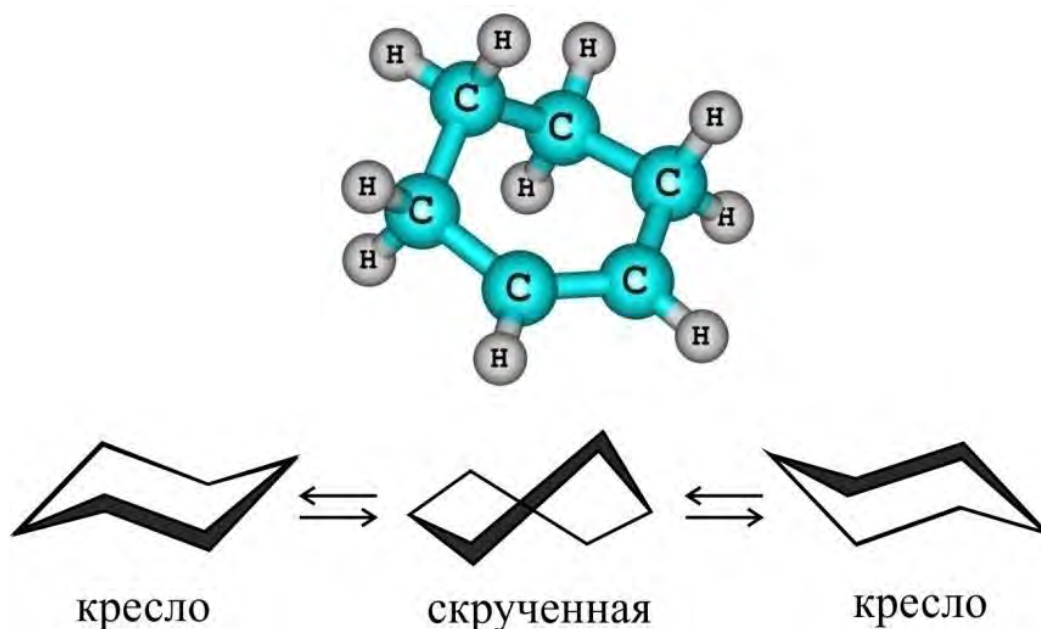


Рис. 4.6 Молекула циклогексена C_6H_{12} и ее конформеры.

Впервые фазовый переход такого типа в твердом циклогексене наблюдался в калориметрических исследованиях Гуфманом [102]. Позднее Хайда с сотрудниками используя метод дифференциального термического анализа (ДТА) и адиабатическую калориметрию обнаружили более сложное фазовое поведение, включающее метастабильное и стекольное состояния, зависящие от термической предыстории образца [103-104]. Было найдено, что при медленном охлаждении

образца через точку плавления при 170 К формируется ориентационно разупорядоченная фаза I, которая обратимо трансформируется в метастабильную фазу III при 112 К, а при дальнейшем охлаждении ниже 83 К образуется фаза ориентационного стекла IIIg.

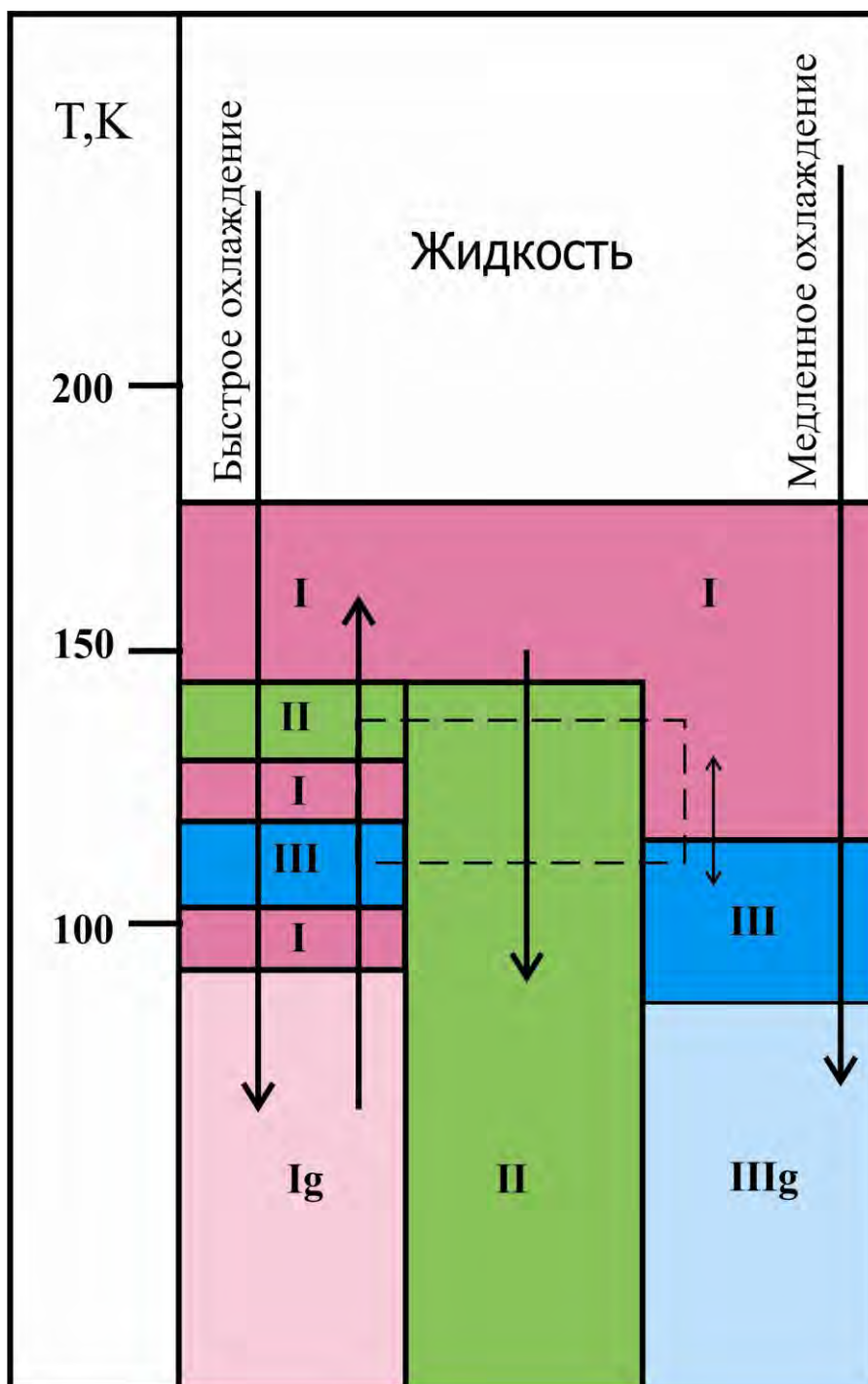


Рис. 4.7 Диаграмма фазовых превращений в твердом циклогексене в зависимости от термической предыстории согласно [100].

Образец, охлажденный быстро (со скоростью больше 7 К/мин), может быть закален в стекловидную форму фазы I, обозначаемую как Ig, которая при отогреве претерпевает ряд фазовых превращений, схема которых представлена на рис. 5.7.

Стабильная низкотемпературная фаза II формируется обратимо из фазы I при отжиге до температуры 120 К и затем может быть охлаждена вплоть до самых низких температур. Переход от фазы I к фазе II зависит как от термической предыстории образца, так и от его чистоты, и показывает различное термическое поведение в диапазоне температур 120 – 140 К. Таким образом, циклогексен имеет две стекловидные ориентационно разупорядоченные кристаллические фазы и одну полностью упорядоченную низкотемпературную форму. Переходы между фазовыми состояниями I, II, III являются фазовыми переходами первого рода, в то время как переходы между фазами I и Ig, III и IIIg по сути представляют собой «замораживание» вращательного беспорядка в кристалле.

Структуры соответствующих фаз и поведение переходов в стеклообразные фазы изучались с помощью рентгеновского метода на монокристаллических образцах, а также методом порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения [105]. Фаза I является кубической, пространственной группы Pa3 с восемью молекулами в элементарной ячейке ($Z=8$), все они выстроены в структуру типа «елочки». Фаза II полностью ориентационно упорядочена и имеет триклинную структуру пространственной группы P1 с двумя молекулами на элементарную ячейку с двумя молекулами в элементарной ячейке ($Z=2$); цепочки молекул располагаются друг над другом вдоль вектора, перпендикулярного к базисной плоскости, и каждая молекула достаточно сильно взаимодействует с 12 ближайшими соседями. Метастабильная фаза III моноклинная, пространственной группы P21/c с восемью молекулами в элементарной ячейке и имеет псевдокубический характер, унаследованный от структуры фазы I.

Характер ориентационного движения молекул и поведение фазовых переходов в циклогексене изучались также с использованием спектроскопических методик.

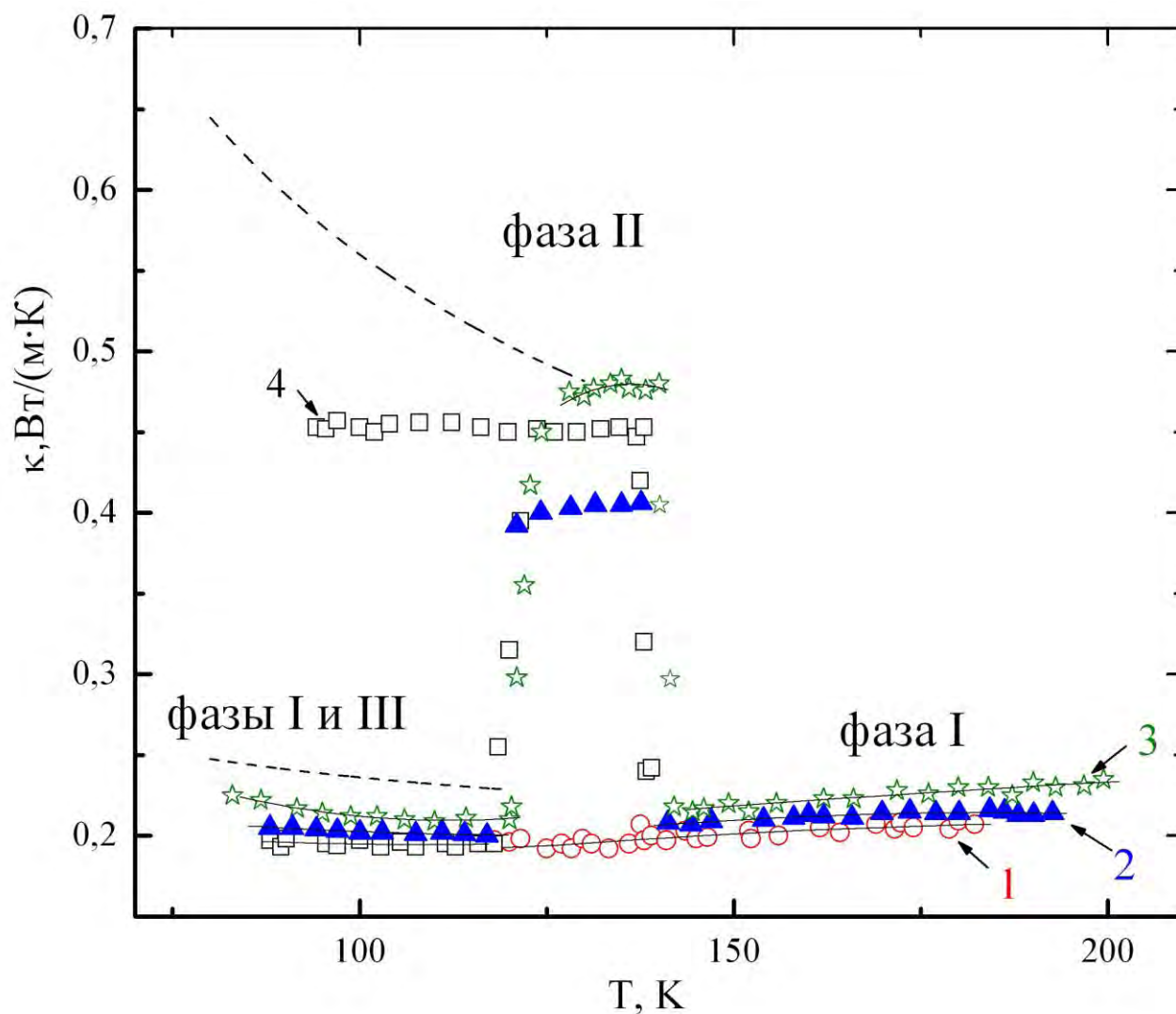


Рис. 4.8 *Изохорная теплопроводность циклогексена для образцов разной плотности: №1 \circ ($V_m=134,7$ см³/моль), №2 \blacktriangle ($V_m=133,2$ см³/моль), №3 $*$ ($V_m=132,1$ см³/моль), №4 \square ($V_m=134,5$ см³/моль). Штриховыми (снизу) линиями показаны зависимости $\kappa(T)=4.6/T+0.19$ для ориентационной стекольной фазы I_g , верхняя штриховая линия соответствует $\kappa(T)=34/T+0.22$ для полностью ориентационно упорядоченной фазы при давлении насыщенного пара.*

Температурная зависимость второго момента ЯМР и времени спин-решеточной релаксации находятся в хорошем согласии с калориметрическими данными для быстро охлажденного образца, хотя аномалия при 128,5 К, не наблюдалась в калориметрических исследованиях [106-107]. Фаза I циклогексена характеризуется

ориентационным беспорядком, который соответствует свободному одноосному вращению молекул и инверсии относительно плоскости молекулярного кольца, а метастабильная фаза III только инверсии. В этой фазе лишь одна молекула разупорядочена в асимметричной решетке и инвертирует в плоскости кольца; это движение вымораживается ниже температуры стеклования 80 К. Рамановская и ИК спектроскопия также подтверждают такое сложное фазовое поведение [108].

Спектры, соответствующие устойчивой фазе C_6H_{10} (II), отличаются от спектров всех других фаз и согласуются с моноклинной или триклинной кристаллической структурой (C_{2h} или C_i), с двумя молекулами в элементарной ячейке. В противоположность этому, фаза C_6H_{10} (I) характеризуется асимметричными формами линий и наличием размытых максимумов в низкочастотной области рамановских спектров, указывающих что молекулы, совершают анизотропное вращение. Частота кольцевой инверсионной моды значительно отличается для разных фаз.

Изохорная теплопроводность твердого циклогексена C_6H_{10} исследовалась на образцах разной плотности в интервале температур от 80 К и до начала плавления. Давления выращивания варьировались от 40 до 130 МПа, при этом температурный градиент вдоль ячейки составлял порядка 1,5 К/см. Молярные объемы образцов рассчитывались по известному объему измерительной ячейки и массе образцов. Чистота исследуемого циклогексена (Sigma – Aldrich), была не хуже 99,9%.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 4.8. Образец №1 выращивался под давлением 60 МПа. При достижении температуры 160 К (что соответствует ориентационно разупорядоченной фазе I) капилляр напуска был заблокирован, образец отжигался в течение трех часов, а затем медленно (со скоростью порядка 0,2 К/мин) охлаждался до температуры 115 К. Изохорная теплопроводность измерялась при отогреве образца. Она плавно возрастает при повышении температуры вплоть до начала плавления при 185 К (при повышении плотности образца температура плавления сдвигается в сторону более высоких

температур). Такое поведение типично для «пластических» фаз молекулярных кристаллов и объясняется уменьшением фонон – вращательной компоненты рассеяния вследствие ослабления трансляционно-ориентационного (ТО) взаимодействия по мере растормаживания вращения молекул в узлах решетки.

На кривой температурной зависимости теплопроводности не наблюдалось заметных особенностей в области 115 – 125 К, связанных с переходом между фазами I и III. Это хорошо согласуется с данными измерений при давлении насыщенного пара, где теплопроводность циклогексена в фазах I и III практически совпадала в температурной области 70 – 100 К. Образцы № 2 – 4 получались быстрым охлаждением со скоростью выше 8 К/мин до температуры жидкого азота. На кривых теплопроводности, измеряемых при последующем отогреве вплоть до 120 К не наблюдалось заметных особенностей, связанных с предполагаемыми переходами

между фазами $I_g \rightarrow I \rightarrow III \rightarrow I$. Главным образом это может быть объяснено монотонным изменением степени беспорядка при этих переходах и малым изменением плотности (порядка 0,7%) при превращении $I \leftrightarrow III$. Отметим также, что при фазовом переходе $I \leftrightarrow II$ молярный объем (плотность) циклогексена меняется почти на 4% [85], так что в фазе II измерения проводились фактически при давлении насыщенного пара.

Абсолютная величина теплопроводности в ориентационно упорядоченной фазе II в 2 – 2,5 раза выше, чем в фазах I и III, а ее значение сильно зависит от предыстории образца. Образец №4 после отогрева в ориентационно - упорядоченную фазу отжигался в течение 2 – 3 часов при температуре 135 К, а затем медленно (со скоростью порядка 0,2 К/мин) охлаждался до температуры 90 К. Теплопроводность измерялась при отогреве образца.

Абсолютные значения теплопроводности хорошо согласуются с данными измерений при давлении насыщенного пара, однако температурная зависимость теплопроводности в фазе II отличается по наклону кривой, что может быть связано с

плохим контактом образца в этой фазе со стенками измерительной ячейки, поскольку при переходе в фазу II происходит скачек плотности.

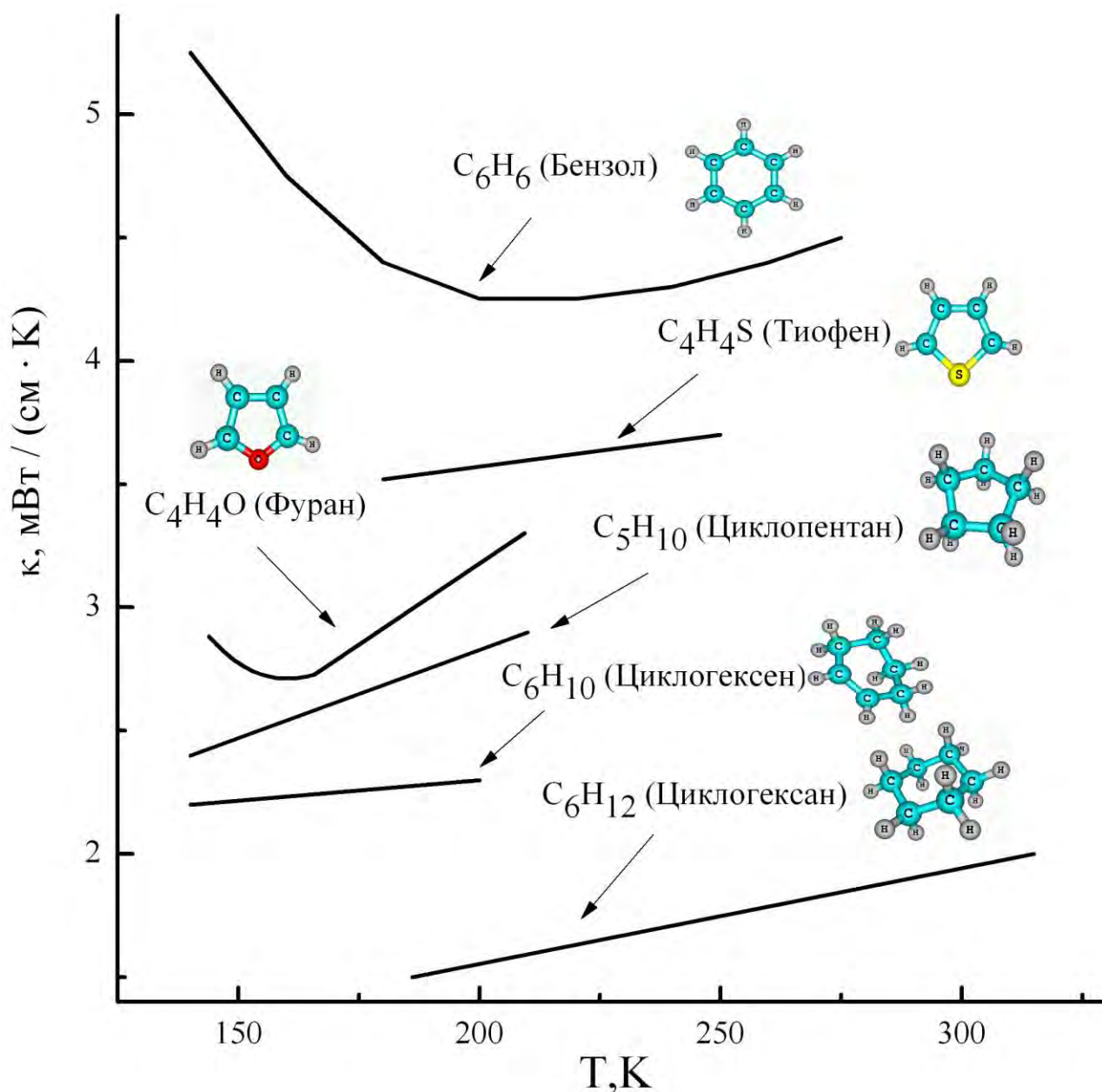


Рис. 4.9 Температурная зависимость изохорной теплопроводности для ориентационно разупорядоченных фаз циклических углеводородов: бензола [54], тиофена, фурана, циклопентана, циклогексена и циклогексана [55].

Коэффициент Бриджмена $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$, рассчитанный из экспериментальных данных, равен $6,2 \pm 0,5$ в ориентационно разупорядоченной фазе I. Такое значение довольно типично для ориентационно разупорядоченных фаз молекулярных кристаллов [70].

Таблица 4.3.

Некоторые сведения об обсуждаемых циклических углеводородах: форма молекулы, структура «пластической» фазы, энтропия плавления $\Delta S_f/R$, коэффициент Бриджмена $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$, коэффициент, характеризующий температурный рост теплопроводности $f = -(\partial \kappa / \partial T)_V$, величина изменения второго момента ЯМР в интервале сосуществования «пластической» фазы ($\Delta M_2/Gc^2$).

Вещество	Форма молекулы	Структура фазы I	$\Delta S_f/R$	g	$f \times 10^3 / \text{мВт/см} \cdot \text{K}^2$	$\Delta M_2/Gc^2$
C ₄ H ₄ S	плоская	Cmca Z=4	2,57	6,5	2,3	0,5 ^[22]
C ₄ H ₄ O	плоская	Cmca Z=4	2,44	5,1	13 ^[2]	2,5 ^[33]
C ₅ H ₁₀	Полукресло Изогнутая	ГПУ Z=2	0,41	4,4	6,7 ^[5]	0,6 ^[37]
C ₆ H ₆	плоская	Pbca Z=4	4,22	7,5	4,2 ^[1]	0,35 ^[30]
C ₆ H ₁₀	полукресло	Pa3 Z=8	2,3	5,5	2,2 ^[4]	0,15 ^[40]
C ₆ H ₁₂	кресло	Fm3m Z=4	1,14	4,0	4,5 ^[3]	0,45 ^[42]

Представляет интерес провести сравнительный анализ поведения изохорной

теплопроводности различных циклических углеводородов в «пластических», динамически ориентационно разупорядоченных фазах. Экспериментальные данные работ [1, 2, 4, 6, 54, 55] и настоящей работы для наиболее плотных образцов показаны на рис. 4.9. Видно, что во всех «пластических» фазах исследованных циклических углеводородов и бензоле выше 220 К изохорная теплопроводность увеличивается с ростом температуры, однако, величина эффекта заметно варьируется в разных веществах.

Рост изохорной теплопроводности с увеличением температуры может быть приписан ослаблению трансляционно – ориентационного взаимодействия и, соответственно, рассеяния фононов на вращательных возбуждениях молекул по мере растормаживания вращения в плоскости кольца.

Ранее были рассчитаны вклады фононов и «диффузных» мод в теплопроводность твердых бензола [54], фурана [1], циклогексана [55], и циклопентана [4]. Во всех этих веществах вклады фононов и «диффузных» мод сопоставимы по абсолютной величине при предплавильных температурах.

Для тиофена подобные расчеты затруднительно провести из-за отсутствия сведений о скорости звука в твердой фазе. Из данных таблицы 3 видно, что существует определенная корреляция между коэффициентом, характеризующим температурный рост теплопроводности $f = -(\partial\kappa / \partial T)_V$ и величиной изменения второго момента ЯМР в интервале сосуществования «пластической» фазы ($\Delta M_2 / \text{Гц}^2$). Особенно наглядно это видно на примере изоструктурных фурана и тиофена: в фуране оба параметра приблизительно в 5 раз больше. Рост теплопроводности при увеличении температуры определяется ослаблением рассеяния фононов на вращательных возбуждениях молекул и должен также зависеть от целого ряда дополнительных факторов: формы молекулы, параметров кристаллического потенциала, величины трансляционно-ориентационного (ТО) взаимодействия и т.д.

4.3 Теплопроводность твердого тетрагидрофурана

Как уже обсуждалось выше, псевдовращение представляет собой специфический тип внутримолекулярного движения большой амплитуды, которое имеет место при низкобарьерных конформационных переходах циклических молекул и политропных перегруппировках комплексов в результате колебаний атомов или групп атомов около их положений равновесия [101]. Формально псевдовращение напоминает вращение молекулы как целого и широко представлено в ряду алициклических соединений (особенно для циклов C5 – C8). Псевдовращение в тетрагидрофуране C₄H₈O (THF) возникает благодаря почти полной взаимной компенсации угловых сил деформации вследствие нететрагональности угловых связей в остове кольца и наличия торсионных сил, обусловленных водород-водородным отталкиванием [110-117]. Псевдовращение как молекулярное движение с большой амплитудой может заметно влиять на трансляционно-ориентационное (ТО) взаимодействие в молекулярных кристаллах и, следовательно, на теплопроводность, поскольку она определяется как трансляционным, так и ориентационным движением молекул. Тетрагидрофуран предоставляет великолепную возможность исследовать этот эффект в его чистом виде.

Структурные и термодинамические свойства тетрагидрофурана достаточно подробно исследованы ввиду его важной роли как структурной единицы углеводов и биологических молекул, так и в контексте общего интереса к низкобарьерным конформационным переходам в циклических молекулах [110-121]. Согласно калориметрическим данным, THF имеет только одну кристаллографическую модификацию и плавится при 164,9 К с большим изменением энтропии $\Delta S_f/R = 7,07$, что указывает на высокую степень упорядочения в твердом THF [118]. Температура Дебая (Θ_D), рассчитанная из низкотемпературных данных по теплоемкости, равна 143,6 К. Кристаллическая структура тетрагидрофурана была определена рентгеновским методом на

монокристаллических образцах при 103 и 148 К [119]. Структура дейтерированного тетрагидрофурана исследована также методом нейтронной дифракции высокого разрешения на порошковых образцах при 5 и 120 К [120]. Во всей области температур как нормальный, так и дейтерированный ТНФ имеют моноклинную решетку пространственной группы $C2/c$, $Z=4$.

Заторможенное псевдовращение в ТНФ исследовалось различными спектроскопическими и *ab initio* расчетными методами [109-117]. Согласно результатам исследований, стабильной формой молекулы в основном состоянии является скрученная (C_2) конформация, однако форма конверта (C_s) лишь немного менее стабильна (1,26 кДж/моль), в то время как планарная (C_{2v}) конформация имеет максимальную энергию (19,7 кДж/моль) (C_2 , C_s и C_{2v} – точечные группы симметрии конформеров ТНФ). Колебательный спектр твердого ТНФ исследован методом неупругого рассеяния нейтронов в интервале температур 30 – 120 К [120]. Экспериментальные данные однозначно свидетельствуют, что в твердом тетрагидрофуране псевдовращательное движение молекул имеет вид колебательной деформации молекулярного кольца с большой амплитудой.

Теплопроводность при постоянном давлении (κ) и теплоемкость на единицу объема (ρC_p) были измерены для ТНФ с использованием нестационарного метода нагретой проволоки в температурном интервале 130 – 300 К и давлениях 110 МПа [121]. На основании результатов измерений можно сделать вывод, что теплопроводность твердого тетрагидрофурана определяется главным образом трехфононными процессами переброса (U -процессами), подобно ориентационно - упорядоченным фазам других молекулярных кристаллов. Авторы также наблюдали заметное отклонение от зависимости $\kappa \propto 1/T$, которое было приписано влиянию теплового расширения. Принимая во внимание, сказанное выше и то, что возможное влияние псевдовращения на теплопроводность ранее не обсуждалось, была предпринята попытка исследования изохорной теплопроводности твердого ТНФ.

Настоящие исследования проводились методом стационарного потока тепла

на установке коаксиальной геометрии [44]. Образцы выращивались под различными давлениями (30, 60 и 90 МПа), при этом температурный градиент вдоль ячейки составлял порядка 1,5 К/см. После выращивания производился отжиг образцов в течении 2-3 часов для снятия градиентов плотности. Молярные объемы образцов рассчитывались по известному объему измерительной ячейки и массе образцов. Чистота исходного тетрагидрофурана (Sigma – Aldrich) была не ниже 99,8%.

Изохорная теплопроводность твердого THF была измерена на трех образцах разной плотности в интервале температур от 125 К до начала плавления. Была также исследована теплопроводность при давлении насыщенного пара на образце, выращенном под давлением в несколько атмосфер. Экспериментальные результаты представлены на рис. 4.10 (сплошные линии – сглаженные значения теплопроводности; штриховая линия показывает теплопроводность, измеренную при давлении насыщенного пара). Стрелками обозначены начало выполнения условия изохоричности (T_0) и начало плавления образцов (T_m). Штрихпунктирной линией показана теплопроводность твердого и жидкого THF под давлением 110 МПа согласно работе [121]. Наши экспериментальные данные отличаются от данных упомянутой выше работы примерно на 9%, что несколько выше суммарной систематической ошибки обоих экспериментов (7%).

Изохорная теплопроводность всех образцов уменьшается с ростом температуры по значительно более слабой зависимости, чем $\kappa \propto 1/T$, имеет изгиб который говорит о начале плавления образца. Изгиб соответствует началу плавления образцов. В области изгиба и выше сосуществуют две фазы: твердая и жидкая; количество жидкой фазы возрастает с температурой. Согласно данным работы [121], отношение теплопроводности твердой и жидкой фаз равно 2,06 при давлении 110 МПа и соответствующей этому давлению температуре плавления 173 К.

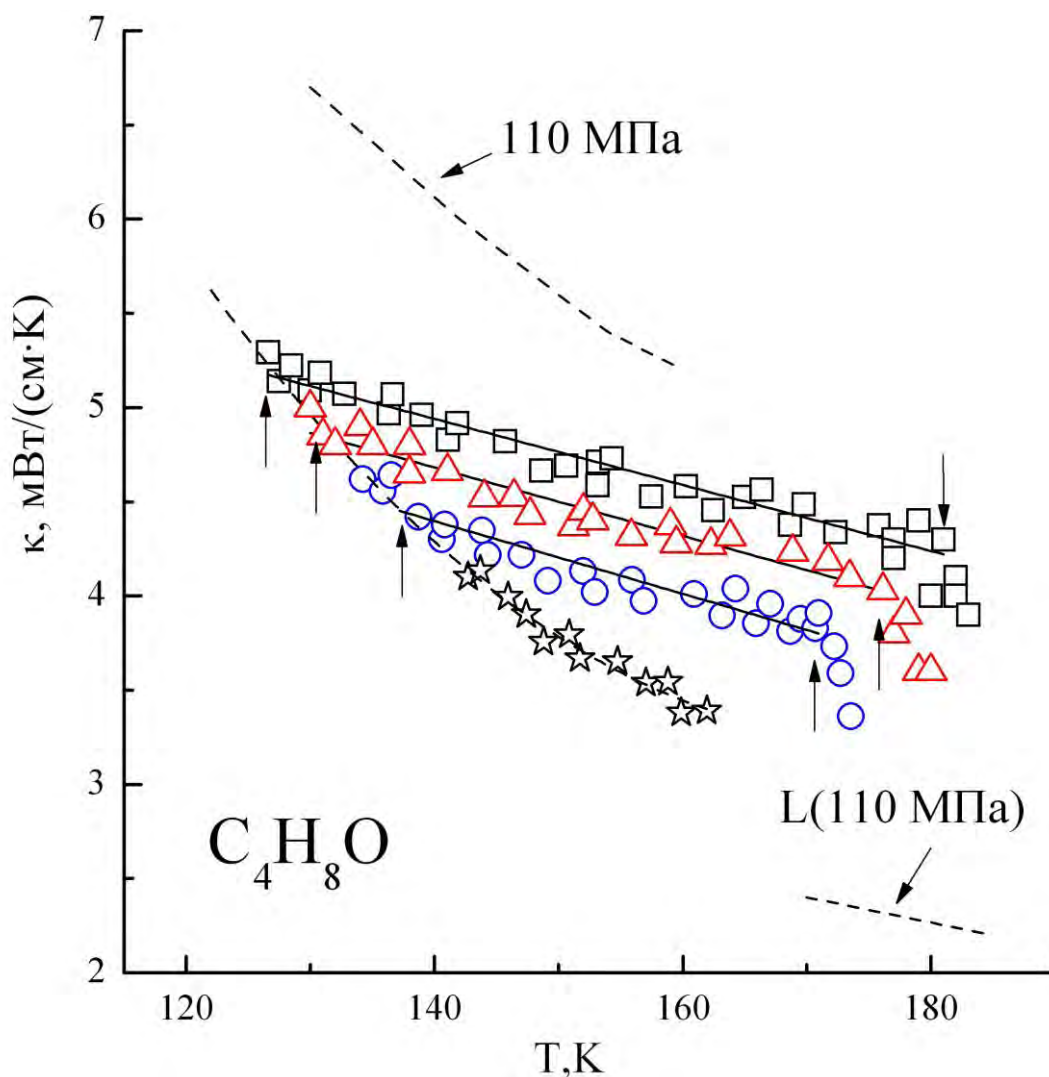


Рис. 4.10 Изохорная теплопроводность трех образцов твердого THF разной плотности: №1: ($V_m=61,5 \text{ см}^3/\text{моль}$), №2: ($V_m=61,9 \text{ см}^3/\text{моль}$), №3: ($V_m=62,4 \text{ см}^3/\text{моль}$, см. также табл. 6.1), звездочками обозначена теплопроводность при давлении насыщенного пара. Сплошными линиями показаны сглаженные значения изохорной теплопроводности. Стрелки указывают на начало выполнения в эксперименте условия $V=\text{const}$ и начало плавления образцов. Штрихпунктирными линиями показана теплопроводность тетрагидрофурана, измеренная под давлением 110 МПа согласно [121].

Температурные зависимости теплопроводности, измеренной при давлении насыщенного пара и давлении 110 МПа, качественно согласуются и близки к

зависимости $1/T$. Разные температурные зависимости изобарной и изохорной теплопроводностей обусловлены влиянием теплового расширения. Молярные объемы V_m образцов, температуры T_0 начала выполнения в эксперименте условия $V=\text{const}$ и температуры T_m начала плавления образцов представлены в табл.3.6.

Коэффициент Бриджмена $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$ рассчитанный из наших экспериментальных данных, равен $7,7 \pm 0,6$ при 160 К. Отсутствие информации о сжимаемости твердого ТНФ, к сожалению, не позволяет вычислить коэффициент Бриджмена из данных работы [121] для сопоставления с нашими данными.

Таблица 4.4.

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

Номер образца	$V_m, \text{см}^3/\text{моль}$	$T_0, \text{К}$	$T_m, \text{К}$
1	61.5	128	181
2	61.9	135	177
3	62.4	141	172

Настоящие исследования изохорной теплопроводности ТНФ дают основания утверждать, что псевдовращение, в отличие от заторможенного вращения молекулы как целого в плоскости кольца, не приводит к увеличению изохорной теплопроводности с ростом температуры, как это имеет место, например, в бензоле [52-54]. Энергия активации реориентационного движения в бензоле (0,88 кДж/моль) близка по величине к энергии активации псевдовращения в ТНФ (1,4 кДж/моль). Теплопроводность уменьшается при понижении температуры подобно тому, как она ведет себя в ориентационно упорядоченных фазах других молекулярных кристаллов

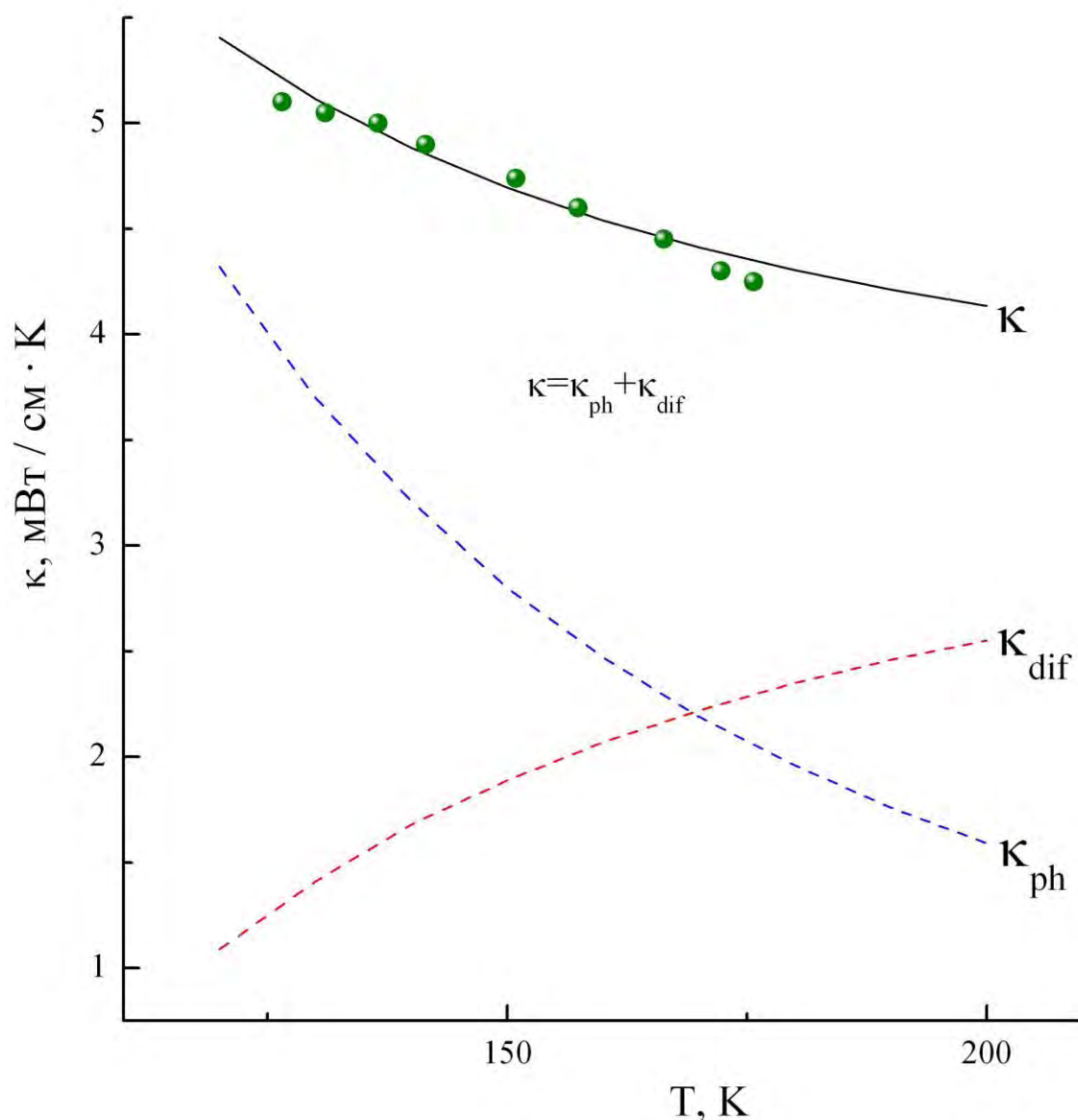


Рис. 4.11 Подгоночная кривая к сглаженным значениям изохорной теплопроводности THF (образец №1) и рассчитанные согласно (4) – (6) вклады в теплопроводность низкочастотных фононов κ_{ph} и «диффузных» мод κ_{dif}

[70], хотя нельзя полностью исключить определенный вклад псевдотворения в отклонение от зависимости $\kappa \propto 1/T$. Ранее для описания отклонений от $1/T$ была предложена модель, где тепло переносится как низкочастотными фононами, так и высокочастотными «диффузными» модами [41]. Эта модель с подвижной границей

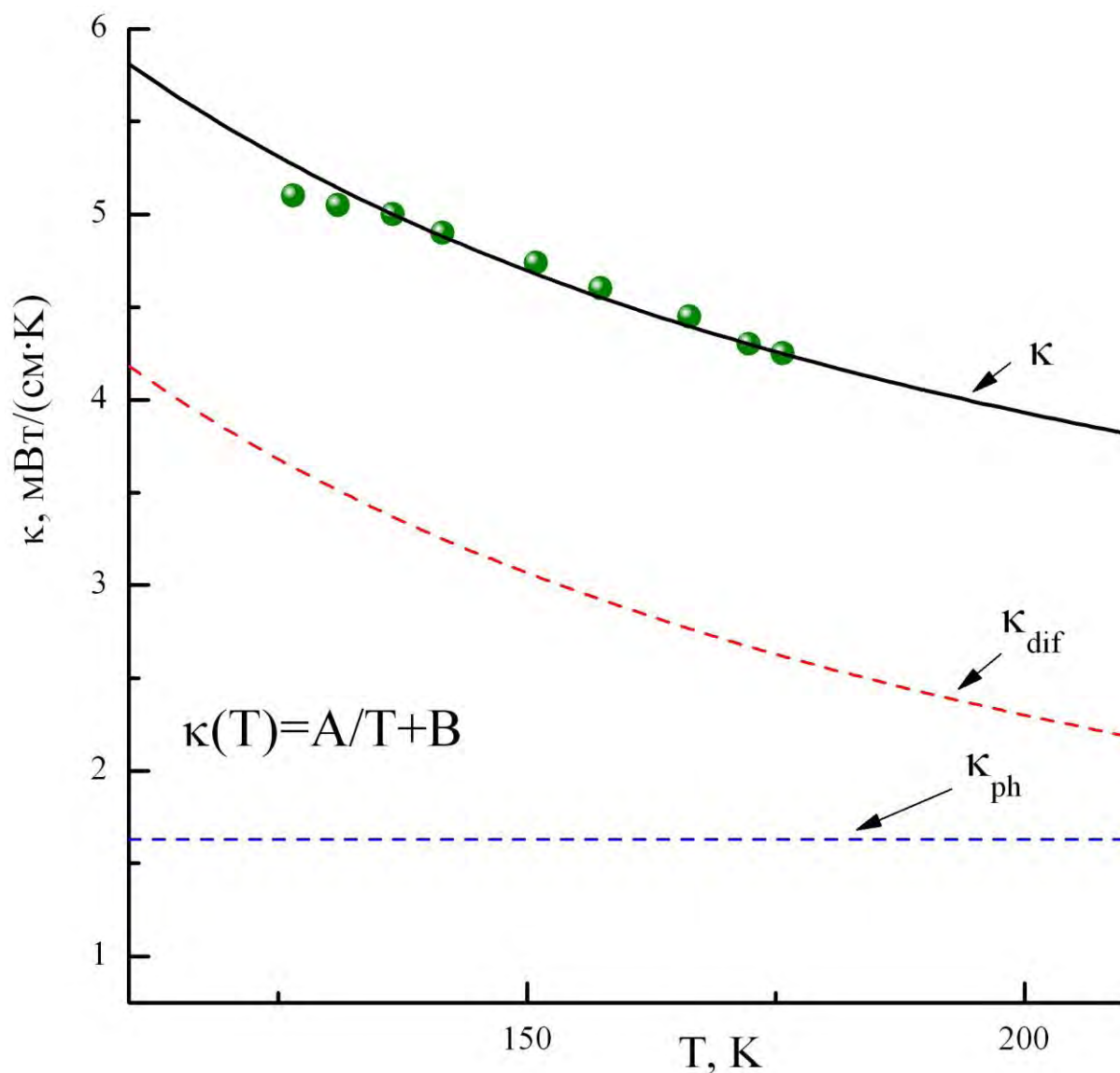


Рис. 4.12 Подгоночная кривая κ к сглаженным значениям изохорной теплопроводности THF (образец №1) и вклады в теплопроводность низкочастотных фононов κ_{ph} и «диффузных» мод κ_{dif} , рассчитанные согласно подгонке по зависимости $\kappa(T) = A/T + B$.

«диффузности» Θ^* основывается на более менее ясных физических представлениях и предполагает наличие четко определенного «кроссовера» между фононными и «диффузными» модами. В то же время в рамках этой модели «диффузные» моды «включаются» довольно резко выше некоторой определенной температуры, а

фононный вклад в теплопроводность меняется пропорционально $T^{-3/2}$, так как часть фононных мод становится «диффузными» при понижении Θ^* .

Проанализируем, насколько хорошо эта модель описывает поведение теплопроводности ТНФ.

Компьютерная подгонка проводилась методом наименьших квадратов к сглаженным значениям теплопроводности для самого плотного образца с $V_m = 61,5$ см³/моль. Температура Дебая бралась равной 144 К [117], что соответствует усредненной скорости звука $2,2 \cdot 10^3$ м/с. Варьировались подгоночные параметры C и α . Наилучшее совпадение с экспериментом получено при $C = 7,6 \times 10^{-12}$ м/К и $\alpha = 2,04$.

На рис. 4.11 показаны сглаженные значения экспериментальной теплопроводности для наиболее плотного образца, подгоночные кривые и вклады в теплопроводность низкочастотных фононов κ_{ph} и высокочастотных «диффузных» мод κ_{dif} .

Несколько иной подход предложен в работах [2, 132]. Авторы также исходили из утверждения, что теплопроводность определяется суммой вкладов фононных и «диффузных» мод, как это описывается уравнением (4). В то же время, анализируя поведение теплопроводности ряда молекулярных кристаллов, они сделали вывод, что теплопроводность с хорошей точностью может быть описана выражением $\kappa(T) = A/T + B$, где член A/T описывает трехфононные процессы переброса, а B – вклад локальных (диффузных) мод [122]. Этот вклад предполагается не зависящим от температуры при $T \geq \Theta_D$. Коэффициенты A и B легко найти путем линейной экстраполяции теплопроводности в координатах κ - T . Для тетрагидрофурана $A = 46$ Вт/м, $B = 0,16$ Вт/(м·К). Для сравнения в ориентационно-упорядоченной фазе II циклогексена эти коэффициенты равны 34 Вт/м и 0,22 Вт/(м·К). Эта модель полуэмпирическая, не основанная на строгих физических предпосылках, и предполагает, что «диффузный» вклад существует во всей области температур.

Соответствующая подгоночная кривая, а также вклады в теплопроводность

низкочастотных фононов (κ_{ph}) и высокочастотных «диффузных» мод (κ_{dif}) показаны на рис. 4.12.

Видно, что обе рассмотренные модели достаточно хорошо описывают температурную зависимость теплопроводности тетрагидрофурана, и сложно отдать предпочтение какой либо из них.

Выводы

1. Впервые исследована изохорная теплопроводность циклических углеводородов с не «плоской» геометрией молекул циклопентана и циклогексена в последовательности как стабильных, так и метастабильных фаз.
2. В твердом циклогексене обнаружено, что в температурном интервале 120 – 140 К теплопроводность упорядоченной фазы II в 2 – 2.5 раза превышает теплопроводность разупорядоченной «пластической» фазы I.
3. Проведен сравнительный анализ температурных зависимостей изохорной теплопроводности циклических углеводородов в «пластических» фазах.
4. Исследована изохорная теплопроводность твердого тетрагидрофурана C_4H_8O (вещества с псевдовращательным движением молекул в узлах кристаллической решетки). Показано, что изохорная теплопроводность уменьшается с ростом температуры по закону более слабому, чем $1/T$, в то время как теплопроводность при давлении насыщенного пара меняется по зависимости, близкой к $1/T$.
5. На основании данных только для тетрагидрофурана затруднительно сделать окончательный выбор в пользу той или иной модели и желательно проанализировать теплопроводность широкого ряда других молекулярных кристаллов. Отклонения изохорной теплопроводности от зависимости $\kappa \propto 1/T$ в тетрагидрофуране близки к тем, что наблюдаются в ориентационно-

упорядоченных фазах других молекулярных кристаллов, и нет необходимости в привлечении дополнительных механизмов, влияющих на перенос тепла, в частности, влияния псевдовращения.

ВЫВОДЫ:

В диссертационной работе была выполнена важное задание физике низких температур: установление механизмов и закономерностей переноса тепла в циклических углеводородах с разным характером вращательного движения молекул и выявлены особенности поведения теплопроводности таких молекулярных кристаллов при низких температурах.

Основными и оригинальными результатами работы являются:

1. Впервые исследована изохорная теплопроводность ряда циклических углеводородов в «пластических» кристаллических фазах на образцах различной плотности: фурана, тιοфена, целоопентана и циклогексена. Показано, что во всех этих веществах изохорная теплопроводность растет с температурой.
2. В твердом циклогексене впервые была измерена изохорная теплопроводность в последовательности как стабильных, так и метастабильных фаз. Показано, что теплопроводность упорядоченной фазы в 2-2,5 раза выше, чем в ориентационно разупорядоченной фазы циклогексена.
3. Проведен сравнительный анализ температурных зависимостей изохорной теплопроводности исследованных углеводородов в ориентационно разупорядоченных фазах. Показано, что величина роста теплопроводности с температурой коррелирует со степенью расторможенного вращательного движения молекул, и соответственно с изменением второго момента ЯМР.
4. В рамках предложенной модифицированной модели Дебая впервые рассчитаны вклады фононов и диффузных мод в теплопроводность фурана и циклопентана. Показано, что в пластических фазах этих веществ фононный вклад растет с температурой, а диффузный уменьшается за счет ослабления трансляционно-ориентационного взаимодействия.
5. Впервые исследована изохорная теплопроводность твердого тетрагидрофурана (циклического углеводорода с псевдовращательными движением молекул) при

температурах выше 120 К, и обнаружено ее уменьшение с температурой по закону слабее чем $1/T$. экспериментальные результаты были интерпретированы в рамках двух теоретических моделей: модифицированная модель Дебая с подвижной границей диффузности и второй полуэмпиричной модели, которая допускает наличие диффузного вклада на всей области температур. Это позволило установить, что псевдовращательное движение молекул тетрагидрофурана не влияет на его теплопроводность.

6. Из полученных экспериментальных данных впервые определены коэффициенты Бриджмена исследованных углеводородов, которые характеризуют зависимость теплопроводности от молярного объема.

В заключении я хотела бы выразить глубокую благодарность моему научному руководителю доктору физико-математических наук Константинову Вячеславу Александровичу за выбор направления научной работы, руководство, заботу и всестороннюю помощь на всех этапах выполнения этого исследования.

Я искренне благодарна академику НАН Украины, доктору физико-математических наук, профессору Манжелию Вадиму Григорьевичу за активное участие на начальном этапе данной работы, за его всестороннюю помощь и передачу большого объема знаний в области физики низких температур.

Я от всей души благодарена кандидату физико-математических наук Ревякину Владимиру Петровичу и кандидату физико-математических наук Сагану Владимиру Владимировичу не только как соавторам по научным публикациям, но и за огромную помощь в проведении экспериментов и дружескую поддержку.

Мне приятно поблагодарить всех вместе и каждого в отдельности сотрудников отдела «Тепловых свойств молекулярных кристаллов» ФТИНТ НАН Украины, чье доброжелательное отношение способствовало успешному выполнению настоящей работы.

Также выражаю большую благодарность коллегам из отдела №10 за их участие в обсуждении материалов статей и диссертации на совместных семинарах и в личных беседах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Isochoric thermal conductivity of solid furan / V.A. Konstantinov, V.V. Sagan, V.P. Revyakin, **A.V. Zvonaryova**, and O.I. Pursky // ФНТ. – 2013. – Т. 39, №. 5. – С.606–610.
2. Heat transfer in different phases of solid cyclohexene / V.A. Konstantinov, A.I. Krivchikov, O.A. Korolyuk, V.P. Revyakin, V.V. Sagan, G.A.Vdovichenko, **A.V. Zvonaryova** // Physica B. – 2013. – V. 424. – P.54–59.
3. Heat transfer in plastic phases of cyclic hydrocarbons / V.A. Konstantinov, V.V. Sagan, V.P. Revyakin, **A.V. Karachevtseva** // Вісник Львівського університету. Серія фізична.–2014. – Вип. 49.– С.29-34.
4. Heat transfer in plastic phases I and II of cyclopentane / V.A. Konstantinov, V.V. Sagan, V.P. Revyakin, **A.V. Karachevtseva**, O.I. Pursky // Cent. Eur. J. Phys. – 2014. – V. 12, No. 9. – P.654–659.
5. Особенности переноса тепла в твердом тетрагидрофуране / В.А. Константинов, В.В. Саган, В.П. Ревякин, **А.В. Карачевцева** // ФНТ. – 2014. – Т. 40, No. 11. – P.1290–1295.
6. Изохорная теплопроводность «пластических» фаз циклических углеводородов. Тиофен / В.А. Константинов, В.В. Саган, В.П. Ревякин, **А.В. Карачевцева** // ФНТ. – 2015. – Т. 41, No. 3. – С.278 – 284.
7. III International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 14–18, 2012, Kharkiv, Ukraine;
8. IX Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, September 2 – 8, 2012, Odessa, Ukraine;
9. IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 3–7, 2012, Kharkiv, Ukraine;
10. International Conference for Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics «HEUREKA», May 15 – 17, 2013, Lviv, Ukraine;
11. International Conference of Young Scientists and Post-Graduates IEP'2013, May 20–23, 2013, Uzhgorod, Ukraine;

12. XIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, СПФКС-14, 20–26 ноября, 2013, Екатеринбург, Россия;
13. XXI Galina Puchkovska International School-Seminar, Spectroscopy of Molecules and Crystals, September 22–29, 2013, Beregove, Crimea, Ukraine;
14. V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2–6, 2014, Kharkiv, Ukraine;
15. International Conference for Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics «HEUREKA», May 15–17, 2014, Lviv, Ukraine;
16. XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, СПФКС-15, 13–20 ноября, 2014, Екатеринбург, Россия;
17. X Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, August 31–September 7, 2014, Almaty, Republic of Kazakhstan;
18. Криокристаллы / [А.Ф. Прихотько, В.Г. Манжелей, И.Я. Фуголь и др.] / под общей ред. Веркина Б. И. и Прихотько А. Ф. – Киев: Наукова думка, 1983. – 528 с.
19. Physics of cryocrystals / Eds. Manzhelii V.G. and Freiman Yu. A., Woodbury, New York: AIP PRESS, 1996.– 514 p.
20. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. / А.И. Китайгородский – Москва: Наука, 1971. – 424 С.
21. Lynden – Bell R.M. Translation – rotation coupling, phase transitions, and elastic phenomena in orientationally disordered crystals / R.M. Lynden – Bell, К.Н. Michel // Rev. Mod. Phys. – 1994. – V. 66, No. 3. – P. 721 – 762.
22. Манжелей В.Г. Фонон – либронное взаимодействие и теплопроводность простейших молекулярных кристаллов / В.Г. Манжелей, В.Б. Кокшенев, Л.А. Колоскова [и др.] // ФНТ. – 1975. – Т.1, No. 10. – С. 1302 – 1310.
23. Kokshenev V.B. High – temperature thermoconductivity of nitrogen – type crystals / V. B. Kokshenev, I. N. Krupskii, Yu. G. Kravchenko // Brazilian J. Phys. – 1997. – V.27, No. 4. – P. 510 – 514.

24. Кокшенев В.Б. Теплопроводность твердых NH_3 и ND_3 . Обнаружение и исследование либронного переноса тепла / В.Б. Кокшенев, Ю.Г. Кравченко, И.Н. Крупский // ФНТ. – 1985. – Т.11, No. 3. – С. 314 – 326.
25. Krupskii I.N. Thermal conductivity of deuteromethane/ I.N. Krupskii, L .A. Koloskova, V.G. Manzhelii // J. Low Temp. Phys. – 1974. – V. 14, No. 3–4. – P. 403 – 410.
26. Yasuda H. Thermal conductivity of solid CH_4 and CD_4 / H. Yasuda // J. Low Temp. Phys. – 1978. – V. 31, No. 1/2, – P. 223 – 256.
27. Каррер П. Курс органической химии / П. Каррер; под ред. Колосова М.Н. – Л.: гос. научно – технич. изд. хим. литературы, 1960. – 1216 с.
28. Глинка Н.Л. Общая химия, учебное пособие для вузов / Н.Л. Глинка; под ред. А.И. Ермакова, изд. 30-е, исправленное — М.: Интеграл - Пресс, 2003. — 728 с.
29. Дрюк В.Г. Курс органической химии / В.Г. Дрюк, М.С. Малиновский – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987. – 400 с.
30. Буркерт У. Молекулярная механика / У. Буркерт, Н. Эллинджер.; пер. с англ. доктора хим. наук В.С. Мاستрюкова – М.: Мир, 1986. – 364 с.
31. Debye P. Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität / P. Debye // Teubner, Leipzig and Berlin. – 1914. – P. 17.
32. Берман Р. Теплопроводность твёрдых тел. / Р. Берман. – Москва: Мир, 1979. – 148 с.
33. Eucken A. Über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester Nichtmetalle / A. Eucken // Ann. der Phys. – 1911. – V. 34, No. 2. – P. 185 – 221.
34. Peierls R.E. On the kinetic theory of thermal conduction in crystals / R.E. Peierls // Ann. der Phys. – 1929. – V.395, No. 8. – P. 1055 – 1101.
35. Slack G.A. The thermal conductivity of nonmetallic crystals / G.A. Slack // Solid State Phys. – 1979. – V. 34. – P. 1 – 71.
36. Cahill D.G. Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau / D.G. Cahill, R.O. Pohl // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 35, No. 10. – P. 4067 –4073.

37. Cahill D.G. Lower limit to thermal conductivity of disordered crystals / D.G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl // *Phys. Rev. B*, – 1992. – V. 46, No. 10. – P. 6131 – 6140.
38. Roufosse M.C. Lattice thermal conductivity of minerals at high temperatures / M. C. Roufosse, P.G. Klemens // *J. Geophys. Res.* – 1974. – V. 79, No. 5. – P. 703 – 705.
39. 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, No. 1. – P. 93 – 121.
40. Spitzer D.P. Lattice thermal conductivity of semiconductors: A chemical bond approach / D.P. Spitzer // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1970. – V. 31, No. 1. – P. 19 – 41.
41. Константинов В.А. Перенос тепла низкочастотными фононами и «диффузными» модами в молекулярных кристаллах / В.А. Константинов // *ФНТ*. – 2003. – Т. 29, No. 5. – С. 567 – 576.
42. Konstantinov V.A. Isochoric thermal conductivity of solid carbon oxide: the role of phonons and “diffusive” modes / V.A. Konstantinov, V.G. Manzhelii, V.P. Revyakin [et. al] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – V.18 No. 43. – P. 9901-9909.
43. Гаврилко В.Г. Установка для измерения изохорной теплопроводности отвердевших газов при постоянном объеме / В.Г. Гаврилко, А.И. Бондаренко // *ПТЭ*. – 1978. – No. 6. – С. 158 – 160.
44. Константинов В.А. Установка для исследования изохорной теплопроводности отвердевших газов и жидкостей / В.А. Константинов, В.П. Ревякин, С.А. Смирнов // *ПТЭ*. – 1999. – Т. 42, No. 1. – С. 145 – 147.
45. Andersson P. Thermal conductivity, heat capacity and phase diagrams of the trichloroethanes under pressure / P. Andersson, R.G. Ross // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1981. – V. 69, No. 1. – P. 157 – 166.
46. Figuiere P. P-V-T relations for liquid and crystalline furan from 210 to 260 K, up to 1000 MPa / P. Figuiere, H. Szwarc // *High Temp. – High Press.* – 1978. – V.10,

- No. 4. – P. 473 – 476.
47. Манжелей В.Г. Фонон – либронное взаимодействие и теплопроводность простейших молекулярных кристаллов / В.Г. Манжелей, В.Б. Кокшенев, Л.А. Колоскова [и др.] // ФНТ. – 1975. – Т. 1. – С. 1302.
 48. Fowler R.H. A theory of the rotations of molecules in solids and of dielectric constant of solids and liquids. / R.H. Fowler // Proc. Roy. Soc. London A. – 1935. – V. 149, No. 1. – P. 1 - 28.
 49. Frenkel V.J. Under die Drehung von Dipolmoleculen in festen Körper. / V.J. Frenkel // Acta physicochimica U.R.S.S. – 1935. – V.11, No 1. – P. 23 – 26.
 50. Timmermans J. Plastic crystals: A historical Review / J. Timmermans // Phys. Chem. Solids, Pergamon Press. – 1961. – V.18, No. 1. – P. 1 – 8.
 51. Postel M. Plastic Phases in Globular Phosphorus Compounds. A New Structural Criterion for Plastic Behavior / M. Postel and J. G. Riess // J. Phys. Chem. – 1977. – V. 81, No. 26. – P. 2634 – 2637.
 52. Константинов В.А. Температурная зависимость изохорной теплопроводности кристаллического бензола / В.А. Константинов, В.Г. Манжелей, С.А. Смирнов // Укр. физ. журн. – 1992. – Т.37, No. 5. – С. 757 – 760.
 53. Pursky O.I. Influence of rotational motion of molecules on the thermal conductivity of solid SF₆, CHCl₃, C₆H₆, and CCl₄. / O.I. Pursky, N.N. Zholonko, V.A. Konstantinov // Low Temp. Phys. – 2003. – V. 29, No. 9 – 10. – P. 1021 – 1026.
 54. Pursky O.I. Phonon scattering and heat transfer by “diffusive” modes in solid C₆H₆ / O.I. Pursky, V.A. Konstantinov // Condens. Matt. Phys. – 2006. – V. 9, No. 4. – P. 709 – 717.
 55. Thermal conductivity of solid cyclohexane in orientationally ordered and disordered phases / V.A. Konstantinov, V.P. Revyakin, V.V. Sagan and [et. al.] // J. Exp. Theor. Phys. – 2011. – V. 112, No. 2. – P. 220 – 225.
 56. Cox E.G. The crystal structure of benzene at –3°C / E.G. Cox,

- D.W.J.Cruickshank, J.A. Smith // Proc. Roy. Soc. - 1958. – Vol. 247, No. 1248. – P. 1 – 21.
57. Bacon G.E. A crystallographic study of solid benzene by neutron diffraction / G.E. Bacon, N.A. Curry, S.A. Wilson / Proc. Roy. Soc. – 1964. – Vol. 279, No 1376. – P. 98 – 110.
58. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура / А. Уббелоде, Пер с англ. - М.: Мир. – 1969. – 420 С.
59. Andrew E.R. A nuclear magnetic resonance investigation of three solid benzenes / E.R.Andrew, R.G. Eades // Proc. Roy. Soc. - 1953. – Vol. 218, No. 1135. – P. 537 – 552.
60. Aston J.G. The Heat Capacity and Entropy, Heats of Transition, Fusion and Vaporization and the Vapor Pressures of Cyclohexane. The Vibrational Frequencies of Alicyclic Ring Systems / J.G. Aston, G.J. Szasz, H.L. Fink // J. Am. Chem. Soc. – 1943. – V. 65, No. 6. – P. 1135 – 1139.
61. Ruehrwein R.A. Thermal Data. XVII. The Heat Capacity, Entropy, and Free Energy of Formation of Cyclohexane. A New Method of Heat Transfer in Low Temperature Calorimetry / R.A. Ruehrwein, H.M. Huffman // J. Am. Chem. Soc. - 1943. – V. 65, No. 8. – P. 1620 – 1625.
62. Kahn R. Crystal structures of cyclohexane I and II / R. Kahn, R. Fourme, D. Andre // Acta Cryst. B. – 1973. – V. 29, No. 1. – P. 131 – 138.
63. Andrew E.R. A nuclear magnetic resonance investigation of solid cyclohexane / E.R. Andrew, R.G. Eades // Proc. Roy. Soc. – 1953. – V. 216, No. 1126. – P. 398 – 412.
64. Kawasaki K. On the behavior of the thermal conductivity near the magnetic transition point / K. Kawasaki // Prog. Theoret. Phys. – 1963. – V. 29, No. 6. – P. 801– 816.
65. Guthrie G.B. Thermodynamic properties of furan / G.B. Guthrie, D.W. Scott, W.N. Hubbard, [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – V. 74, No. 18. – P. 4662 - 4669.

66. Fourme R. Etude par diffraction X des structures cristallines du furanne à la pression atmosphérique. / R. Fourme // *Acta Cryst. B.* – 1972. – V. 28, No. 10. – P. 2984 – 2991.
67. Colombo L. Temperature dependence of the low frequency vibrational spectrum of the furane crystal / L. Colombo, D. Cirin // *Mol. Cryst. - Liq. Cryst.* – 1980. – V.59, No. 1–2. – P. 85 – 96.
68. Fried F. Changement de phase et relaxation dielectrique dans le furanne cristallise / F. Fried, B. Lassier // *J. Chim. Phys.-Phys. Chim. Biol.* – 1966. – V.63, No. 6. – P. 75 – 76.
69. Andersson P. Thermal conductivity, heat capacity and phase diagram of furan under pressure / P. Andersson // *High Temp. - High Press.* – 1980. – V.12, No. 6.– P. 655 – 662.
70. Konstantinov V.A. Heat Transfer in Molecular Crystals, In: *Heat Transfer – Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems*, Aziz Belmiloudi (ed.), – InTech. Open Access Publisher (2011).
71. Waddington G. *Thermodynamic Properties of Thiophene* / G. Waddington, J. W. Knowlton, D.W. Scott D.W. [et. al.] // **J. Am. Chem. Soc.** – 1949. – V.71, No. 3. – P. 797 – 808.
72. Figuiere P. *Calorimetric study of thiophene from 13 to 300 K. Emergence of two glassy crystalline states* / P. Figuiere, H. Szwarc, M. Oguni and [et. al.] // **J. Chem. Thermodyn.** – 1985. – V. 17, No. 10. – P. 949 – 966.
73. André D. Dynamic disorder in stable and metastable thiophene. I. NMR lineshape study and structurally based interpretations / D. André, C. Bessada, A. H. Fuchs, B. Rousseau [et. al.] // *J. Phys. France* – 1988. – V.49, No. 2. – P. 281 – 288.
74. André D. Phase transitions and dynamics driven incommensurability in thiophene / D. André, H. Szwarc // *Phase Transitions.* – 1991. – V. 31, No. 1–4. – P. 59 – 74.
75. Abrahams S.C. Phase transitions and dynamics driven incommensurability in

- thiophene // *Acta Cryst.* – 1952. – V. 5, No. 1–4. – P. 93 – 99.
76. André D. Crystalline thiophene II: A comprehensive study of stable and metastable phases by means of heat capacity, thermally stimulated currents and Raman spectroscopy measurements / D. André, A. Dworkin, P. Figuière [et. al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1985. – V. 46, No. 4. – P. 505 – 513.
77. 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, No. 1. – P. 61 – 70.
78. André D. Crystalline thiophene - I: Phase diagram and structures of two orientationally disordered crystalline phases. Crystallographic evidence for a metastable low temperature phase / D. André, P. Figuière, R. Fourme, [et. al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1984. – V. 45, No. 3. – P. 299 – 309.
79. Paliani G. Infrared crystal spectra of heterocyclic compounds. 1. IR spectra of solid modifications of thiophene / G. Paliani, A. Poletti, R. Gataliotti // *Chem. Phys. Lett.* – 1973. – V. 18, No. 4. – P. 525 – 530.
80. Salvi P.R. Polymorphism of crystalline thiophene. Infrared and Raman spectra / P.R. Salvi, M.G. Migliorini, G. Sbrana // *Mol. Cryst. - Liq. Cryst.* – 1976. – V. 35, No. 3–4. – P. 239 – 251.
81. Sanford W.E. Molecular reorientation in crystalline furan and thiophene / W.E. Sanford, R.K. Boyd // *Can. J. Chem.* – 1976. – V. 54, No. 17. – P. 2773 – 2782.
82. Вдовиченко Г.А. Эффекты разупорядочения молекул в теплопроводности твердого тиофена / Г.А. Вдовиченко, А.И. Кривчиков, О.А. Королюк [и др.] // *ФНТ.* – 2014. – Т.40, No.12. – С. 1430 – 1435.
83. Pitzer K.S. Strain energies of cyclic hydrocarbons. / Pitzer K.S. // *Science.* – 1945. – V. 101, No. 2635. – P. 672 – 685.
84. Kilpatrick J. E. The thermodynamics and molecular structure of cyclopentane / J.E. Kilpatrick, K.S. Pitzer, R.J. Spitzer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1947. – V. 69,

- No. 10. – P. 2483 – 2488.
85. Douslin D.R. The heat capacities, heats of transition, heats of fusion and entropies of cyclopentane, methylcyclopentane and methylcyclohexane / D. R. Douslin, H. M. Huffman //, *J. Am. Chem. Soc.* – 1946. – V.68, No. 2. – P. 173 – 176.
 86. Szasz G.J. Thermal properties of cyclopentane and its use as a standard substance in low temperature thermal measurements / G.J. Szasz, J.A. Morrison, E.L. Pace [et. al.] // *J. Chem. Phys.* – 1947. – V.15, No. 8. – P. 562 – 564.
 87. Post B. X - ray investigation of crystalline cyclopentane and neohexane / B. Post, R.S. Schwartz, I. Fankuchen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73, No. 11. – P. 5113 – 5114.
 88. De Graaf L.A. Study of molecular motions in cyclohexane and cyclopentane by cold-neutron scattering. / L.A. De Graaf // *Physica.* – 1969. – V. 40, No. 4. – P. 497 – 516.
 89. Besnard M. Incoherent neutron scattering study of the pseudorotational and diffusive motions of cyclopentane in condensed state / M. Besnard, M. Fouassier, J.C. Lassegues [et. al.] // *Molecular Physics.* – 1991. – V. 73, No. 5. – P. 1059 – 1076.
 90. Torrisi A. Solid phases of cyclopentane: Combined experimental and simulation study / A. Torrisi, C.K. Leech, K. Shankland [et. al.] // *J Phys. Chem. B* – 2008. – V.112, No. 12. – P. 3746 – 3758.
 91. Rushworth F.A. A Nuclear Magnetic Resonance Investigation of n-pentane, n-hexane and Cyclopentane. / F. A. Rushworth // *Proc. R. Soc. A* – 1954, V. 222, No. 1151. – P. 526 – 540.
 92. Mack J. W. A ^2H NMR study of the molecular dynamics of solid cyclopentane / J. W. Mack, D. A. Torchia // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V.95, No. 11. – P. 4207 – 4213.
 93. Cardini G. A molecular - dynamics simulation of the plastic phase (I) of cyclopentane / G. Cardini, M. Ricci, R. Righini [et.al.] // *Chem. Phys.* – 1994. – V.189, No. 1. – P. 17 – 23.

94. Zhizhin G.N. Optical spectra and lattice dynamics of molecular crystals. / G.N. Zhizhin, E.I. Mukhtarov // Amsterdam, Elsevier. – 1995. – V. 21. – P. 447
95. Adams W.J. Structure, equilibrium conformation and pseudorotation in cyclopentane. An electron diffraction study / W.J. Adams, H.J. Geise, L.S Bartell // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – V. 92, No. 17. – P. 5013 – 5019.
96. Altona C. Conformation of nonaromatic ring compounds. ZXV. Geometry and conformation of ring D in some steroids from X-ray structure determinations / C. Altona, H. T. Geise, C. Romers // Tetrahedron. – 1968. – V. 24, No 1. – P. 13 – 32.
97. Buys H. R. The conformation of non-aromatic ring compounds—XLIII: Carbon-halogen stretching frequencies and conformation of 3-halogeno- and trans-3-4-dihalogenotetrahydrofurans / H. R. Buys, C. Altona, E. Havinga // Tetrahedron. – 1968. – V. 24, No 7. – P. 3019 – 3030.
98. Kurita R. Critical - like phenomena associated with liquid - liquid transition in a molecular liquid / R. Kurit, H. Tanaka // Science. – 2004. – V. 306, No 5697. – P. 845 – 848.
99. Бакай А.С. О низкотемпературных полиаморфных превращениях / А.С. Бакай // ФНТ. – 2006. – Т. 32, № 8-9. – С. 1143 – 1154.
100. Parsonage N.G. Disorder in crystals / N.G. Parsonage, L.A.K. Staveley. – Clarendon Press, Oxford, 1978. – 428 с.
101. Буркерт У. Молекулярная механика / У. Буркерт, Н. Эллинджер, перевод с английского д. хим. наук В.С. Мاستрюкова, Москва «Мир», 1986. – 512 с.
102. Huffman H.M. The heat capacities, heats of transition, heats of fusion and entropies of cyclopentene and cyclohexene. / H.M. Huffman, M. Eaton, G.D. Oliver // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – V.70, No. 9. – P. 2911 – 2914.
103. Haida O. New finding of three kinds of glassy state for cyclohexene / O. Haida, H. Suga, S. Seki // Chem. Lett. – 1973. –V. 22, No. 86. – P. 155 – 164.
104. Haida O. Calorimetric study of the glassy state. XI. Plural glass-transition phenomena of cyclohexene / O. Haida, H. Suga, S. Seki // Bull. Chem. Soc. Japan.

- 1977. – V. 50, No. 4 – P. 802 – 809.
105. 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, No. 2. – P. 512 – 518.
 106. Andrew E.R. Nuclear magnetic resonance investigations of solids / E.R. Andrew // *Berichte der Bunseng.* – 1963. – V. 67, No. 3. – P. 295 – 300.
 107. El Saffar Z.M. NMR study of molecular motions and phase transitions in cyclohexene / Z.M. El Saffar, R.G. Eades, J.P. Llewellyn // *J. Chem. Phys.* – 1969. – V. 50, No. 8. – P. 3462 – 3466.
 108. Haines J. Vibrational spectroscopic studies of the phase transition behavior in solid cyclohexene / J. Haines, D. F. R. Gilson // *Can. J. Chem.* – 1989. – V. 67, No. 5. – P. 941 – 946.
 109. Harris D.O. Ring puckering in five-membered rings. I. General theory / D.O. Harris, G.G. Engerholm, C.A. Tolman [et. al] // *J. Chem. Phys.* – 1969. – V. 50, No. 6. – P. 2438 – 2457.
 110. Lafferty W.J. Far infrared spectrum of tetrahydrofuran: spectroscopic evidence for pseudorotation / W.J. Lafferty, D.W. Robinson and R.W. St. Louis // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 42, No. 8. – P. 2915 – 2919.
 111. Melnik D.G. The absorption spectroscopy of the lowest pseudorotational states of tetrahydrofuran / D.G. Melnik, S. Gopalakrishnan and T.A. Miller // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118, No. 8. – P. 3589 – 3599.
 112. Engerholm G.G. Ring puckering in five - membered rings II. The microwave spectrum, dipole moment, and barrier to pseudorotation in tetrahydrofuran / G.G. Engerholm, A.C. Luntz and W.D. Gwinn // *J. Chem. Phys.* – 1969. – V. 50, No. 6. – P 2446 – 2457.
 113. Scott D.W. *Tetrahydrofuran: vibrational assignment, chemical thermodynamic properties, and vapor pressure* / D. W. Scott // *J. Chem. Therm.* – 1970. – V. 2, No. 6. – P. 833 – 837.
 114. Cadioli B. Geometric Structure and Vibrational Spectrum of Tetrahydrofuran /

- B. Cadioli, E. Gallinella, C. Coulombeau [et. al] // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97, No 30. – P. 7844 – 7856.
115. Han S.J. Pseudorotation in heterocyclic five-membered rings: tetrahydrofuran and pyrrolidine / S. J. Han, Y.K. Kang // J. Molec. Structure (Theochem). – 1996. – V. 369, No. 1 – 3. – P. 145 – 156.
116. Chertkov A.V. Conformational analysis of tetrahydrofuran and tetrahydrothiophene using ^1H NMR spectroscopy and *ab initio* calculations / A.V. Chertkov, O.I. Pokrovskiy, A.K. Shestakova [et. al] // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2008. – Vol. 44, No. 5. – P. 621 – 623.
117. Мамлеев А.Х. Микроволновой спектр и заторможенное псевдовращение тетрагидрофурана / А.Х. Мамлеев, Л.Н. Гундерева, Р.В. Галеев // Журн. структ. хим. – 2001. – Т.42, No. 3. – С. 439-445.
118. Lebedev B.V. Thermodynamic properties of tetrahydrofuran from 8 to 322 K. / B.V. Lebedev, I. B. Rabinovich, V. I. Milov [et. al] // J. Chem. Thermodyn. – 1978. – V 10. No. 10. – P. 321 – 329.
119. Luger P. Twist conformation of tetrahydrofuran in the crystal / P. Luger and J. Buschmann / Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1993. – V.22, No. 3. – P. 410 – 411.
120. David W.I.F. A reinvestigation of the structure of tetragydrofuran by high - resolution neutron powder diffraction / W. I. F. David, R. M. Ibberson // Acta Cryst. – 1992. – V. 48, No. 2. – P. 301 – 303.
121. Ross R.G. Thermal conductivity, heat capacity and phase diagram of tetrahydrofuran under pressure / R.G. Ross and P. Andersson // Mol. Cryst., Liq. Cryst. – 1981. – V.78, No. 1. – P. 35 – 40.
122. Korolyuk O.A. Heat transfer in solid methyl alcohol / O.A. Korolyuk, A.I. Krivchikov, I.V. Sharapova [et. al] // ФХТ. – 2009. – Т. 35, №4. – С 380 – 384.