

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
ім. Б. І. Веркіна**

**КАРАЧЕВЦЕВА Анна Валентинівна**



УДК 536.21: 538.913

**ІЗОХОРНА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ЦИКЛІЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ**

01.04.09 – фізика низьких температур

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, м. Харків.

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Константинов Вячеслав Олександрович,**  
Фізико-технічний інститут низьких температур  
ім. Б. І. Веркіна НАН України,  
завідувач відділу теплових  
властивостей молекулярних кристалів.

**Офіційні опоненти:** член-кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук, професор  
**Тарапов Сергій Іванович,**  
Інститут радіофізики і електроніки  
ім. О.Я.Усикова НАН України,  
завідувач відділу радіоспектроскопії;


кандидат фізико-математичних наук, доцент  
**Жолонко Микола Миколайович,**  
Черкаський державний технологічний університет,  
завідувач центру неперервної освіти.

Захист відбудеться « 13 » жовтня 2015 року о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Леніна, 47.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України 61103, м. Харків, пр. Леніна, 47.

Автореферат розісланий « 10 » серпня 2015 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02,  
доктор фізико-математичних наук

 Богдан М.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Одним з важливих наукових напрямків у фізиці конденсованого стану при низьких температурах є дослідження процесів переносу тепла. Для атомарних кристалів механізми перенесення тепла добре вивчені, і існуюча теорія цього явища досить добре погоджується з експериментом. В молекулярних кристалах, зокрема у циклічних вуглеводнях, на ефективність перенесення тепла впливає цілий ряд механізмів, при вивченні яких необхідно враховувати не тільки трансляційний, а й орієнтаційний рух молекул у вузлах кристалічної решітки, а в деяких випадках і внутрішньо молекулярні коливання. Таким чином, для різних молекулярних кристалів ці механізми визначаються параметрами конкретної міжмолекулярної взаємодії, при цьому теоретичні розрахунки теплопровідності таких кристалів є дуже складною задачею.

У циклічних вуглеводнях, залежно від геометрії молекул та співвідношення сил центральної і нецентральної взаємодії, орієнтаційний рух молекул може мати коливальний або обертальний характер. При досить низьких температурах молекули в таких кристалах здійснюють малі коливання (лібрації) навколо обраних осей. При підвищенні температури середньоквадратичні амплітуди коливань збільшуються, в результаті, орієнтація молекули, локалізованої в даному вузлі кристалічної решітки може стрибкоподібно змінюватися. Граничним випадком такого «переорієнтаційного руху» є загальмоване або практично вільне обертання молекул у вузлах решітки. Кристали з загальмованим або майже вільним обертанням молекул, як правило, формують високотемпературну «пластичну» або орієнтаційно розупорядковану фазу, в якій обертальний рух молекул подібний до їх руху в рідкому стані.

При побудові теорії транспортних явищ у циклічних вуглеводнях, зазвичай припускають, що густина (молярний об'єм) зразка не залежить від температури, і розглядають температурну залежність теплопровідності кристалів при сталому об'ємі  $\kappa_V(T)$ . В той же час у більшості експериментів вимірювання здійснюються при сталому тиску  $\kappa_P(T)$ . Через це при порівнянні теорії з експериментом необхідно або враховувати вплив теплового розширення зразків на теплопровідність, або проводити вимірювання теплопровідності при сталому об'ємі, що є особливо важливим при вивченні теплопровідності молекулярних кристалів при температурах близьких до температури плавлення зразків.

Дослідження ізохорної теплопровідності ряду молекулярних кристалів дозволили встановити закономірності переносу тепла в орієнтаційно упорядкованих фазах. Було встановлено, що сильна трансляційно–орієнтаційна взаємодія дає значний внесок в тепловий опір, при цьому значна частина тепла переноситься так званими «дифузними» модами. В той же час у орієнтаційно розупорядкованих «пластичних» фазах молекулярних кристалів особливості переносу тепла, зокрема «обертальний» внесок у повний тепловий опір, були майже недослідженими. Найбільш специфічним прикладом орієнтаційно



розупорядкованої фази у молекулярних кристалах є фаза з обертанням молекул навколо обраної осі або обертанням фрагментів молекул у циклічних вуглеводнях. Отримання нових даних щодо ізохорної теплопровідності циклічних вуглеводнів має сприяти виявленню загальних закономірностей переносу тепла в молекулярних кристалах.

Таким чином, важливість вищенаведених невирішених питань, пов'язаних з механізмами переносу тепла в орієнтаційно розупорядкованих фазах циклічних вуглеводнів, визначає **актуальність** даної дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконувалась у відділі «Теплових властивостей молекулярних кристалів» Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України. Результати, на яких ґрунтується ця дисертація, отримані у ході виконання відомчих тематичних програм Національної академії наук України: «Молекулярні тверді тіла та наноструктури при низьких температурах» (номер державної реєстрації 0107U000941, строк виконання 2007 – 2011 рр.), «Елементарні збудження та фазові стани простих молекулярних твердих наноструктур» (номер державної реєстрації 0112U002639, строк виконання 2012 – 2016 рр.), також спільного наукового проекту НАН України та Російського фонду фундаментальних досліджень «Метастабільні стани простих конденсованих систем» (номер державної реєстрації 0112U003554, строк виконання 2012 – 2013 рр.).

**Мета і завдання дослідження.** Метою є експериментальне встановлення механізмів та закономірностей переносу тепла в циклічних вуглеводнях з різним характером обертального руху молекул та виявлення особливостей поведінки теплопровідності в таких молекулярних кристалах при низьких температурах.

Для досягнення мети ставилися і вирішувалися такі **завдання**:

- дослідити температурну залежність ізохорної теплопровідності циклічних вуглеводнів в орієнтаційно розупорядкованих фазах з плоскою геометрією молекул: фуран і тіофен.
- дослідити температурну залежність ізохорної теплопровідності циклічних вуглеводнів з неплоскою геометрією молекул: циклопентан, циклогексен.
- встановити вплив на поведінку ізохорної теплопровідності циклічних вуглеводнів – циклопентану і тетрагідрофурану – так званого «псевдообертання».
- провести оцінки внесків фононів та дифузних мод у теплопровідність досліджених циклічних вуглеводнів з використанням модифікованої моделі Дебая для теплопровідності.
- провести детальне порівняння поведінки теплопровідності досліджених циклічних вуглеводнів із вивченими раніше (бензол, циклогексан) для виявлення загальних закономірностей переносу тепла.

**Об'єктом дослідження** є механізми перенесення тепла в циклічних вуглеводнях в залежності від геометрії молекул, та характеру їх обертального руху при температурах вищих температури Дебая.

**Предметом дослідження** дисертаційної роботи є експериментально отримані температурні залежності ізохорної теплопровідності ряду циклічних вуглеводнів в «пластичних» орієнтаційно розупорядкованих фазах.

**Методи дослідження.** Результати, що представлені в роботі, були отримані на оригінальній експериментальній установці для дослідження ізохорної теплопровідності в температурному інтервалі 50–300 К. Був використаний стаціонарний метод радіального потоку тепла у зразках з постійною густиною в умовах високого тиску. Розрахунки внесків фононів та дифузних мод у теплопровідність циклічних вуглеводнів проводилися в рамках модифікованої моделі Дебая. Підгонка до експериментальних даних проводилася за допомогою методу найменших квадратів.

**Наукова новизна отриманих результатів:**

1. Вперше експериментально встановлено температурну залежність ізохорної теплопровідності ряду циклічних вуглеводнів, а саме: фурану, тіофену, циклопентану та циклогексену – при низьких температурах в орієнтаційно розупорядкованих кристалічних фазах на зразках різної густини. Показано, що у всіх цих речовинах ізохорна теплопровідність зростає з підвищенням температури. Знайдено ізохорну теплопровідність твердого циклогексена для послідовності як стабільних, так і метастабільних фаз.
2. Вперше для таких вуглеводнів проведено порівняльний аналіз температурних залежностей ізохорної теплопровідності. Показано, що величина ефекту зростання теплопровідності з температурою в орієнтаційно розупорядкованих фазах корелює зі ступенем розгальмування обертального руху молекул і, відповідно, зі зміною величини другого моменту ЯМР.
3. Вперше експериментально встановлено температурну залежність ізохорної теплопровідності твердого тетрагідрофурану при низьких температурах та виявлено її зменшення з температурою за законом слабшим, ніж  $1/T$ . Показано, що така поведінка обумовлена внеском дифузних мод. Виявлено, що псевдообертальний рух молекул тетрагідрофурану не впливає на теплопровідність.
4. Для аналізу експериментальних даних та розрахунку внесків фононів і дифузних мод у теплопровідність циклічних вуглеводнів застосована модифікована модель Дебая. Вперше показано, що в орієнтаційно розупорядкованих фазах цих сполук фононний внесок збільшується з температурою, а дифузний зменшується, що пояснюється ослабленням розсіювання фононів на флуктуаціях ближнього орієнтаційного порядку.
5. Вперше для досліджених циклічних вуглеводнів одержано коефіцієнти Бриджмена, які характеризують залежність теплопровідності від молярного об'єму. Виявлено, що значення коефіцієнтів знаходяться в межах, типових для орієнтаційно розупорядкованих фаз молекулярних кристалів.

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, мають важливе значення для розвитку фундаментальних уявлень про механізми переносу тепла в циклічних вуглеводнях. Отримані дані щодо впливу геометрії молекул циклічних

вуглеводнів на їхню теплопровідність суттєво поглиблюють розуміння низькотемпературної динаміки молекулярних кристалів. Результати роботи щодо оцінки впливу обертального руху молекул циклічних вуглеводнів можуть бути використані для створення каталогів, що сприятимуть розвитку нових напрямків досліджень у фізиці неупорядкованих та ангармонічних систем. Нові дані про теплові властивості циклічних вуглеводнів можуть бути застосовані в різноманітних галузях науки та техніки, наприклад, можуть бути використані при створенні на базі молекулярних кристалів холодоагентів у медицині та космічних апаратах, технологіях, що використовують високий тиск, при синтезі нових матеріалів із заданими властивостями, а також при виконанні геологічних та астрофізичних досліджень. Одержана інформація про теплопровідність циклічних вуглеводнів може бути використана при створенні довідників про властивості таких молекулярних кристалів.

**Особистий внесок здобувача.** Всі результати досліджень, які виконані у співавторстві, отримані та узагальнені в дисертаційній роботі при безпосередній участі автора. Дисертант приймала активну участь на всіх етапах наукового дослідження, а саме: у постановці завдання, підготовці експериментального обладнання й проведенні експерименту, інтерпретації отриманих результатів, формулюванні висновків і написанні статей та поданні їх на семінарах та конференціях. Здобувачем особисто були отримані всі експериментальні залежності ізохорної теплопровідності від температури для досліджених циклічних вуглеводнів. Дисертантом самостійно виконано обробку й аналіз основних експериментальних даних та проведено порівняльний аналіз температурних залежностей ізохорної теплопровідності досліджених речовин. Автором особисто розраховано коефіцієнти Бриджмена для досліджених циклічних вуглеводнів. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

#### **Апробація результатів дисертації.**

Викладені в дисертації результати досліджень були представлені на таких міжнародних та вітчизняних конференціях:

- 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;

**Публікації.** Результати дисертації опубліковано у 6 статтях у провідних фахових наукових виданнях [1–6] та в 11 тезах доповідей наукових конференцій [7–17].

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний об’єм роботи складає 118 сторінок. Вона містить 33 рисунки, 8 таблиць та список використаних джерел з 122 найменувань на 12 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** викладено загальну характеристику роботи, сформульовано мету, основні завдання та прикладне значення проведених досліджень, названо об’єкти та методи досліджень. Крім цього, обґрунтовано актуальність обраної тематики, наукову новизну і практичне значення. Наведено дані про особистий внесок дисертанта, подані відомості про апробацію роботи та публікації. Описано структуру дисертаційної роботи.

**Перший розділ** «Перенесення тепла в молекулярних кристалах (огляд літератури)» містить огляд літератури за темою дисертації. В цьому розділі розглянуто відомості про процеси переносу тепла при температурах порядку та вище температури Дебая ( $T \geq \Theta_D$ ) в молекулярних кристалах, що мають орієнтаційні ступені свободи молекул. Трансляційні й орієнтаційні види руху в молекулярних кристалах не є незалежними, а реалізуються у вигляді зв’язаних трансляційно–орієнтаційних коливань. Оскільки у цьому випадку є практично неможливим використання будь-яких аналітичних виразів, зазвичай користуються спрощеним уявленням про можливість незалежного опису трансляційної й орієнтаційної підсистем. При такому підході передбачається, що сильна взаємодія між трансляційними та орієнтаційними збудженнями призводить до перенормування закону дисперсії обертальних збурень і швидкостей звуку. В орієнтаційно розупорядкованих фазах молекулярних кристалів відсутність дальнього орієнтаційного порядку означає, що лібраційні моди взагалі не можуть поширюватися в кристалі, оскільки вони сильно розсіюються. Проте, безпосередньо після фазового переходу кореляційні ефекти ще досить сильні, і ближній орієнтаційний порядок, в основному, зберігається. У цій області має місце значне розсіювання фононів на

флуктуаціях ближнього орієнтаційного порядку, що слабшає при подальшому підвищенні температури.

**Другий розділ** «Методика та техніка експерименту» містить детальний опис експериментального обладнання для дослідження ізохорної теплопровідності твердих рідин та газів. Устаткування, яке було використано в даній роботі, дозволяє проводити унікальні дослідження ізохорної теплопровідності молекулярних кристалів у широкому інтервалі температур від 30 до 300 К і до максимального тиску 400 МПа. Вирощування досліджуваних зразків здійснювалося безпосередньо у вимірювальній комірці під тиском 30 – 150 МПа. Вимірювальна комірка складається з двох коаксіально розташованих циліндрів, між якими знаходиться зразок. Зовнішній циліндр мав внутрішній діаметр 18 мм, товщина і довжина циліндру склали 15 мм і 200 мм – відповідно. Внутрішній циліндр мав діаметр 10 мм. При вирощуванні зразків капіляр напуску прогрівався за допомогою системи нагрівачів, а уздовж вимірювальної комірки підтримувався градієнт температури порядку 1 – 2 К/см. Тиск у капілярі й комірці при вирощуванні створювався за допомогою спеціального термокомпресора, і для одержання зразків різної щільності варіювався в межах 20 – 200 МПа. Після вирощування капіляр напуску блокувався шляхом заморожування його рідким азотом, зразки випалювалися при температурах близьких до плавильних на протязі 2 – 3 годин для зняття градієнтів густини, а також для зменшення концентрації дефектів структури.

При вимірюваннях температура комірки підтримувалася з точністю не гірше  $\pm 0,01$  К за допомогою електронного регулятора–стабілізатора температури та вирівнювалася уздовж неї за допомогою системи термопар і нагрівачів. Сумарна систематична похибка вимірів не перевищувала  $\pm 4\%$  для теплопровідності й  $\pm 0,2\%$  для об'єму зразка. Чистота всіх зразків, які досліджувалися була не гірше 99,9%.

В розділі описується як проводилися розрахунки температурних залежностей фононних та дифузних мод, що дають внесок у теплопровідність досліджених вуглеводнів, а також підгонка розрахункових кривих до експериментальних за допомогою методу найменших квадратів.

**У третьому розділі** «Особливості переносу тепла в циклічних вуглеводнях» наведена коротка класифікація об'єктів дослідження, а саме циклічних вуглеводнів. Детально розглянуто теоретичну модель для розрахунку теплопровідності діелектричних кристалів. Також розглянуто процеси перенесення тепла в орієнтаційно розупорядкованих фазах циклічних вуглеводнів з «плоскою» геометрією молекул. Наведені експериментальні дані з ізохорної теплопровідності циклічних вуглеводнів, які мають плоску геометрію молекул: фуран  $C_4H_4O$  і тіофен  $C_4H_4S$ . Ці дві ізоструктурні речовини дають змогу дослідити, як заміна атому кисню на атом сірки в циклі впливає на поведінку теплопровідності.

На рис. 1 наведена експериментально отримана залежність ізохорної теплопровідності твердого фурану ( $C_4H_4O$ ) на зразках різної густини ( $V_m = 60,6$  (№1), 59,9 (№2), 58,75 (№3)  $cm^3/моль$ ) в орієнтаційно розупорядкованій фазі I.



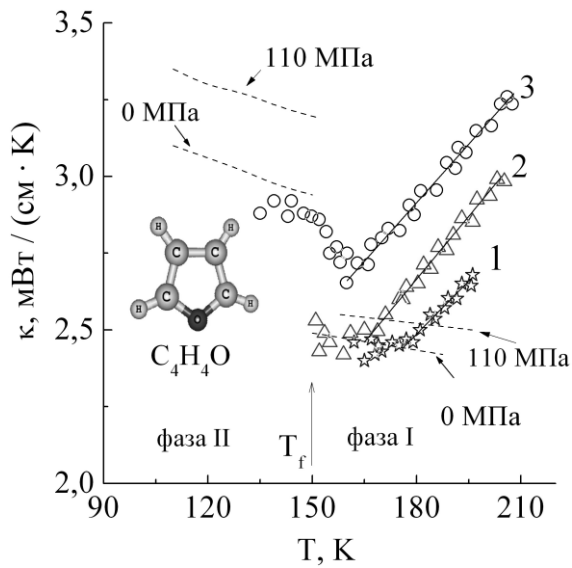


Рис. 1. Ізохорна теплопровідність трьох зразків твердого фурану. Для порівняння на рисунку пунктиром показані дані при сталому тиску (P. Andersson, 1980).

жуються за абсолютною величиною з даними роботи (P. Andersson, 1980), що перераховані до нульового тиску. Коефіцієнт Бриджмена  $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$ , розрахований з експериментальних даних, дорівнює  $5,1 \pm 0,5$  при 180 К в фазі I.

Ефект зростання ізохорної теплопровідності з температурою у фурані виражений досить яскраво, і припускається, що він пов'язаний зі значним послабленням трансляційно-орієнтаційної взаємодії.

Вперше були розраховані внески фононів та дифузних мод у теплопровідність (рис. 2). Підгонка проводилася методом найменших квадратів до згладжених значень найщільнішого зразка  $V_m = 58,76 \text{ см}^3/\text{моль}$ , в високотемпературній орієнтаційно розупорядкованій фазі I.

Припускалося, що в орієнтаційно розупорядкованій фазі  $C_{rot}$  змінюється лінійно від  $3R$  до  $1,5R$ . Найкращий збіг з експериментом було одержано при наступних підгінних параметрах:  $\alpha = 1,82$ ,  $A = 1,01 \cdot 10^{-17} \text{ с/К}$ ,  $B = 4,16$  та  $C = 1,73$ . Також були розраховані внески в теплопровідність низькочастотних фононів  $\kappa_{ph}$  та дифузних мод  $\kappa_{dif}$ .

Внесок дифузних мод в орієнтаційно розупорядкованій фазі безпосередньо після фазового переходу в два рази вищий за фононний. Зі зростанням температури внесок дифузних мод зменшується, а фононних зростає. При передплавильних температурах вони стають одного порядку.

Схожа поведінка спостерігалася в орієнтаційно розупорядкованих фазах інших молекулярних кристалів, що пояснюється ослабленням розсіювання фононів на флуктуаціях ближнього орієнтаційного порядку.

Вирощування зразків проводилося під тиском 20, 60 та 110 МПа. Показано також літературні дані, які були отримані при сталому тиску 110 МПа (P. Andersson, 1980). Значення теплопровідності при сталому тиску 0 МПа були розраховані з використанням даних залежності теплопровідності від тиску (P. Andersson, 1980). Ізохорна теплопровідність всіх зразків у фазі I зростає з температурою.

Для найбільш щільного зразка №3 спостерігається злам, з наступним зростанням теплопровідності зі зменшенням температури, який пов'язаний з фазовим переходом I $\leftrightarrow$ II (стрілка, що вказує вгору біля  $T_f$  позначає температуру фазового переходу I $\leftrightarrow$ II при нульовому тиску). Результати цього дослідження добре узгод-

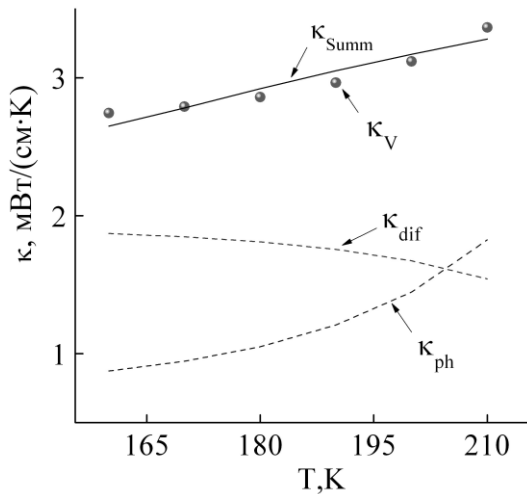


Рис. 2. Підгінні криві для найщільнішого зразка в фазі I. Пунктиром показані розраховані внески в теплопровідність фононів  $\kappa_{ph}$  і дифузних мод  $\kappa_{dif}$ .

біля 180 К може бути пов'язане з фазовим переходом I→II. Нижче цього переходу зразок може частково відшаруватися від стінок вимірювальної комірки, що не надає можливості якісно провести порівняльний аналіз з літературними даними згідно роботи (Г.О. Вдовиченко, 2014).

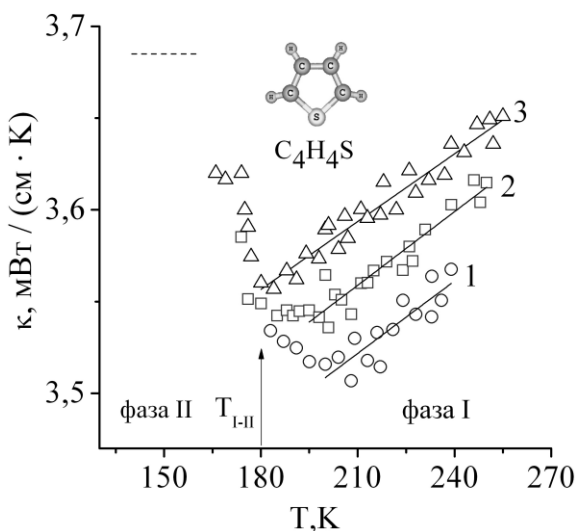


Рис. 3. Теплопровідність трьох зразків твердого тіофену. Для порівняння на рисунку пунктиром показана теплопровідність фази III згідно з (Г.О. Вдовиченко, 2014).

ратурою в орієнтаційно розупорядкованих фазах. В фурані цей ефект більш яскраво виражений, що може бути пов'язано з більш сильним послабленням

Ізохорна теплопровідність твердого тіофену ( $C_4H_4S$ ) вимірювалась в орієнтаційно розупорядкованій фазі I на зразках з різною густиною ( $V_m=69,5$  (№1), 68,9 (№2), 68,1 (№3)  $см^3/моль$ ) в інтервалі температур від 170 К і до початку плавлення. Зразки вирощувались під тиском (30, 60 и 90 МПа співвідносно).

Експериментально отримані залежності ізохорної теплопровідності наведені на рис. 3. Також для порівняння на рисунку наведені літературні дані для фази III (пунктир), це дані при тиску насиченої пари (Г.О. Вдовиченко, 2014).

Ізохорна теплопровідність всіх зразків твердого тіофену в «пластичній» фазі зростає з температурою. Незначне зростання при зменшенні температури

зростання ізохорної теплопровідності з температурою, як і в випадку з фураном, може бути приписане ослабленню трансляційно-орієнтаційної взаємодії і, відповідно, розсіюванню фононів на обертальних збудженнях молекул по мірі розгальмовування обертання в площині кільця. Коефіцієнт Бриджмена  $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$ , розрахований з отриманих експериментальних даних, дорівнює  $6,5 \pm 0,6$  при 160 К.

Теоретичний опис отриманих експериментальних даних для тіофену не проводився через відсутність відомостей про швидкість звуку в твердій фазі.

На прикладі ізоморфних фурану і тіофену можна чітко спостерігати ефект зростання теплопровідності з темпе-

трансляційно–орієнтаційної взаємодії внаслідок присутності в молекулі атома кисню.

У четвертому розділі «Перенесення тепла в орієнтаційно розупорядкованих фазах циклічних вуглеводнів з «неплюскою» геометрією молекул» розглядається перенесення тепла в «пластичних» орієнтаційно розупорядкованих фазах циклічних вуглеводнів з неплюскою формою молекул: циклопентану  $C_5H_{10}$  і циклогексену  $C_6H_{10}$  та тетрагідрофурану  $C_4H_8O$  (молекули цих речовин можуть існувати в декількох конформаціях).

Була зроблена спроба виявити вплив так званого «псевдообертання» молекул на теплопровідність циклопентану  $C_5H_{10}$  та тетрагідрофурану  $C_4H_8O$ . Термін «псевдообертання» обрано для опису коливань атомів навколо положення рівноваги, що відбуваються з великою амплітудою перпендикулярно площині кільця. Таким чином, коливання атомів послідовно передаються по циклу, що і нагадує обертальний рух.

Циклопентан  $C_5H_{10}$  має три фази, дві з яких є орієнтаційно розупорядкованими. В даному випадку ізохорна теплопровідність вперше досліджувалася для молекулярного кристала з двома орієнтаційно розупорядкованими фазами.

Експериментальні дані для зразків різної щільності ( $V_m=75,2$  (№1),  $76,6$  (№2),  $77,8$  (№3)  $cm^3/mol$ .) наведені на рис. 4. Тиск при вирощуванні зразків складав 30, 60 и 110 МПа. Ізохорна теплопровідність циклопентану в фазі II є

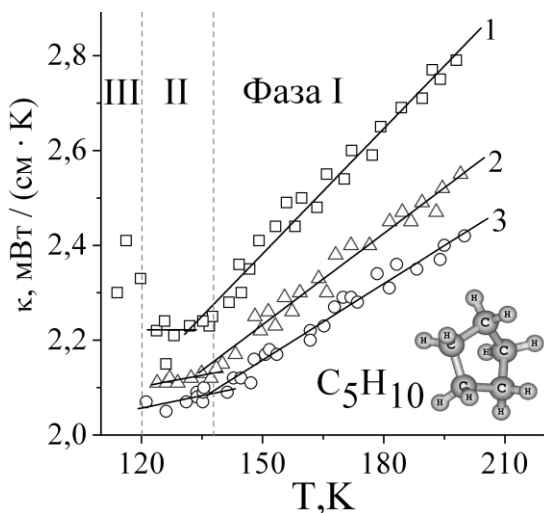


Рис. 4. Ізохорна теплопровідність трьох зразків твердого циклопентану

приблизно сталою для найщільнішого зразка, а для зразків №2 і №3 теплопровідність показує незначне зростання з температурою.

В орієнтаційно розупорядкованій фазі I ізохорна теплопровідність всіх зразків зростає з температурою. Деяке збільшення теплопровідності нижче 120 К для найщільнішого зразка №1 пов'язане з фазовим переходом до орієнтаційно упорядкованої фази III, теплопровідність якої є вищою за абсолютним значенням.

Підгонка проводилася до згладжених значень теплопровідності найщільнішого зразка  $V_m = 75,2$   $cm^3/mol$ , окремо для кожної орієнтаційно розупорядкованої фази. Підгінні криві до згладжених

значень експериментальної теплопровідності циклопентану та внески фононів  $\kappa_{ph}$  та дифузних мод  $\kappa_{dif}$ , наведено на рисунку 5, окремо для кожної з фаз. Підгінні криві добре описують теплопровідність в фазі II. Температурна залежність теплопровідності в фазі I, описується дещо гірше.

Дана модель претендує лише на якісне описання температурної залежності теплопровідності в орієнтаційно розупорядкованих фазах молекулярних кристалів.

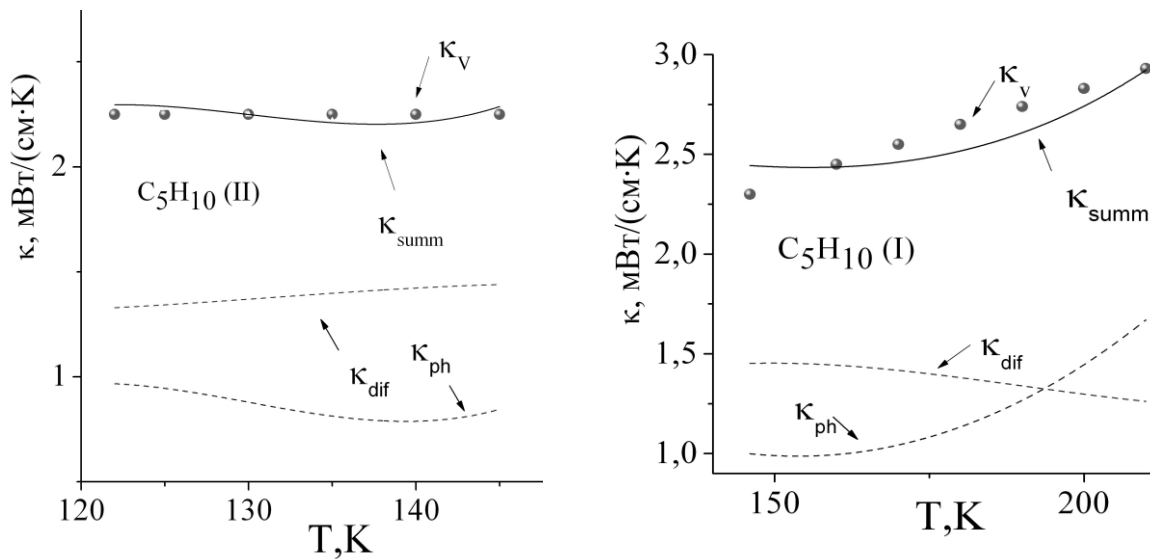


Рис. 5. Підгінні криві до згладжених значень теплопровідності зразка з молярним об'ємом  $V_m=75,2 \text{ см}^3/\text{моль}$  в фазі II та фазі I. Пунктиром показані внески в теплопровідність фононів  $\kappa_{ph}$  та дифузних мод  $\kappa_{dif}$

Внесок дифузних мод в фазі II приблизно в півтора рази перевищує внесок фононів. Після фазового переходу з фази II в фазу I фононна складова починає зростати з температурою, в той час як внесок дифузних мод зменшується. Це пов'язано з ослабленням ТО взаємодії та зменшенням розсіювання фононів на флуктуаціях ближнього орієнтаційного порядку.

Циклогексен ( $C_6H_{10}$ ) за своєю будовою схожий на циклопентан, але на відміну від циклопентану має складну фазову діаграму (O. Haida, 1977). Твердий циклогексен може існувати в декількох станах: орієнтаційно розупорядкованому, орієнтаційно впорядкованому, метастабільному та склоподібному (цей стан ще називають орієнтаційним склом). Отримати різні стани циклогексану можна шляхом зміни умов вирощування зразка.

Експериментальні результати для зразків з різною густиною ( $V_m=134,7$  (№1),  $133,2$  (№2),  $132,1$  (№3),  $134,5$  (№4)  $\text{см}^3/\text{моль}$ ) наведені на рис. 6. Зразок №1 вирощувався при повільному охолодженні ( $0,2 \text{ К/хв}$ ) до температури  $115 \text{ К}$ , його теплопровідність монотонно зростає з температурою до початку плавлення при  $185 \text{ К}$ . Така поведінка є типовою для орієнтаційно розупорядкованих фаз молекулярних кристалів і пояснюється зменшенням фонон-обертальної компоненти внаслідок ослаблення трансляційно-орієнтаційної взаємодії по мірі розгальмовування обертання молекул в вузлах кристалічної решітки. На експериментальній кривій теплопровідності не

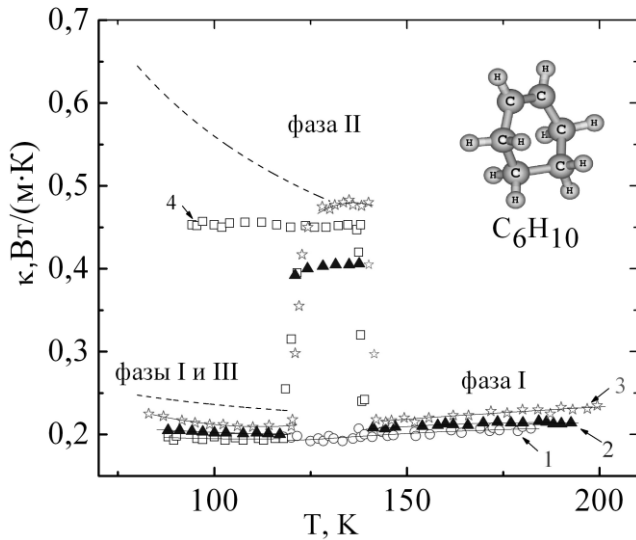


Рис. 6. Ізохорна теплопровідність твердого циклогексену. На рисунку для порівняння пунктиром показана теплопровідність повністю орієнтаційно впорядкованої фази при тиску насиченої пари [2].

при температурі 135 К, а потім повільно (зі швидкістю 0,2 К/хв) охолоджувався до температури 90 К.

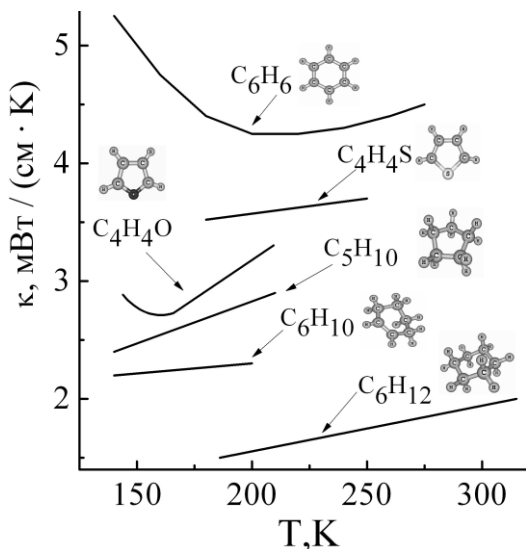


Рис. 7. Температурна залежність ізохорної теплопровідності для «пластичних» фаз циклічних вуглеводнів: тіофену, фурану, циклопентану, циклогексену. Для порівняння на рисунку наведено дані для циклогексану, та бензолу.

спостерігалось помітних особливостей в області, пов'язаній з фазовим переходом I→III.

Зразки №2 – 4 вирощувалися при швидкому охолодженні (8 К/хв) до температури рідкого азоту. При відігріванні теплопровідність монотонно зростає, далі при фазовому переході до фази II відбувається стрибок об'єму на 4%, так що в фазі II вимірювання проводилися фактично при тиску насиченої пари. Абсолютна величина теплопровідності в орієнтаційно впорядкованій фазі II в 2 – 2,5 рази перевищує теплопровідність в фазах I та III, а її значення суттєво залежать від передісторії зразка. Зразок №4 після відігрівання в орієнтаційно впорядковану фазу II протягом 2 – 3 годин відпалювався

Абсолютні значення теплопровідності добре узгоджуються з даними вимірів при тиску насиченої пари, однак температурна залежність теплопровідності в фазі II відрізняється за нахилом кривої, що може бути пов'язано з поганим контактом зразка в цій фазі зі стінками вимірювальної комірки, оскільки при переході в фазу II відбувається досить суттєве зменшення об'єму зразка.

Накопичений експериментальний матеріал дав змогу провести порівняльний аналіз поведінки ізохорної теплопровідності циклічних вуглеводнів в динамічно орієнтаційно розупорядкованих фазах (рис. 7). Видно, що ізохорна теплопровідність всіх досліджених циклічних вуглеводнів (а також у



бензолі вище 220 К) зростає з температурою, однак, величина ефекту помітно варіюється в різних речовинах.

В таблиці 1 наведені деякі дані про досліджені вуглеводні: ентропія плавлення  $\Delta S_m/R$ , коефіцієнт Бриджмена  $g$ , коефіцієнт  $f$ , що характеризує температурне зростання теплопровідності, величина зміни другого моменту ЯМР в інтервалі співіснування пластичної фази. ( $\Delta M_2/Gc^2$ ).

Найбільш показово відмінності зростання теплопровідності з температурою проявляються в ізоструктурних фурані і тіофені: в фурані обидва параметри  $f$  та  $\Delta M_2$  приблизно в п'ять разів вищі.

Таблиця 1.

Ефект зростання теплопровідності з температурою визначається ослабленням розсіювання фонів на обертальних збудженнях молекул та повинен залежати, також, від цілого ряду додаткових факторів: геометрії молекули, параметрів кристалічного потенціалу, величини ТО взаємодії та інше.

Деякі отримані дані про досліджені циклічні вуглеводні.

	$\Delta S_f/R$	$g$	$f \times 10^3$	$\Delta M_2/Gc$
$C_4H_4S$	2,57	6,5	2,3	0,5
$C_4H_4O$	2,44	5,1	13	2,5
$C_5H_{10}$	0,41	4,4	6,7	0,6
$C_6H_6$	4,22	7,5	4,2	0,35
$C_6H_{10}$	2,3	5,5	2,2	0,15
$C_6H_{12}$	1,14	4,0	4,5	0,45

Дослідження тетрагідрофурану  $C_4H_8O$  надає унікальну можливість у чистому вигляді дослідити вплив псевдообертання на теплопровідність. Псевдообертання як молекулярний рух з великою амплітудою може в значній мірі впливати на трансляційно-орієнтаційну взаємодію в молекулярних кристалах, отже і на теплопровідність, оскільки вона визначається, як трансляційним, так і орієнтаційним рухом молекул.

На відміну від циклічних вуглеводнів, які було розглянуто вище, тетрагідрофуран не має фазових переходів і є високовпорядкованим кристалом, про що свідчить висока ентропія плавлення  $\Delta S_f/R = 7,07$ . На рис. 8 наведено експериментально виміряну ізохорну теплопровідність твердого тетрагідрофурану на трьох зразках різної густини ( $V_m=61,5$  (№1), 61,9 (№2), 62,4 (№3)  $cm^3/моль$ ), в температурному інтервалі від 125 К до початку плавлення. Була також досліджена теплопровідність при тиску насиченої пари на зразку, що вирощувався під тиском в декілька атмосфер. На рис. 8 додатково наведені літературні дані (пунктир) теплопровідності твердого та рідкого THF під тиском 110 МПа згідно роботи (R.G. Ross, 1981).

Експериментальні дані, що були отримані в ході експерименту, відрізняються від даних роботи (R.G. Ross, 1981) приблизно на 9%, що дещо вище сумарної систематичної похибки обох експериментів ( $\pm 7\%$ ).

Ізохорна теплопровідність всіх зразків зменшується зі зростанням температури за більш слабким законом, ніж  $\propto 1/T$ . Згідно роботи (R.G. Ross, 1981) співвідношення теплопровідностей твердої та рідкої фаз дорівнює 2,06 при тиску 110 МПа і відповідній цьому тиску температурі плавлення 173 К.

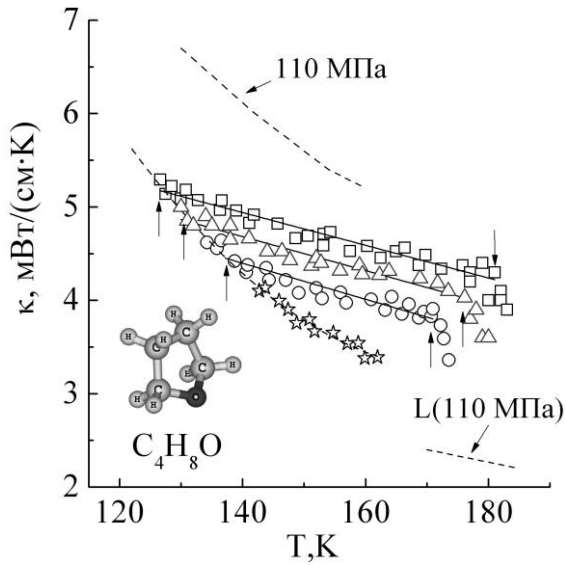


Рис. 8. Ізохорна теплопровідність трьох зразків твердого тетрагідрофану. Зірочки відповідають теплопровідності при тиску насиченої пари. Стрілки вказують на початок виконання умови  $V=\text{const}$ , та початок плавлення. Пунктир відповідає даним при тиску 110 МПа з роботи (R.G. Ross, 1981).

провідності зі зростанням температури, як це має місце в бензолі.

Теплопровідність зменшується при зниженні температури подібно тому, як вона поводить себе в орієнтаційно впорядкованих фазах інших молекулярних кристалів. Однак, повністю виключити певний внесок псевдообертання в відхилення від залежності  $\kappa \propto 1/T$  не видається можливим. Раніше для опису відхилень від закону  $1/T$  була запропонована модель, де тепло переноситься як низькочастотними фононами, так і високочастотними «дифузними» модами. Ця модель з рухомою границею «дифузності»  $\Theta^*$  засновується на більш-менш обґрунтованих фізичних уявленнях і припускає наявність чіткого «кросоверу» між фононними та «дифузними» модами. В той же час в цій моделі дифузні моди «вмикаються» досить різко вище деякої визначеної температури, а фононний внесок в теплопровідність змінюється пропорційно  $T^{-3/2}$ , оскільки частина фононних мод стає дифузними при зменшенні  $\Theta^*$ .

Проаналізуємо, наскільки добре ця модель може описати поведінку теплопровідності твердого ТНФ. На рис. 10 наведені згладжені значення експериментальної теплопровідності для найщільнішого зразка  $V_m = 61,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ , підгінні криві та внески в теплопровідність низькочастотних фононів  $\kappa_{\text{ph}}$  і високочастотних дифузних мод  $\kappa_{\text{dif}}$ . Найкращій збіг з експериментом було отримано при таких підгінних коефіцієнтах:  $C = 7,6 \times 10^{-12} \text{ м/К}$  і  $\alpha = 2,04$ .

Температурні залежності теплопровідності, виміряної при тиску насиченої пари і при тиску 110 МПа, якісно співвідносяться та близькі до залежності  $1/T$ . Різниця між ізобарною та ізохорною теплопровідністю обумовлена впливом теплового розширення.

Коефіцієнт Бриджмена, розрахований з наших експериментальних даних дорівнює  $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T = 7,7 \pm 0,6$  при 160 К. Відсутність інформації про стисливість твердого ТНФ, на жаль, не дозволяє вираховувати коефіцієнт Бриджмена з даних роботи (R.G. Ross, 1981) для подальшого порівняння.

Дані дослідження ізохорної теплопровідності ТНФ надають підстави стверджувати, що псевдообертання, на відміну від загальмованого обертання молекули, як цілого в площині кільця, не призводить до збільшення ізохорної тепло-

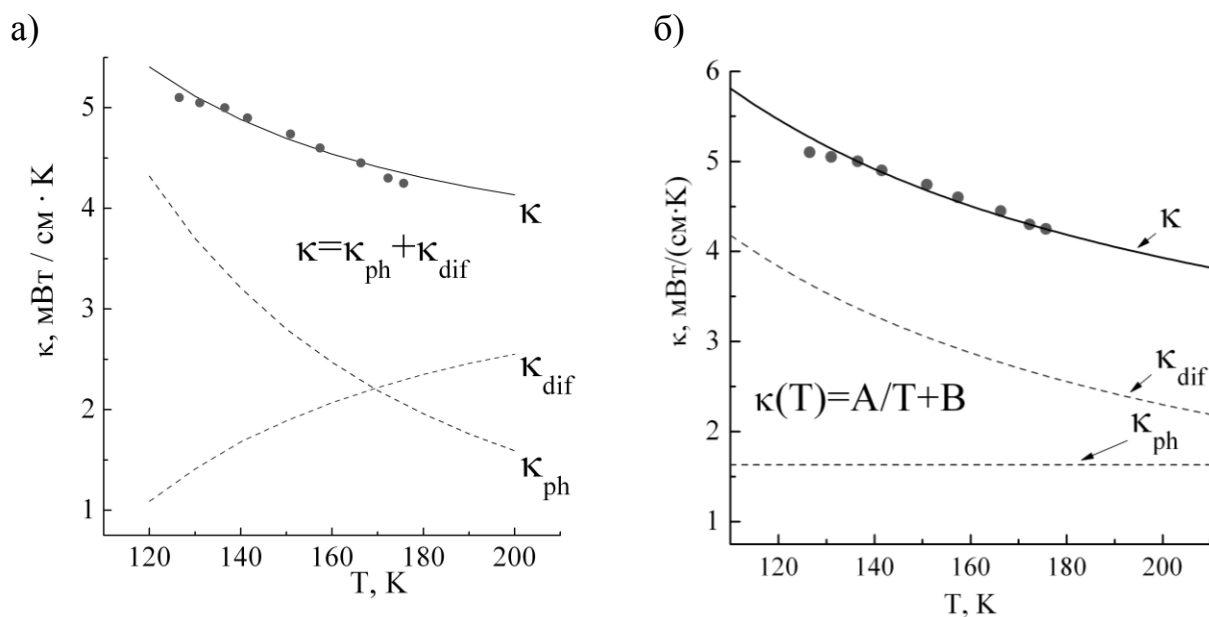


Рис. 9. Підгінна крива до згладжених значень ізохорної теплопровідності ТНФ (зразок №1) та розраховані внески в теплопровідність фононів  $\kappa_{ph}$  і дифузних мод  $\kappa_{dif}$  згідно моделей: а)  $\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_{dif}$ , б)  $\kappa(T) = A/T + B$

З іншого боку, аналіз поведінки теплопровідності ряду молекулярних кристалів показує, що теплопровідність з доброю точністю може бути описана виразом  $\kappa(T) = A/T + B$ , де член  $A/T$  описує трифононні процеси перекиду, а  $B$  – внесок локальних дифузних мод. Припускається, що цей внесок не залежить від температури при  $T \geq \Theta_D$ .

Коефіцієнти  $A$  і  $B$  легко можна знайти за допомогою лінійної екстраполяції теплопровідності в координатах  $\kappa \times T$  від  $T$ . Для тетрагідрофурану  $A = 46$  Вт/м,  $B = 0,16$  Вт/(м·К). Для порівняння – в орієнтаційно впорядкованій фазі II циклогексану вони дорівнюють:  $A = 34$  Вт/м і  $B = 0,22$  Вт/(м·К). Ця модель є напівемпіричною, і не базується на суворих фізичних передумовах, та припускає, що «дифузний» внесок існує у всій області температур. Відповідна підгінна крива наведена на рис. 9 разом з внесками в теплопровідність низькочастотних фононів ( $\kappa_{ph}$ ) та високочастотних дифузних мод ( $\kappa_{dif}$ ).

Обидві розглянуті моделі достатньо добре описують температурну залежність теплопровідності тетрагідрофурану, і віддати перевагу одній із них досить складно.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливе завдання в фізиці низьких температур: встановлені механізми та закономірності переносу тепла в циклічних вуглеводнях з різним характером обертального руху молекул та виявлені особливості поведінки теплопровідності в таких молекулярних кристалах при низьких температурах.

Основними оригінальними результатами дисертаційної роботи є такі:

1. Вперше досліджена ізохорна теплопровідність ряду циклічних вуглеводнів в «пластичних» кристалічних фазах на зразках різної щільності: фурану, тіофену, циклопентану и циклогексену. Показано, що у всіх цих речовинах ізохорна теплопровідність зростає з температурою.
2. В твердому циклогексені вперше була виміряна ізохорна теплопровідність в послідовності як стабільних, так і метастабільних фаз. Показано, що теплопровідність упорядкованої фази в 2 – 2,5 рази вище, ніж розупорядкованої «пластичної» фази циклогексану.
3. Проведено порівняльний аналіз температурних залежностей ізохорної теплопровідності циклічних вуглеводнів в «пластичних» фазах. Показано, що величина росту теплопровідності корелює в межах запропонованої моделі зі зміною другого моменту ЯМР в «пластичних» фазах та, відповідно, зі ступенем розгальмування обертального руху молекул.
4. В межах модифікованої моделі Дебая вперше розраховані внески фононів та «дифузних» мод в теплопровідність фурану та циклопентану. Показано, що в пластичних фазах цих речовин фононний внесок зростає з температурою, а дифузний зменшується за рахунок ослаблення трансляційно–орієнтаційної взаємодії.
5. Вперше досліджена ізохорна теплопровідність твердого тетрагідрофурану (циклічного вуглеводню з псевдообертальним рухом молекул) при температурах вище 120 К, та виявлено її зменшення з температурою за законом слабшим, ніж  $1/T$ . Експериментальні результати були інтерпретовані в межах двох теоретичних моделей: модифікованої моделі Дебая з рухомою границею дифузності та другої напівемпіричної моделі, яка припускає наявність дифузного внеску на всій області температур. Це дозволило встановити, що псевдообертальний рух молекул тетрагідрофурану суттєво не впливає на його теплопровідність.
6. З отриманих експериментальних даних визначено коефіцієнти Бриджмена досліджених сполук, які характеризують залежність теплопровідності від молярного об'єму.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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, №. 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, № 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, № 3. – С.278 – 284.
7. Isochoric thermal conductivity of solid furan / **A.V. Zvonaryova**, V.V.Sagan, V.P.Revyakin // III International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 14 – 18 2012 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 137.
8. Heat transfer of solid furan / **A.V.Zvonaryova**, V.A Konstantinov, V.V. Sagan, V.P. Revyakin // IX Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, September 2 – 8 2012 : book of abstr. – Ukraine, Odessa, 2012. – P.81.
9. Isochoric thermal conductavity of solid cyclopentane / **A.V. Zvonaryova**, V.A Konstantinov, V.P. Revyakin, V.V. Sagan // IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 3 – 7, 2013 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 93.
10. Isochoric thermal conductivity in plastic phases of cyclopentane / **A.V. Zvonaryova**, V.A Konstantinov, V.V.Sagan, V.P. Revyakin // «HEUREKA-2013»: international conference for young scientists in theoretical and experimental physics, May 15 – 17 2013: book of abstracts. – Ukraine, Lviv, 2013. – P. С16.
11. Перенос тепла в пластических фазах I и II циклопентана / **А.В. Звонарёва**, В.А. Константинов, В. В. Саган, В. П. Ревякин // International Conference of Young Scientists and Post-Graduates IEP'2013, May 20 – 23 2013: book of abstr. – Ukraine, Uzhhorod, 2013 – P.244
12. Пластические фазы и перенос тепла в  $C_5H_{10}$  / **А.В. Звонарева** В.А. Константинов, В.В. Саган, В.П. Ревякин // XIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, СПФКС – 14 // 20 – 26 ноября 2013 : тезисы докл. – Россия, Екатеринбург, 2013. – С.242.
13. Heat transfer in “plastic”phases of cyclic hydrocarbons / **A.V. Zvonaryova**, V.A. Konstantinov, V.V. Sagan, V.P. Revyakin // XXI Galina Puchkovska International School – Seminar, Spectroscopy of Molecyles and Crystals, September 22 – 29 2013: book of abstr. – Ukraine, Beregove, Crimea, 2013. – P. 150.
14. Heat transfer in crystals with pseudo-rotation of molecules: tetrahydrofuran / **A.V. Karachevtseva**, V.A. Konstantinov, V.P. Revyakin, V.V. Sagan // V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2 – 6 2014 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 121.



15. Вивчення впливу молекулярного псевдообертання на теплопровідність тетрагідрофурану / **А.В. Карачевцева**, В.А. Константинов, В.В. Саган, В.П. Ревякин // «HEUREKA – 2014»: international conference for young scientists in theoretical and experimental physics, May 15 – 17 2014, book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2014. – P. 115.
16. Влияние «псевдовращения» на поведение изохорной теплопроводности / **А.В. Карачевцева**, В.В. Саган, В.А. Константинов, В.П. Ревякин // XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, СПФКС – 15, 13 – 20 ноября 2014: тезисы докл. – Россия, Екатеринбург, 2014. – С.207.
17. Effect of pseudorotation on isochoric thermal conductivity of hydrocarbons in disordered phases / Sagan V.V., Konstantinov V.A., Revyakin V.P., **Karachevtseva A.V.** // X Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, August 31 – September 7 2014, book of abstr. – Kazakhstan, Almaty, 2014. – P.47.

### АНОТАЦІЯ

**Карачевцева А.В. Изохорна теплопровідність циклічних вуглеводнів. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2015.

Дисертаційну роботу присвячено експериментальному дослідженню механізмів переносу тепла в орієнтаційно розупорядкованих фазах циклічних вуглеводнів: фурану, тіофену, циклопентану, циклогексену. Показано, що ізохорна теплопровідність таких кристалів зростає з температурою, при цьому величина ефекту корелює зі ступенем розгальмування обертального руху молекул і, відповідно, зі зміною величини другого моменту ЯМР. Встановлено, що причиною зростання ізохорної теплопровідності з підвищенням температури є розгальмування одновісного обертання молекул з подальшим розгальмуванням обертання молекули як цілого. Проведено порівняльний аналіз знайдених температурних залежностей та виявлено зв'язок між поведінкою теплопровідності та геометрією молекул вуглеводнів. Знайдено, що у циклогексені ізохорна теплопровідність у розупорядкованій фазі вдвічі менша за теплопровідність упорядкованої фази. Встановлено, що ізохорна теплопровідність твердого тетрагідрофурану в орієнтаційно упорядкованій фазі, для якого характерним є псевдообертальний рух молекул, зменшується з температурою за законом слабшим, ніж  $1/T$ . Така поведінка свідчить про те, що псевдообертання не впливає на поведінку теплопровідності твердого тетрагідрофурану.

**Ключові слова:** ізохорна теплопровідність, молекулярні кристали, циклічні вуглеводні, орієнтаційно розупорядковані фази, фазовий перехід, розсіяння фононів.

## АННОТАЦИЯ

**Карачевцева А.В. Изохорная теплопроводность циклических углеводородов. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.09 – «Физика низких температур». Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2015.

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию механизмов переноса тепла в ориентационно разупорядоченных фазах молекулярных кристаллов: фурана, тиофена, циклопентана, циклогексена – на образцах разной плотности в интервалах температур  $80\text{ К} - T_m$ , где  $T_m$  – температуры начала плавления. Было обнаружено, что теплопроводность возрастает с увеличением температуры. Впервые были проведены исследования теплопроводности изоструктурных молекулярных кристаллов фурана и тиофена, на примере которых можно проследить, как замена атома кислорода на атом серы в цикле влияет на теплопроводность. Обнаружен рост теплопроводности с температурой в ориентационно разупорядоченных фазах для всех образцов. Показано, что наблюдаемый эффект роста теплопроводности выражен наиболее ярко в фуране. Такое поведение объясняется ослаблением рассеяния фононов на флуктуациях ближнего ориентационного порядка из-за наличия в цикле атома кислорода.

Исследована изохорная теплопроводность циклических соединений с неплоской геометрией молекул: циклопентана, и циклогексена – на образцах с различной плотностью. Исследования теплопроводности твердого циклопентана проводились в двух ориентационно разупорядоченных фазах. Изохорные исследования теплопроводности вещества, имеющего две ориентационно разупорядоченные фазы, выполнены впервые. Был обнаружен рост теплопроводности при увеличении температуры. В твердом циклогексене, изохорная теплопроводность была измерена в последовательности как стабильных, так и метастабильных фаз. Было установлено, что теплопроводность упорядоченной фазы в 2 – 2,5 раза превышает теплопроводность разупорядоченной фазы. Проведен сравнительный анализ полученных температурных зависимостей теплопроводности исследованных веществ с ранее изученными бензолом и циклогексаном. Показано, что теплопроводность этих углеводородов в ориентационно разупорядоченных фазах растет с повышением температуры. При этом величина роста теплопроводности варьируется в зависимости от геометрии молекулы. Показано, что экспериментальные результаты могут быть описаны в рамках дебаевской модели теплопроводности в приближении соответствующих времен релаксации с учетом переноса тепла как фононами, так и диффузными модами. Обнаружено, что в пластических фазах этих веществ фононный вклад уменьшается с температурой, а диффузный увеличивается за счет ослабления рассеяния фононов на флуктуациях ближнего ориентационного порядка. В рамках данной модели также хорошо описывается зависимость

теплопроводности от плотности. Показано, что величина эффекта коррелирует со степенью растормаживания вращательного движения молекул, и, соответственно, с изменением величины второго момента ЯМР в ориентационно разупорядоченных фазах. Установлено, что изохорная теплопроводность твердого тетрагидрофурана, для которого характерно наличие псевдовращательного движения молекул, уменьшается с температурой по закону слабее, чем  $1/T$ . Такое поведение свидетельствует о том, что псевдовращение не вносит вклад в теплопроводность твердого тетрагидрофурана. Впервые из полученных экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты Бриджмена, которые характеризуют зависимость теплопроводности от молярного объема. Результаты данного исследования подтверждают вывод о том, что растормаживание одноосного вращения молекул, подобно растормаживанию вращения молекулы как целого, может приводить к росту изохорной теплопроводности при увеличении температуры.

**Ключевые слова:** изохорная теплопроводность, молекулярные кристаллы, циклические углеводороды, ориентационно разупорядоченные фазы, фазовый переход, рассеяние фононов.

### ABSTRACT

**Karachevtseva A.V. Isochoric thermal conductivity of cyclic hydrocarbons. – Manuscript.**

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.09 – Low temperature physics. – B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of NAS of Ukraine, Kharkov, 2015.

The thesis is devoted to the experimental study of mechanisms of the heat transfer in orientationally disordered phases of cyclic hydrocarbons: furan, thiophene, cyclopentane, and cyclohexene. It is shown that the isochoric thermal conductivity of such crystals increases with temperature, and the magnitude of the effect correlates with the degree of the disinhibition of rotational motion of molecules as well as changing of the value of the second NMR momentum. It has been established that the reason for the increase of isochoric thermal conductivity with the growing temperature is the disinhibition of uniaxial rotation of the molecules with further disinhibition of rotation of the molecule as a whole. A comparative analysis of the temperature dependences has revealed the connection between the behavior of the thermal conductivity and the geometry of the molecules of hydrocarbons. It has been shown that the isochoric thermal conductivity of cyclohexene in the disordered phase is a half of the thermal conductivity in the ordered phase. It has been found that the isochoric thermal conductivity of solid tetrahydrofuran which is characterized by the pseudorotational motion of molecules decreases with temperature by the law weaker than  $1/T$ . This behavior indicates that the pseudorotation does not affect the behavior of thermal conductivity of solid tetrahydrofuran.

**Key words:** isochoric thermal conductivity, molecular crystals, cyclic hydrocarbons, orientationally disordered phases, phase transition, phonons scattering.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. 254-15.  
Підписано до друку 17.08.15. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.  
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30  
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру  
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

---

**СТИЛЬ**®  
**ИЗДАТ**  
ТИПОГРАФІЯ  
[www.stil-izdat.com](http://www.stil-izdat.com)