

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

ВДОВИЧЕНКО Георгій Олександрович



УДК 536.24; 536.48

**НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ МОЛЕКУЛЯРНИХ
КРИСТАЛІВ СФОРМОВАНИХ З ПРОСТИХ ЦИКЛІЧНИХ ТА
ГЛОБУЛЯРНИХ МОЛЕКУЛ В СТАНАХ ОРІЄНТАЦІЙНОГО БЕЗЛАДУ**

01.04.09 – фізика низьких температур

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.

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

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

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, **Ямпольський Валерій Олександрович**, Інститут радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова НАН України, завідувач відділу теоретичної фізики;

кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Хаджай Георгій Ярославович**, Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна МОН України, провідний науковий співробітник кафедри фізики низьких температур.

Захист відбудеться «11» жовтня 2016 року о 15⁰⁰ 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, проспект Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, проспект Науки, 47.

Автореферат розісланий «9» вересня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02



М. М. Богдан

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Завдяки відносній простоті структури, молекулярні кристали є зручними об'єктами для експериментальної перевірки теплофізичних моделей і нових підходів, необхідних для створення функціональних матеріалів із заданою теплопровідністю. У молекулярних кристалах зв'язок між молекулами здійснюється слабкими силами Ван-дер-Ваальса. Серед великого різноманіття молекулярних кристалічних речовин є група речовин, яку називають склоподібними кристалами, що має ряд унікальних низькотемпературних властивостей, типових для аморфних речовин. Склоподібні молекулярні кристали або орієнтаційні стекла утворюються при швидкому охолодженні кристалів із динамічним орієнтаційним безладом і мають кінцеву залишкову ентропію, обумовлену замороженим орієнтаційним безладом молекул. Склоподібні молекулярні кристали відносяться до групи частково упорядкованих кристалічних фаз, які називаються мезофазами. В даний час мезофази, орієнтаційні стекла та інші кристали з безладом викликають підвищений науковий і практичний інтерес.

Попередні дослідження низькотемпературної залежності теплопровідності молекулярних орієнтаційних стекел показали, що розсіювання фононів на орієнтаційних дефектах є домінуючим фактором в теплопровідності, яка є характерною для твердих аморфних речовин.

Дослідження властивостей анізотропних орієнтаційно розупорядкованих систем при низьких температурах може дати інформацію про трансляційно-орієнтаційну взаємодію молекул і може сприяти теоретичному опису процесів переносу тепла у кристалах з безладом.

Унікальними об'єктами для досліджень подібних явищ є речовини, які складаються з молекул з пласкою геометрією і не містять водневих зв'язків, наприклад, тіофен і циклогексен. Нижче температури плавлення молекули цих речовин впорядковуються об'ємними шарами і мають лише одну обертальну ступінь свободи, внаслідок чого утворюються різні анізотропні розупорядковані стани.

Ще однією цікавою для дослідження системою є ряд глобулярних молекул (J. Timmermans, 1951) зі сферичною формою – галогенометанів $CBr_{4-n}Cl_n$ ($n = 0, 1, 2$). Ряд цих галогенометанів дозволяє досліджувати ефекти орієнтаційного розупорядкування по розташуванню атома Br, який заміщає атом Cl в молекулі.

Таким чином, **актуальність** теми дисертаційної роботи визначається важливістю вищезгаданих невирішених проблем, які пов'язані з низькотемпературним переносом тепла в частково розупорядкованих системах з обертальними та конформаційними ступенями свободи, а саме: в анізотропних орієнтаційних стеклах та молекулярних кристалах з набором поліморфних метастабільних та стабільних станів.

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

Дисертаційна робота виконана у відділі теплових властивостей молекулярних кристалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України. Дослідження, що склали зміст даної роботи, виконувались відповідно до відомчих тематичних програм НАН України в межах тематичного плану ФТІНТ ім. Б. І. Веркіна НАН України: «Молекулярні тверді тіла та наноструктури при низьких температурах» (номер державної реєстрації 0107U000941, термін виконання 2007–2011 рр.), «Елементарні збудження та фазові стани простих молекулярних твердих тіл і наноструктур» (номер державної реєстрації 0112U002639, термін виконання 2012–2016 рр.), а також в рамках комплексного наукового проекту “Квантові явища в наносистемах та наноматеріалах при низьких температурах” в межах програми наукових проектів загального конкурсу НАН України и Російського фонду фундаментальних досліджень «Метастабільні стани простих конденсованих систем» (номер державної реєстрації 0112U003554, термін виконання 2012–2013 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи є експериментальне встановлення особливостей теплопровідності при низьких температурах кристалів простих циклічних молекул в станах конформаційного та орієнтаційного безладу та виявлення впливу на теплопровідність структурного безладу у розташуванні домішкових атомів в кристалах з глобулярними молекулами.

Для досягнення поставленої в роботі мети необхідно було вирішити такі **задачі**:

- експериментально дослідити низькотемпературну теплопровідність циклогексену в нерівноважних орієнтаційно неупорядкованих станах та повністю орієнтаційно впорядкованій фазі кристалу в залежності від температури;
- дослідити теплопровідність склоподібного кристалу тіофену в метастабільній та стабільній послідовностях поліморфних фаз в залежності від температури;
- дослідити температурну залежність теплопровідності кристалів галогенометанів в залежності від безладу по розташуванню заміщених атомів хлору атомами бромів;
- експериментально встановити теплопровідність склоподібного кристалу галогеноетану (фреону) R-113 в залежності від температури.

Об'єктом дослідження є низькотемпературна теплопровідність молекулярних кристалів з безладом та процеси розсіювання носіїв тепла в склоподібних кристалах.

Предметом дослідження є вплив особливостей структури, конформаційних ступенів свободи і орієнтаційного безладу на температурну залежність теплопровідності анізотропного молекулярного кристалу при рівноважній пружності пари.

Методи дослідження. Основним експериментальним методом досліджень є метод плоского стаціонарного теплового потоку для вимірювання коефіцієнта теплопровідності молекулярних твердих тіл при низьких температурах, оскільки цей метод є дуже чутливим до прояву особливостей аномалій теплопровідності у молекулярних кристалах в станах з конформаційним та орієнтаційним безладом. Аналіз експериментальних даних щодо теплопровідності молекулярних кристалів в орієнтаційно розупорядкованих станах проводився за методикою, заснованою на моделях Дебая-Пайерлса та мінімальної теплопровідності.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше експериментально встановлено температурну залежність теплопровідності молекулярних кристалів сформованих з простих циклічних молекул тіофену та циклогексану в твердих станах з орієнтаційним безладом та показано, що у стані анізотропного орієнтаційного скла їх теплопровідність визначається процесами фонон-фононної взаємодії та розсіювання фононів на дислокаціях.
2. Вперше виявлено, що теплопровідність анізотропного кристалу тіофену в ряду поліморфних розупорядкованих станів з динамічним орієнтаційним безладом не залежить від температури, що свідчить про сильне розсіювання фононів обертальними збудженнями.
3. Вперше виявлено широкий мінімум на температурній залежності теплопровідності фреону R-113 в стані ізотропного орієнтаційного скла з конформаційним безладом. Показано, що ця аномальна поведінка теплопровідності описується у рамках моделі м'яких потенціалів з урахуванням механізму резонансного розсіювання фононів гармонічними осциляторами пов'язаними зі ступенями свободи молекули фреону.
4. Вперше отримано температурну залежність теплопровідності ряду молекулярних кристалів хлоробромометанів та виявлено, що безлад у розташуванні атомів бром, які замінили атоми хлору, призводить до значного зниження фононної теплопровідності. Показано, що такий домішковий ефект визначається релеєвським розсіюванням фононів на орієнтаційних дефектах та дефектах маси.
5. Проаналізовано поведінку низькотемпературної теплопровідності широкого класу молекулярних полікристалів, для яких вона близька до квадратичної температурної залежності, та вперше показано, що величини коефіцієнтів теплопровідності цих кристалів лежать в межах, характерних для аморфних речовин, де головним механізмом розсіювання фононів є розсіювання на дворівневих тунельних станах.

Практичне значення отриманих результатів. полягає у тому, що отримані особливості низькотемпературної теплопровідності з орієнтаційним безладом, можуть бути використані при розробці теорії, яка б зв'язала структуру речовини з її властивостями, а також для прогнозування теплових

властивостей функціональних матеріалів. Інформація про механізми теплопереносу у частково розупорядкованих системах є корисною при розробці стабільних нових форм фармацевтичних матеріалів, а також елементів чи речовин, які використовуються в термоелектричних системах. Дана робота містить дослідження фізичних властивостей молекулярних твердих мезофаз, які можуть бути застосовані як акумулятори холоду, бо мають більш низьку енергію хімічної реакції в порівнянні з кристалічними фазами, але є більш стабільними і відповідно довше зберігають свої фізичні і хімічні властивості, ніж аморфні тверді тіла. Крім цього, інформація про теплопереніс в склоподібних кристалах може бути використана для створення матеріалів із надзвичайно високою електропровідністю і низькою теплопровідністю. Таким чином, отримані дані та виявлені закономірності можуть бути корисні в енергетичній, хімічній і фармацевтичній промисловості, а також в геологічних, астрофізичних дослідженнях і космічній техніці.

Особистий внесок здобувача. Всі результати досліджень, які виконані у співавторстві, отримані та узагальнені в дисертаційній роботі при безпосередній участі автора. Дисертант приймав 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 оприлюдненні їх на семінарах та конференціях. Здобувачем особисто були отримані всі експериментальні залежності коефіцієнтів теплопровідності циклогексену, тіофену, трет-бутилового спирту, фреону R-113 та галогенометанів: CCl_4 , CBrCl_3 та CBr_2Cl_2 . Дисертантом самостійно виконано обробку й аналіз основних експериментальних даних в рамках моделей Дебая-Пайерлса та мінімальної теплопровідності. Автором особисто виявлено, що безлад у розташуванні атомів бромю, які замістили атоми хлору, призводить до значного підсилення релеєвського розсіювання фононів на орієнтаційних дефектах та дефектах маси. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи було представлено на таких вітчизняних та міжнародних наукових конференціях:

- 9th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2012, Odessa, Ukraine, September 2–8, 2012);
- XXXVI Сoвeщaниe пo физикe низких температур (HT-36, Санкт-Петербург, Россия, Июль 2–6, 2012);
- 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (7th IDMRCs, Barcelona, Spain, July 21–27, 2013);
- The International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS-2013, Matsue, Japan, August 1–8, 2013);
- XXI Galina Puchkovska International School-Seminar, Spectroscopy of Molecules and Crystals (XXIst ISSSMC, Beregove, Crimea, Ukraine, September 22–29, 2013);

- IV International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYP LTP 2013, Kharkiv, Ukraine, June 3–7, 2013);
- V International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYP LTP 2014, Kharkiv, Ukraine, June 2–6, 2014);
- 10th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2014, Almaty, Kazakhstan, August 3–September 7, 2014);

Публікації. Результати, що представлені у дисертації, опубліковано в 15 наукових працях, з них 7 – статті у провідних вітчизняних і зарубіжних фахових журналах [1-7], і 8 – тези доповідей на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях [8-15].

Структура дисертації. Робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел. Обсяг дисертації становить 147 сторінок, вона містить 33 рисунка, 11 таблиць, список використаних джерел з 149 найменувань займає 9 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** наведена коротка характеристика області досліджень, розкрита суть і стан наукової проблеми, обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету й задачі досліджень та методи їх досягнення, сформульовано основні результати роботи, їхня наукова новизна і практичне значення, наведено дані про особистий внесок дисертанта, подані відомості про публікації здобувача, апробацію роботи і описано структуру дисертації.

Перший розділ «Теплопровідність молекулярних тіл (огляд)» присвячений огляду літератури з експериментального та теоретичного дослідження теплових властивостей атомарних кристалів, молекулярних кристалів та орієнтаційних стекел. Розділ складається з чотирьох підрозділів.

У **підрозділі 1.1** наведений короткий огляд теоретичних основ теплопровідності атомарних кристалів, зокрема, часо-релаксаційної моделі Дебая.

У **підрозділі 1.2** коротко наданий огляд теплових властивостей молекулярних кристалів, зокрема відхилення від закону Ейкена в області температур порядку та вище за температуру Дебая, та викладені основні положення теорії мінімальної теплопровідності.

Підрозділ 1.3 присвячений тепловим властивостям ізотропних молекулярних орієнтаційно розупорядкованих кристалів з різними типами зв'язків, та геометрією молекул, як фреон R-112, циклогексанол, цианоциклогексан, протонований та дейтерований етиловий спирт.

Підрозділ 1.4 складається з п'яти частин. В першій підчастині описана структура та теплоємність орієнтаційно розупорядкованих кристалів галогенометанів CBr_nCl_{4-n} ($n=0,1,2$).

У *підрозділі 1.4.2* четвертого підрозділу розглянуті структурні особливості орієнтаційного безладу в твердих фреонах R-112 та R-113, виникаючому завдяки конформаційним ступіням волі молекул.

У *підрозділі 1.4.3* описано огляд літературних даних різних станів твердого циклогексену.

У *підрозділі 1.4.4* розглянуті стабільна та метастабільна послідовності фаз твердого тіофену при низьких температурах з боку структури та теплоємності.

У *підрозділі 1.4.5* описана структура та наведені дані з теплоємності трет-бутилового спирту.

Наприкінці розділу формулюються висновки і мотивація дисертаційної роботи.

У *другому розділі* «Техніка та методика низькотемпературного експерименту» описана експериментальна методика дослідження теплопровідності при низьких температурах, яка використовувалась в даній роботі. Цей розділ складається з двох підрозділів.

Підрозділ 2.1 присвячений опису експериментального обладнання, яке використовувалось для приготування та вимірювання ізобарної теплопровідності орієнтаційно розупорядкованих кристалів при низьких температурах. Основними технічними проблемами були якісний контроль швидкості охолодження та контроль часу відпалювання зразків. Для вирішення цих питань використовувалась система комп'ютерного керування, яка дозволяє контролювати термодинамічну історію зразків, та відслідковувати твердотільні перетворення в широкому інтервалі температур від 2 К до 200 К. Похибка експерименту складала 5% та була пов'язана з точністю виготовлення вимірювальної комірки, похибкою термометрів та тепловим контактним опором.

У *підрозділі 2.2* описані методики приготування зразків галогенометанів $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=0,1,2$), фреону R-113, циклогексену у повністю впорядкованому стані, стані пластичного кристалу, орієнтаційного скла, та змішаному стані зі статичним та динамічним орієнтаційним безладом, приготування тіофену в метастабільній та стабільній послідовності фаз, а також виготовлення зразка твердого трет-бутилового спирту.

Всі зразки були приготовані шляхом заповнювання вимірювального контейнера речовиною в рідкому стані при нормальних умовах. В процесі заповнення, контейнер обдувався потоком газу ^4He для усунення контакту з вологою, що містить атмосферне повітря; газ, який залишався в контейнері після його герметизації, поліпшував тепловий контакт між зразком і контейнером. Заповнений рідким зразком контейнер, герметично закривався кришкою з нагрівачем, що створює градієнт температури під час вимірювання теплопровідності. Після монтажу кришки контейнеру, задля повільного охолодження, вимірювальну частину було зібрано (встановлено тепловий

екран і вакуумну ізоляцію), відкачано вакуумний кожух та поміщено в кріостат з рідким гелієм. Для швидкого охолодження зразку зі швидкістю порядку 10 К/хв, вакуумний кожух перед поміщенням в кріостат заповнювали теплообмінним газом азотом. Вимірювання теплопровідності проводилося після відкачки вакуумного кожуху до робочого вакууму (не гірше, ніж 10^{-5} мм. рт. ст.).

Для дослідження температурної залежності теплопровідності галогенометанів CCl_4 та CCl_3Br , використовувались зразки, вироблені компанією Acros Organics які мали чистоту вище 99%. Зразок CCl_2Br_2 було виготовлено компанією Sigma-Aldrich та її чистота становила 98%. Під час експерименту вимірювалась теплопровідність послідовності твердих розупорядкованих фаз в інтервалі від 2 К до 150 К. Зразок охолоджували зі швидкістю 1 К/хв до азотної температури з метою отримання моноклінної фази орієнтаційного скла, і далі проводили вимірювання теплопровідності при зниженні температури до найнижчих температур експерименту.

Для проведення вимірювань температурної залежності теплопровідності фреону R-113 також використовувалося речовина фірми Sigma-Aldrich, з чистотою більше ніж 99,7%.

Було проведено декілька серій експериментів з вимірювання теплопровідності ізотропного орієнтаційного скла фреону R-113 в температурному інтервалі від 2 К до 125 К. Різні зразки були приготовлені при різних швидкостях охолодження, зокрема, був застосований метод швидкого охолодження зразка зі швидкістю 10 К/хв. Однак, отримані залежності коефіцієнта теплопровідності не показали особливих відмінностей для різних зразків.

Експерименти з вимірювання температурної залежності теплопровідності твердого циклогексену в різних твердих станах вимагали ретельного контролю умов охолодження і нагрівання зразка. В ході вимірювань застосовувався циклогексен вироблений фірмою Sigma-Aldrich, його чистота була не гірше 99,0%. Для отримання фази IIIg змішаного стану вимірювальну комірку, завантажену зразком, поміщали в кріостат і охолоджували до температури 70 К зі швидкістю 7,8 К/хв. Потім проводились вимірювання теплопровідності в інтервалі температур 2-70 К спочатку при охолодженні, а потім і при нагріванні зразка. Далі, з метою отримання фази II , зразок відпалювали при температурі 135 К. При відігріванні з фази IIIg спостерігалось деяке виділення тепла, що може свідчити про перехід зі стану IIIg в фазу II . Після отримання фази II було проведено вимірювання її теплопровідності в інтервалі температур 2-110 К. Для отримання стану орієнтаційного скла Ig спочатку зразок був розплавлений в стан переохолодженої рідини шляхом нагрівання до 220 К, а потім рідкий зразок був охолоджений з високою швидкістю 15,5 К/хв до температури 60 К,

після чого були проведені вимірювання теплопровідності в інтервалі температур від 2 К і вище, як при нагріванні, так і при охолодженні зразка.

Також було проведено експеримент з вимірювання температурної залежності теплопровідності кристалу з повним орієнтаційним порядком трет-бутилового спирту в області температур від 2 К до 170 К. Для експерименту використовувалась речовина виготовлена фірмою Sigma-Aldrich, яка мала чистоту не гірше 99,0%.

У третьому розділі «Низькотемпературна теплопровідність склоподібних молекулярних кристалів» наведені експериментальні дані про залежності теплопровідності від температури для ізотропного орієнтаційного скла фреону R-113 в області температур 2–125 К, залежності теплопровідності твердих анізотропних кристалів циклогексену з різними видами орієнтаційного безладу, а також анізотропних неспіврозмірних станів та орієнтаційно розупорядкованих фаз твердого тіофену.

Розділ складається з трьох підрозділів.

В **підрозділі 3.1** наведено експериментальні дані про залежності коефіцієнту теплопровідності фреону R-113 та літературні дані про теплопровідність фреону R-112 в інтервалі температур від 2 до 125 К при насиченій пружності пару (дивись рис. 1).

Залежності теплопровідності ізотропних орієнтаційних стекол обох фреонів мають особливості, характерні як для кристалів, так і для аморфних твердих тіл. Починаючи з 2 К величина коефіцієнту теплопровідності збільшується з ростом температури, поки не сягає максимуму при температурі 4 К. Максимум на температурній залежності теплопровідності є рисою, притаманною кристалічним твердим тілам, і виникає у наслідок зростання кількості коливальних збуджень з ростом температури. При подальшому нагріванні зразку температурна залежність теплопровідності виходить на плато. Ця особливість є відмінною рисою температурної залежності теплопровідності аморфних твердих тіл, що виникає в наслідок підсилення резистивного розсіювання акустичних фонів на ангармонізмах. При подальшому зростанні температури аморфоподібна поведінка знов змінюється на кристалічну: температурна залежність теплопровідності виходить з плато, та зменшується за залежністю, обернено пропорційною температурі. Зменшення величини коефіцієнту теплопровідності зі зростанням температури в кристалічних тілах обумовлено термічною активацією трьохфононних процесів розсіювання.

В області низьких температур і температур, на яких простягається плато теплопровідності, залежність теплопровідності від температури можна описати,

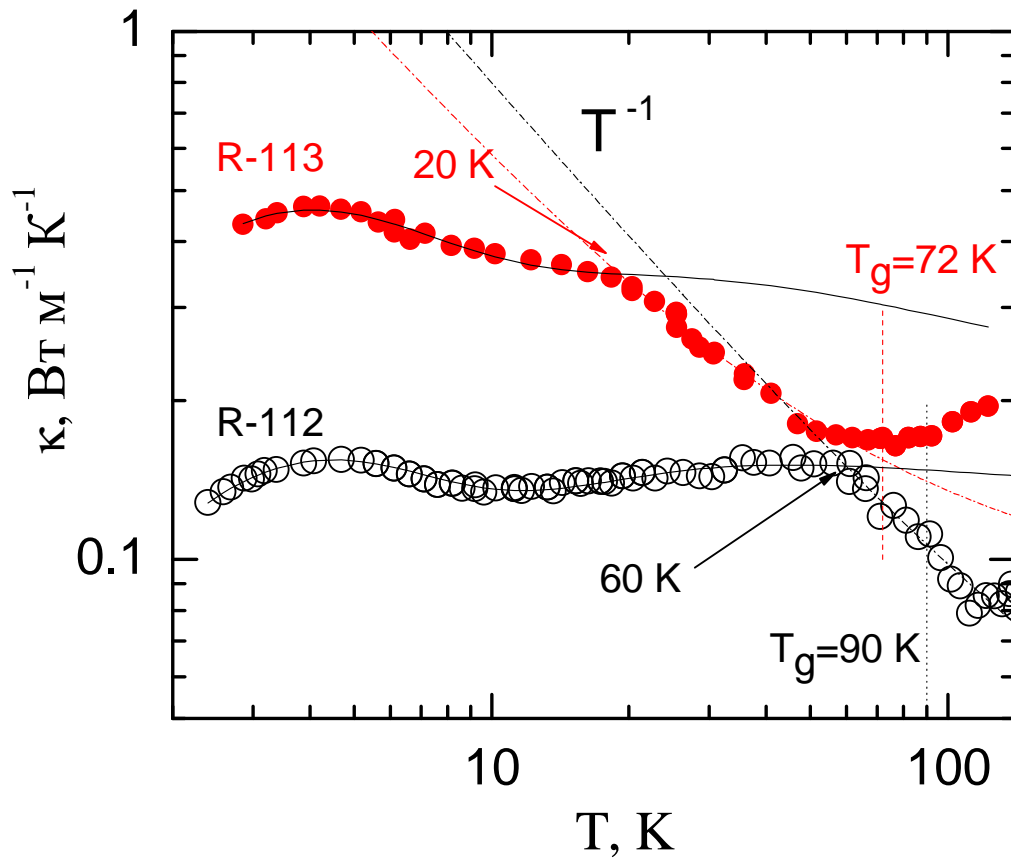


Рис. 1. Графік низькотемпературних залежностей теплопровідності фреонів R-113 (червоні кола) дослідженого в цій роботі і фреону R-112, літературні дані (порожні чорні кола). Чорними суцільними лініями позначені розрахунки відповідно до моделі м'яких потенціалів (ММП). Штрихпунктирні лінії - апроксимація відповідно до виразу $\kappa(T) = A/T + B$, червоним кольором – для R-113, чорним – для R-112. Вертикальними пунктирними лініями позначені температури склування.

користуючись моделлю м'яких потенціалів з урахуванням додаткового механізму розсіювання акустичних фононів гармонічними осциляторами:

$$\tau_{osc}^{-1} = \frac{Y\omega^2 T^2}{\left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right]^2 + \gamma \left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right]^4},$$

де ω_0 – частота гармонічного осцилятора, γ – коефіцієнт Грюнаїзена, Y – параметр підгонки.

В області температур порядку та вище за температуру Дебая, температурні залежності можна описати виразом $\kappa(T) = A/T + B$, в якому перша складова суми відноситься до фононного переносу тепла, а складова B відповідає додатковому механізму переносу тепла (транспорт за рахунок дифузонів і термічно активованих стрибків локалізованих фононів) і її можна описати мінімальною теплопровідністю, використовуючи модель Кахіла-Поля.

У *підрозділі 3.2* приведені експериментальні дані з температурних залежностей теплопровідності твердого циклогексену в анізотропних орієнтаційно розупорядкованих станах I-Ig, змішаних станах III-IIIg та впорядкованого кристалу II. Всі залежності теплопровідності від температури мають характер типовий для повністю впорядкованих кристалів, дивись рис. 2.

Величина коефіцієнту теплопровідності в максимумі напряму залежить від ступеню орієнтаційного порядку: чим більший впорядкований кристал, тим більша величина коефіцієнту теплопровідності. Показано, що для описання залежностей теплопровідності від температури усіх досліджених станів твердого циклогексену можна використовувати один підхід.

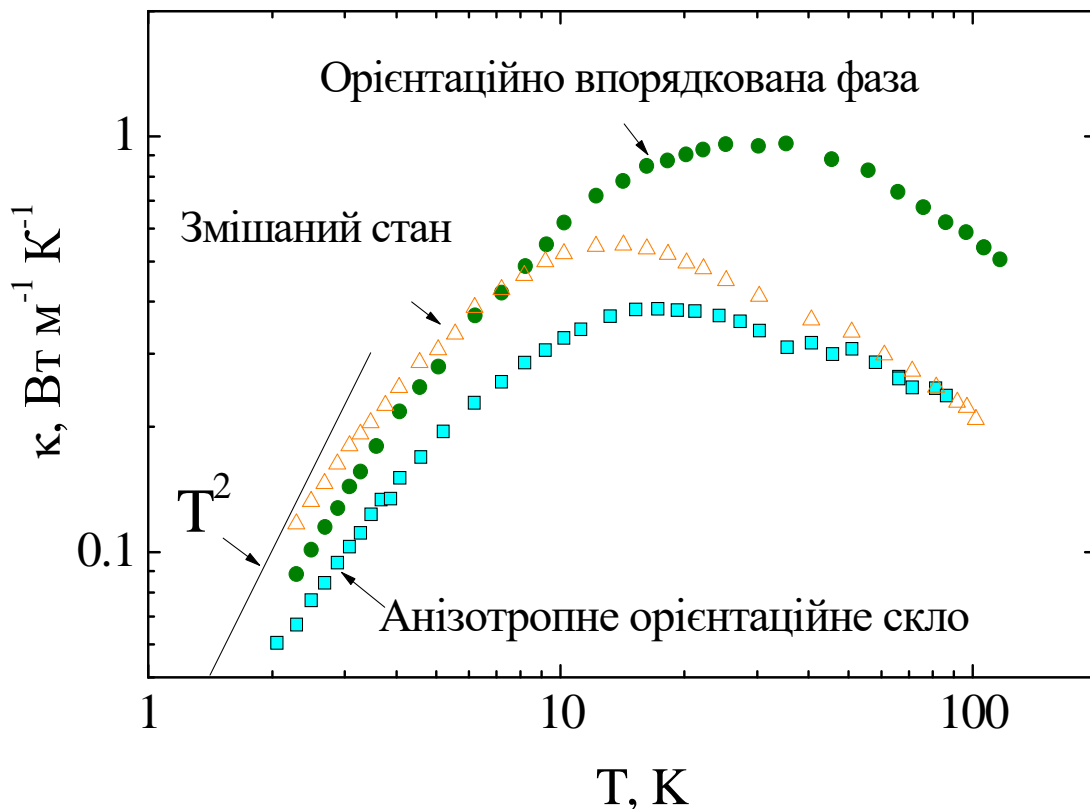


Рис. 2. Експериментальні дані температурних залежностей теплопровідності твердого циклогексену в різних станах. Суцільна лінія відображає залежність $\kappa(T) \propto T^2$.

Цей підхід заснований на розділенні теплопровідності на дві складові, перша – фононна і друга – дифузна. Для визначення дифузної складової лінійна ділянка теплопровідності апроксимується згідно виразу $\kappa(T)=A/T+B$. Величина дифузного внеску співвідноситься зі складовою B згідно моделі мінімальної теплопровідності. Далі проводився розрахунок дифузного вкладу при низьких температурах згідно моделі Кахіла-Поля, а фононна складова отримується як різниця між експериментальними даними і отриманим дифузним вкладом. Фононна складова описується згідно часу-релаксійної моделі Дебая-Пайерлса з урахуванням процесів розсіювання на точкових дефектах, дислокаціях та трьохфононних процесів розсіювання.

В *підрозділі 3.3* наведені дані про залежності теплопровідності від температури для анізотропного орієнтаційного скла та орієнтаційно неспіврозмірного кристалу тіофену в області температур 2–170 К (рис. 3). Температурна залежність теплопровідності для двох послідовностей фаз має форму, характерну для впорядкованих кристалів. Загальний теплоопір зразка може бути описаний через суму теплоопорів.

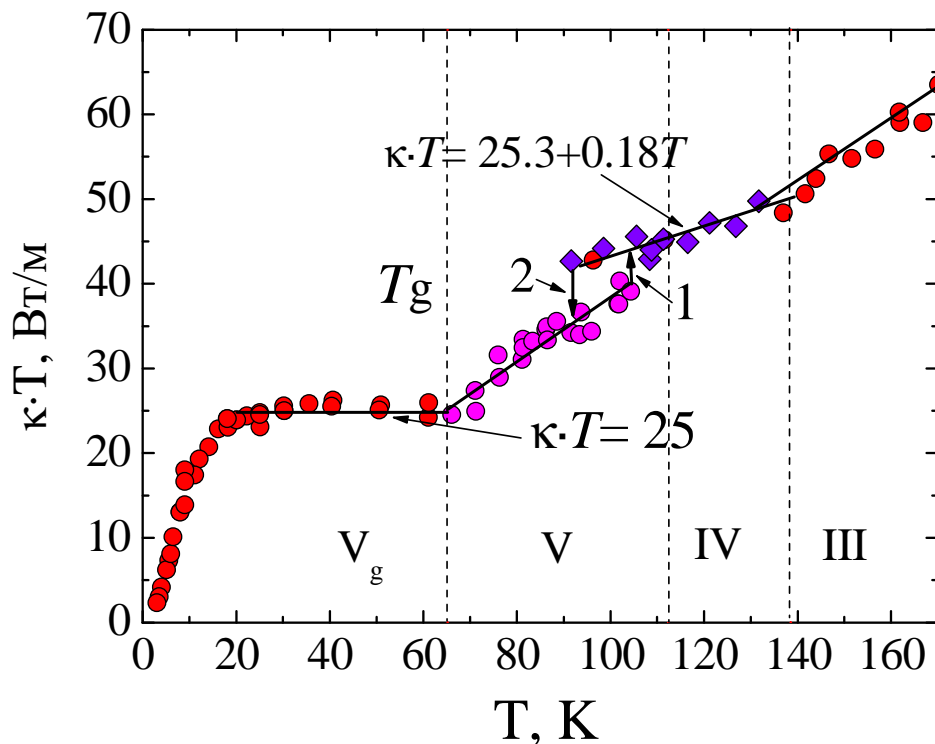


Рис. 3. Теплопровідність тіофену в послідовності стабільних фаз в координатах $\kappa \cdot T$ в залежності від температури. Вертикальні пунктирні лінії відповідають температурам фазових переходів, T_g - температура склування. Суцільні прямі лінії – залежність $\kappa(T) \cdot T = A + B \cdot T$. Стрілками 1 і 2 вказані стрибки теплопровідності при нагріванні і при охолодженні зразка, відповідно.

При температурах нижче максимуму теплопровідності у випадку орієнтаційного скла домінуючим механізмом розсіювання фононів є розсіювання на дислокаціях (κ_{dis}), у випадку орієнтаційно неспіврозмірного стану – розсіювання на границях кристалітів (κ_b), а в обох зразках при температурах вище максимуму теплопровідності домінуючим механізмом теплоопору є трьохфононні процеси (κ_{ph}).

Таким чином, температурна залежність теплопровідності може бути описана наступним виразом:

$$\kappa^{-1}(T) = \kappa_b^{-1}(T) + \kappa_{\text{dis}}^{-1}(T) + \kappa_{\text{ph}}^{-1}(T).$$

При дослідженні теплопровідності послідовності стабільних фаз тіофену виявлено ефект впливу орієнтаційного руху молекул на температурну залежність коефіцієнту теплопровідності. В фазах, де молекули здійснюють переорієнтації між еквівалентними положеннями (фаза III), або здійснюють ширококутні лібрації навколо вісі, перпендикулярній молекулярній площині (фаза V), величина коефіцієнту теплопровідності не залежить від температури. В фазах, де орієнтаційний рух заморожено (орієнтаційне скло Vg), або в орієнтаційно неспіврозмірній фазі IV, теплопровідність має залежність від температури, див. рис. 3.

В **четвертому розділі** «Особливості та закономірності температурної залежності теплопровідності орієнтаційно упорядкованих молекулярних кристалів» наведені експериментальні дані про температурні залежності теплопровідності хлоробромометанів $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$, (де $n = 0,1,2$), а також виявлена універсальна поведінка температурної залежності коефіцієнту теплопровідності в області низьких температур для всіх досліджених речовин, і знайдена залежність величини дифузного вкладу від кількості молекул в елементарній комірці. Розділ складається з трьох підрозділів.

В **підрозділі 4.1** наведені експериментальні дані про залежності теплопровідності хлоробромометанів $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$, (де $n = 0,1,2$), що дозволяють виявити вплив безладу по розташуванню атома Br, що заміщує атом Cl (див. рис. 4).

Отримані експериментальні дані показують, що в області температур нижче 20 K, де основним механізмом переносу тепла є фонони з великою довжиною вільного пробігу, величина коефіцієнта теплопровідності обернено пропорційна кількості заміщуючих атомів Br в молекулі. Величина цього ефекту більша, ніж суто масовий ефект, таким чином, наявність орієнтаційних дефектів та зміщення центру маси молекули є додатковими факторами підсилення розсіювання акустичних фононів при низьких температурах.

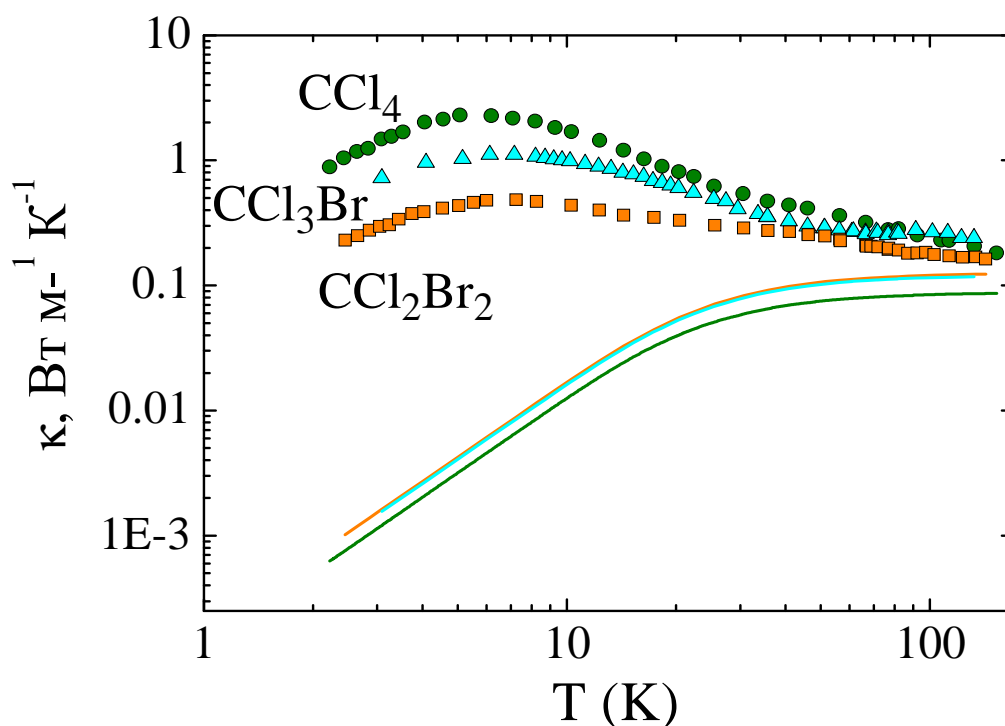


Рис. 4. Експериментальні дані температурної залежності теплопровідності CCl_4 , CCl_3Br , CCl_2Br_2 (символи), і криві $\kappa_{\min}(T)$, розраховані відповідно до моделі Кахіла-Поля. Колір кривих відповідає кольору символів.

Завдяки апроксимації високотемпературної області залежності теплопровідності та відокремленню дифузного вкладу шляхом лінійної апроксимації експериментальних даних було знайдено ефект підсилення дифузного вкладу зі збільшенням безладу заміщення атомів Br в молекулі.

В **підрозділі 4.2** наведені дані про низькотемпературну теплопровідність всіх досліджених в цій роботі речовин, а також літературні дані про залежності теплопровідності від температури твердих метану, дейтерометану та фреону R-112.

Всі наведені залежності теплопровідності від температури, строго кажучи, слідуєть закону $\kappa(T)=T^2$ та за величиною коефіцієнту теплопровідності збігаються з аморфними тілами та входять в зону, передбачену моделлю дворівневих систем (ДРС), див. рис. 5.

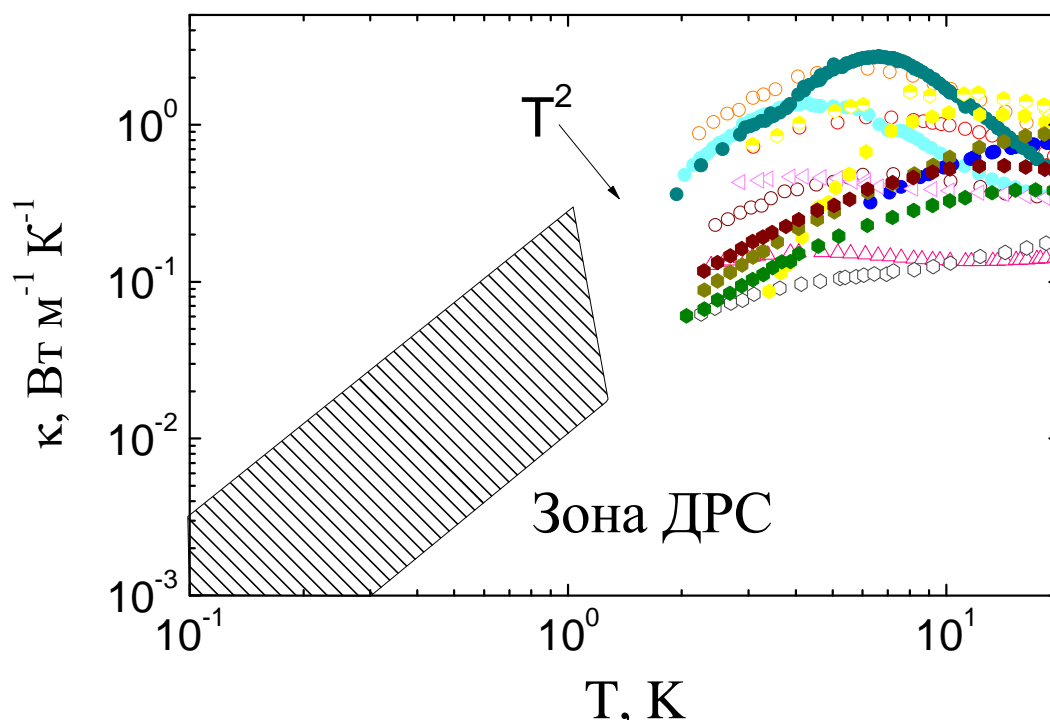


Рис. 5. Температурні залежності теплопровідності орієнтаційних стекел фреонів R-112, R-113, циклогексанолу, полікристалів метану і дейтерометану, CBr_nCl_{4-n} ($n=0,1,2$), циклогексену в стані орієнтаційного скла, змішаного стану і упорядкованого кристалу і тіофену в послідовності стабільних фаз.

В рамках моделі ДРС квадратична залежність коефіцієнту теплопровідності від температури обумовлена присутністю тунельних станів, які в чистих молекулярних кристалах можуть з'являтися на межах гвинтових дислокацій.

В *підрозділі 4.3* приведені експериментальні дані про температурну залежність теплопровідності кристалу з повним орієнтаційним порядком трет-бутилового спирту, а також зроблено виділення дифузної складової теплопровідності.

Шляхом аналізу великої добірки оброблених експериментальних даних, з яких було отримано дифузну складову теплопровідності, було знайдено залежність між кількістю молекул в елементарній комірці та величиною дифузного внеску, див. рис. 6.

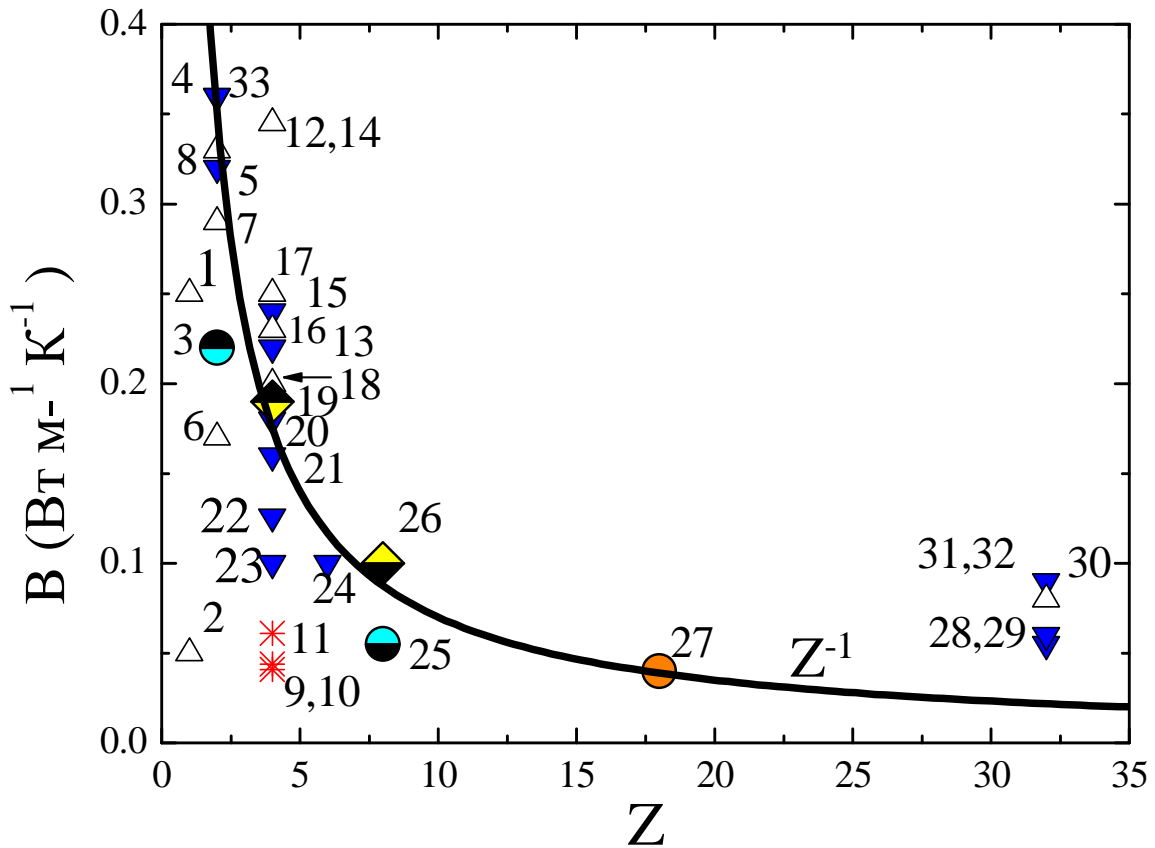


Рис. 6. Залежність параметра B від кількості молекул на елементарну комірку Z .

Цифрові позначення на рисунку: 1 – гексаметилентетрамін, 2 – гексан, 3 – циклогексан (II фаза), 4 – 2-адамтанон, 5 – 1-бутанол, 6 – етан, 7 – нафталін, 8 – антрацен, 9 – Ar, 10 – Kr, 11 – Xe, 12 – N₂O, 13 – N₂O, 14 – CO₂, 15 – метанол, 16 – хлороформ, 17 – хлористий метилен, 18 – тетрагідрофуран, 19 – циклогексанол (III фаза), 20 – дейтерований етанол, 21 – етанол, 22 – RS-камфора, 23 – 2-пропанол, 24 – 1-пропанол, 25 – циклогексен (III фаза), 26 – циклогексанол (II фаза), 27 – третбутанол, 28, 29 – CBr₄, 30 – CCl₄, 31 – CCl₄, 32 – CCl₂Br₂, 33 – цианоциклогексан, суцільна лінія – емпірична апроксимація $B = 0.7 Z^{-1}$.

Як відомо, оптичні фонони вносять свій внесок в теплопровідність при взаємодії з акустичними фононами, але цей внесок є дуже малим, тому що оптичні фонони мають малу групову швидкість.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу задачу в області фізики низьких температур, а саме: експериментально встановлені особливості теплопровідності при низьких температурах кристалів сформованих з простих циклічних молекул в станах конформаційного та орієнтаційного безладу та виявлений вплив на теплопровідність структурного безладу у розташуванні домішкових атомів в кристалах з глобулярними молекулами. Основні результати, які були вперше отримані в дисертаційній роботі, можна сформулювати наступним чином:

1. Виявлено особливості в низькотемпературній теплопровідності фреону R-113 в орієнтаційно розупорядкованій фазі. Показано, що широкий мінімум на температурній залежності теплопровідності описується в рамках моделі м'яких потенціалів з урахуванням механізму резонансного розсіювання фононів гармонічними осциляторами, пов'язаними зі ступенями свободи молекули фреону
2. Виявлено, що в орієнтаційному склі, орієнтаційному склі з частковим упорядкуванням і в повністю впорядкованій фазі твердого циклогексену залежність теплопровідності від температури показує кристалоподібну поведінку з добре окресленим максимумом теплопровідності.
3. Встановлено, що теплопровідність орієнтаційних стекол тіофену та циклогексену не має характерних для стекол аномалій і при температурах вище максимуму теплопровідності апроксимується залежністю $\kappa(T) = A/T + B$, а в станах, що характеризуються динамічним безладом, теплопровідність не залежить від температури.
4. Виявлено ефект впливу безладу заміщень розташування атомів хлору атомами бромом в молекулах хлорометанів CBr_nCl_{4-n} , де $n = 0, 1, 2$ на поведінку залежності теплопровідності від температури. Заміщення атомів хлору бромом, з одного боку, призводить до зниження теплопровідності в області низьких температур, а з іншого, призводить до підвищення теплопровідності в області температур, де реалізується процес термоактивованих орієнтаційних перескоків і звільняються внутрішньо-молекулярні ступені свободи.
5. Виявлено універсальну поведінку кривих температурної залежності теплопровідності ряду орієнтаційних стекол при низьких температурах за законом $\kappa(T) \sim T^2$. Показано, що всі отримані залежності за своєю величиною лежать в межах, які є характерними для аморфних речовин.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Thermal conductivity of molecular crystals with self-organizing disorder / O.A. Korolyuk, A.I. Krivchikov, G.A. Vdovychenko, O.O. Romantsova // УФЖ. – 2014. – V. 59, № 3. – P. 319–325.
2. Эффекты разупорядочения молекул в теплопроводности твердого тиофена / А.И. Кривчиков, О.А. Королук, Г.А. Вдовиченко, О.О. Романцова // ФНТ.

- 2014.– T. 40, № 12. – С. 1430–1435.
3. Effects of site-occupation disorder on the low-temperature thermal conductivity of molecular crystals / O.A. Korolyuk, A.I. Krivchikov, F. J. Bermejo, L. C. Pardo, J. L. Tamarit, A. Jezowski, **G.A. Vdovychenko**, D. Szweczyk // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2015.– V. 407, № 1. – P. 141–148.
 4. A universal T^2 behavior of low temperature thermal conductivity of some simple molecular polycrystals / T. Romanova, P. Stachowiak, A. Jezowski, A.I. Krivchikov, **G.A. Vdovychenko** // *Physica B: Condensed Matter*. – 2015. – V. 459, № 459. – P. 93–96.
 5. Glassy dynamics versus thermodynamics: the case of 2-adamantanone / D. Szweczyk, A. Jezowski, A.I. Krivchikov, F.J. Bermejo, J.Ll. Tamarit, L.C. Pardo, J.W. Taylor, **G.A. Vdovychenko** // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2015. – V.119, № 26.– P. 8468–8474.
 6. Thermal properties of halogen-ethane glassy crystals: Effects of orientational disorder and the role of internal molecular degrees of freedom / A.I. Krivchikov, O. A. Korolyuk, **G.A. Vdovychenko**, J. L. Tamarit, L. C. Pardo, M. Rovira-Esteva, F. J. Bermejo, M. Hassaine // *Journal of Chemical Physics*. – 2015 – V. 14, № 8. – P. 084510-1–084510 -10.
 7. Thermal conductivity of solid thiophene in an incommensurate orientational state / O. A. Korolyuk, A. I. Krivchikov, **G. A. Vdovychenko**, O. O. Romantsova, Y. V. Horbatenko // *ФНТ*. – 2016. – Т. 42, № 1. – P. 89–96.
 8. Low temperature thermal conductivity of solid cyclohexene: from orientational disorder to fully-ordered phase / **G. A. Vdovychenko**, I.V. Sharapova, A.I. Krivchikov // 9th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, September 2 – 8, 2012: book of abstr. – Odessa – P. 78.
 9. Универсальное поведение теплопроводности стеклоподобных молекулярных кристаллов при низких температурах / А.И. Кривчиков, О.О. Романцова, О.А. Королюк, **Г.А. Вдовиченко**, И.В. Шарапова, L.C. Pardo, M.D. Ruiz-Martin, J.Ll. Tamarit, F.J. Bermejo//«XXXVI совещание по физике низких температур (НТ-36)», Июль 2 – 6, 2012: книга тезисов – Санкт-Петербург – С. 36.
 10. Thermal conductivity of orientational glasses at low temperatures / **Vdovychenko G.A.**, Krivchikov A.I., Korolyuk O.A., Pardo L.C.; Tamarit J.Ll; Bermejo F.J. // 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, July 21 – 26, 2013: book of abstr. – Barcelona – P. 355.
 11. Self-organizing disorder and low-temperature thermal conductivity of molecular crystals / **G.A. Vdovychenko**, A.I. Krivchikov, O.A. Korolyuk, J.Ll. Tamarit, L.C. Pardo, F.J. Bermejo // “Quantum fluids and solids 2013”, August 1 – 8, 2013: book of abstr. – Matsue – P. 45.
 12. Thermal and optical properties of molecular crystals with self-organizing disorder / A.I. Krivchikov, **G.A. Vdovychenko**, O.A. Korolyuk, O.O. Romantsova, V.G. Baidakov // XXI Galina Puchkovska International School-Seminar, Spectroscopy of Molecules and Crystals, September 22 – 29, 2013: book of abstr. – Beregove – P. 113.

13. Glass-like properties of monoclinic phases $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$, $n=0,1,2$ studied by low temperature thermal conductivity / **G.A. Vdovychenko**, I.V. Sharapova, A.I. Krivchikov // IV International Conference of Young Scientists, “Low Temperature Physics”, June 3 –7, 2013: book of abstr. – Kharkiv – P. 92.
14. Processes of heat transfer in systems with self organizing disorder revealed by low temperature thermal conductivity of molecular orientational glasses / **G.A. Vdovychenko**, A.I. Krivchikov, O.O. Romantsova, O.A. Korolyuk, L.C. Pardo, J.L. Tamarit, F.J. Bermejo // V International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2 – 6, 2014: book of abstr. – Kharkov – P. 120.
15. Thermal conductivity of molecular solids: regularities and singularities / A. I. Krivchikov, **G. A. Vdovychenko**, O. A. Korolyuk and O.O. Romantsova // 10th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, August 31 – September 7, 2014: book of abstr. – Almaty – P. 46.

АНОТАЦІЯ

Вдовиченко Г. О. Низькотемпературна теплопровідність молекулярних кристалів сформованих з простих циклічних та глобулярних молекул в станах орієнтаційного безладу. – 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, 2016.

Дисертація присвячена експериментальному встановленню особливостей теплопровідності при низьких температурах кристалів, сформованих з простих циклічних молекул, в станах конформаційного та орієнтаційного безладу та виявлення впливу на теплопровідність структурного безладу у розташуванні домішкових атомів в кристалах з глобулярними молекулами. Виявлено ефект впливу безладу замість розташування атомів хлору атомами бромів в молекулах хлорометанів. Виявлено, що у орієнтаційному склі, орієнтаційному склі з частковим упорядкуванням і в повністю впорядкованій фазі твердого циклогексену залежність теплопровідності від температури показує кристалоподібну поведінку з добре окресленим максимумом теплопровідності. Встановлено, що теплопровідність молекулярних твердих тіл сильно залежить від рівня анізотропії.

Виявлено універсальну поведінку кривих температурної залежності теплопровідності ряду орієнтаційних стекел.

Ключові слова: теплопровідність, розсіювання фононів, молекулярний кристал, орієнтаційне скло, поліаморфізм, ізомерія.

АННОТАЦИЯ

Вдовиченко Г. А. Низкотемпературная теплопроводность молекулярных кристаллов, образованных простыми циклическими и глобулярными молекулами в состояниях ориентационного беспорядка. – 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, 2016.

Диссертация посвящена изучению низкотемпературной теплопроводности ориентационно разупорядоченных кристаллов с различным уровнем анизотропии. Впервые обнаружены новые эффекты влияния анизотропии, внутримолекулярных степеней свободы и ориентационных дефектов на перенос тепла в молекулярных кристаллах.

Экспериментальное исследование теплопроводности молекулярных разупорядоченных кристаллов при равновесной упругости пара проводилось в интервале температур от 2 К до температуры стеклования, в той области, где коэффициенты температурного расширения не вносят существенный вклад в точность измерений.

Экспериментально установлена температурная зависимость теплопроводности молекулярных кристаллов, сформированных из простых циклических молекул тиофена и циклогексана в твердом ориентационно разупорядоченном состоянии, и показано, что в состоянии анизотропного ориентационного стекла их теплопроводность определяется процессами фонон-фононного взаимодействия и рассеянием фононов на дислокациях.

Обнаружено, что теплопроводность анизотропного кристалла тиофена в ряду полиморфных разупорядоченных состояний с динамическим ориентационным беспорядком не зависит от температуры, что свидетельствует о крайне сильном рассеянии фононов на вращательных возбуждениях.

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

Получены температурные зависимости теплопроводности ряда молекулярных кристаллов хлоробромометанов и выявлено, что беспорядок по расположению атомов брома, которые замещают атомы хлора в молекуле, приводит к значительному снижению фононной теплопроводности. Показано, что такой примесный эффект определяется рэлеевским рассеянием фононов на ориентационных дефектах и на дефектах массы.

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

Ключевые слова: теплопроводность, рассеяние фононов, молекулярный кристалл, ориентационное стекло, полиаморфизм, изомерия.

ABSTRACT

Vdovychenko G. A. Low-temperature thermal conductivity of molecular crystals formed by globular and simple cyclic molecules in the states of orientational disorder. – 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 the NAS of Ukraine, Kharkov, 2016.

The thesis is devoted to the experimental revealing of features caused by orientational and conformational disorder in simple molecular crystals formed with cyclic and globular molecules, and the site-occupation disorder in crystals formed with globular molecules on low temperatures thermal conductivity. The effect of disorder in occupations of bromine atoms in bromochloromethanes molecular crystals on heat transfer at low temperatures has been found by measuring low temperature thermal conductivity. It has been revealed that in ordered crystals, orientationally disordered and partially orientationally disordered crystals of cyclohexene thermal conductivity dependencies have crystal-like behavior with a well-defined maximum. It has been established that thermal conductivity of molecular crystals is very dependable on the level of the anisotropy. It has been detected that thermal conductivity dependencies of the wide range of the glassy-crystals have universal behavior.

Keywords: thermal conductivity, phonon scattering, molecular crystal, glassy crystal, polyamorphism, isomerism.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. 374-16.
Підписано до друку 07.09.16. 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