

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б. І. ВЕРКІНА

ГОРБАТЕНКО Юлія Вікторівна



УДК 538.9

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛІВ,
УТВОРЕНИХ ЛАБІЛЬНИМИ МОЛЕКУЛАМИ

01.04.09 – фізика низьких температур

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук, професор,
провідний науковий співробітник,
Кривчіков Олександр Іванович,
Фізико-технічний інститут низьких температур
імені Б. І. Веркіна НАН України,
провідний науковий співробітник відділу
теплових властивостей і структури
твердих тіл та наносистем.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
Давидова Надія Олександрівна,
Інститут фізики НАН України,
провідний співробітник відділу
нелінійної оптики;

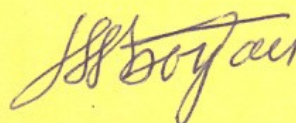
доктор фізико-математичних наук, професор,
Нємченко Костянтин Едуардович,
Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна МОН України,
завідувач кафедри комп'ютерної фізики
Навчально-наукового інституту
комп'ютерної фізики та енергетики.

Захист відбудеться «7» липня 2020 року о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02 при Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, проспект Науки, 47.

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

Автореферат розісланий «4» червня 2020 р.

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



Богдан М. М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження теплопровідності сполук зі складною кристалічною структурою при низьких температурах є важливим напрямком матеріалознавства, виходячи з потреб космонавтики, сучасних енергозберігаючих технологій і багатьох прикладних технічних проблем, як-от створення нових теплоізоляційних та термоелектричних матеріалів. Опис процесів перенесення тепла під дією градієнта температури у впорядкованих середовищах здійснюється в термінах фононів – квантових збуджень кристала. В сполуках, які добре проводять тепло, основними теплоносіями є акустичні фонони. В цьому випадку температурна залежність теплопровідності визначається трьохфононними процесами розсіяння і відповідно до закону Ейкена вона обернено пропорційна температурі.

У випадку кристалів зі складною структурою та неупорядкованих твердих тіл коректний опис теплопровідності є однією із невирішених фізичних проблем. В молекулярних кристалах з низькою теплопровідністю спостерігається сильне відхилення від закону Ейкена, яке зазвичай пов'язують з дифузним характером розповсюдження фононів. З точки зору фундаментальної науки в молекулярних кристалах в перенесенні тепла можуть брати участь не тільки коливальні, а й обертальні і внутрішньомолекулярні збудження.

Серед молекулярних кристалів існує особлива група складних органічних кристалів, що мають низькоенергетичні внутрішньомолекулярні моди, вплив яких може приводити до нових ефектів в температурній залежності теплопровідності, що пов'язані з обертальними і внутрішньомолекулярними збудженнями. В дисертаційній роботі досліджена теплопровідність бензофенону, двох поліморфних фаз 4-бромбензофенону, парахлорнітробензолу, пентахлорнітробензолу, фреонів R-112 і R-113 – всі ці складні кристали утворені лабільними молекулами і можуть знаходитися в орієнтаційно-впорядкованій (бензофенони), орієнтаційно-розупорядкованій (парахлорнітробензол, пентахлорнітробензол) фазах та в станах орієнтаційного скла (фреони).

Унікальними об'єктами для досліджень є кристали пара-хлорнітробензолу і пентахлорнітробензолу, які містять слабкі водневі міжмолекулярні зв'язки та складаються з молекул з плоскою геометрією ароматичних кілець і водночас мають негармонічні коливання нітрогрупи відносно них. Нижче температури плавлення молекули цих речовин можуть бути впорядковані об'ємними шарами з різним ступенем орієнтаційного впорядкування. В кристалах бензофенонового ряду все ще залишаються невирішеними ряд питань щодо ролі внутрішньомолекулярних коливань атома бром у зміні теплових властивостей бром-заміщених кристалічних сполук.

Таким чином, **актуальність** теми дисертаційної роботи визначається важливістю невирішених проблем, які пов'язані з низькотемпературним переносом тепла в складних молекулярних кристалах, що утворені лабільними молекулами, а саме: в анізотропних молекулярних кристалах з циклічними молекулами, молекулами з конформаційними ступенями свободи та в похідних бензофенону, які демонструють поліморфізм.

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

Дисертаційна робота виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану ФТІНТ імені Б. І. Веркіна НАНУ за відомчими тематиками: «Структура і низькотемпературні фізичні властивості молекулярних кристалів і вуглецевих наносистем» (номер державної реєстрації 0112U002634, термін виконання 2011–2016 рр.), «Низькотемпературні властивості насичуваних вуглецевих наносистем, домішкових молекулярних твердих тіл та кріокристалів» (номер державної реєстрації 0117U002293, термін виконання 2017–2018 рр.). Також дослідження були підтримані в межах проєкту науково-дослідних робіт молодих учених НАН України у 2019 р. «Фононна взаємодія в наноматеріалах, молекулярних кристалах та квантових рідинах» (номер державної реєстрації 0119U102391, термін виконання 2019–2020 рр.).

Мета і завдання досліджень. *Метою* дисертаційної роботи є виявлення особливостей температурної залежності теплопровідності молекулярних кристалів, які утворені лабільними молекулами, та встановлення впливу лабільності на механізми переносу тепла в таких кристалах.

Для досягнення поставленої в роботі мети необхідно було вирішити наступні **завдання**:

- експериментально дослідити температурні залежності теплопровідності двох поліморфних фаз 4-бромбензофенону із триклінною та моноклінною структурами та різною кількістю молекул в елементарній комірці та проаналізувати можливість виникнення нових нефононних механізмів теплопереносу в обох випадках;
- дослідити теплопровідність монокристалічного бензофенону в стабільній α -фазі та виявити механізми його теплопровідності;
- встановити температурні залежності теплопровідності параклорнітробензолу і пентахлорнітробензолу в орієнтаційно-впорядкованих та орієнтаційно-розупорядкованих фазах;
- провести дослідження теплопровідності фреонів R-112 і R-113 в орієнтаційно-розупорядкованих фазах в залежності від температури.

Об'єктом дослідження дисертаційної роботи є низькотемпературна теплопровідність молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами, та механізми теплопереносу в упорядкованих та розупорядкованих кристалах, які складаються із лабільних молекул.

Предметом дослідження є вплив особливостей структури, внутрішньомолекулярних збуджень, зумовлених лабільністю молекул, на температурну залежність теплопровідності.

Методи досліджень. Основним експериментальним методом досліджень для вимірювання коефіцієнта теплопровідності є метод плоского стаціонарного теплового потоку при низьких температурах. Даний метод є дуже чутливим до прояву аномалій теплопровідності у молекулярних кристалах. Аналіз експериментальних даних проводився в рамках сучасних уявлень та методів теорії теплопровідності молекулярних кристалів.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше встановлено, що в процеси перенесення тепла в молекулярних кристалах, утворених лабільними молекулами, в області переважання фонон-фононних процесів розсіяння, дають внесок три механізми: фононний, дифузний та термоактиваційний.
2. Вперше в двох поліморфних фазах 4-бромбензофенону виявлено аномальне зростання теплопровідності при збільшенні температури в області переважання фонон-фононних процесів розсіяння. Встановлено, що цей ефект описується рівнянням Арреніуса і є проявом термоактиваційного механізму перенесення тепла внутрішньомолекулярними збудженнями лабільних молекул.
3. Вперше встановлено, що величина дифузного внеску в теплопровідність поліморфного кристалу, яка визначається кількістю оптичних мод, залежить обернено пропорційно від кількості молекул в елементарній комірці.
4. Вперше отримано температурні залежності теплопровідності пентахлорнітробензолу в орієнтаційно-розупорядкованій фазі та парахлорнітробензолу в орієнтаційно-впорядкованій та орієнтаційно-розупорядкованій фазах. Показано, що в цих кристалах реалізується термоактиваційний механізм теплопереносу, який визначається лабільністю молекул і не залежить від ступеня впорядкування.
5. Вперше встановлено, що величина термоактиваційного внеску в теплопровідність як молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами, так і квазікристалів, лінійно залежить від енергії активації молекул.

Практичне значення отриманих результатів. Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Дана робота розширює існуючі уявлення про механізми перенесення тепла в молекулярних кристалах зі складною структурою. Отримані дані можуть бути використані при розробці теорії, яка пов'язує особливості теплопровідності таких кристалів з їхньою структурою, та прогнозує інші теплові властивості для цих кристалів. З прикладної точки зору, результати дослідження теплопровідності поліморфних модифікацій молекулярних кристалів є корисними при розробці нових стабільних форм фармацевтичних препаратів. Одержана інформація про механізми теплопереносу є корисною при створенні елементів для термоелектричних систем. Зокрема, вона може бути використана для створення матеріалів з високою електропровідністю та низькою теплопровідністю, оскільки керована зміна теплопровідності матеріалу є важливою складовою для підвищення термоелектричних характеристик і збереження високого коефіцієнту потужності при перетворенні термоелектричної енергії. Таким чином, отримані результати можуть бути широко застосовані в енергетичній, хімічній та фармацевтичній промисловості.

Особистий внесок здобувача. Всі результати досліджень, які увійшли в дисертацію, отримані в співавторстві. Дисертант приймала активну участь в

постановці завдання, підготовці експериментального обладнання, проведенні експерименту, інтерпретації отриманих результатів, формулюванні висновків і написанні статей та оприлюдненні їх на семінарах та конференціях. Здобувачем особисто були отримані та проаналізовані експериментальні залежності коефіцієнтів теплопровідності 4-бромбензофенону, бензофенону, фреонів R-112 і R-113. Також дисертантом виконано обробку та аналіз експериментальних даних пара- і пентахлорнітробензолу та деяких квазікристалів в рамках сучасних уявлень та теорії теплопровідності молекулярних кристалів. Автором самостійно виявлено аномальне зростання теплопровідності при збільшенні температури в області переважання фонон-фононних процесів розсіяння в кристалах 4-бромбензофенону, що є проявом термоактиваційного механізму перенесення тепла внутрішньомолекулярними збудженнями лабільних молекул, а також встановлено, що величина термоактиваційного внеску в теплопровідність лінійно залежить від енергії активації молекул. Таким чином, особистий внесок дисертанта у вирішенні поставлених в роботі завдань є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Матеріали, що містять основні результати дисертації, доповідались на наступних міжнародних наукових конференціях:

- VI International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" (Kharkiv, Ukraine, June 2–5, 2015);
- XII Міжнародна наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах" (Харків, Україна, 1–4 грудня 2015 р.);
- 43rd Conference on Phase Equilibria (Barcelona, Spain, March 22–24, 2017);
- VII International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" (Kharkiv, Ukraine, June 6–10, 2016);
- VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (Kharkiv, Ukraine, May 29–June 2, 2017);
- 5th International Symposium on Optics & its applications (Wrocław, Poland, July 3–7, 2017);
- XIII Міжнародна наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах" (Харків, Україна, 5–8 грудня 2017 р.);
- IX International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (Kharkiv, Ukraine, June 4–8, 2018);
- 12th Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (Wrocław/Wojanów, Poland, August 26–31, 2018);
- Функціональні матеріали для інноваційної енергетики (Київ, Україна, 13–15 травня, 2019 р.);
- XIV Міжнародна наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах" (Харків, Україна, 3–5 грудня 2019 р.).

Публікації. Результати, які представлені в дисертаційній роботі, були опубліковані в 16 наукових працях, з них 5 статей в провідних вітчизняних та

зарубіжних спеціалізованих журналах [1–5], та 11 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях [6–16].

Структура дисертації. Дисертація складається з анотацій, вступу, оглядового розділу, розділу з методикою експерименту та двох оригінальних розділів, висновків і списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 126 сторінок, вона містить 30 рисунків, 8 таблиць та список використаних джерел зі 136 найменувань на 15 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

В **анотаціях** державною та англійською мовами стисло викладено основний зміст і висновки дисертації. Представлено основні результати досліджень із зазначенням новизни. Сформульовано основні положення по кожному із розділів дисертації.

У **вступі** наведена коротка характеристика області досліджень, розкрито суть і сучасний стан наукової проблеми, обґрунтована актуальність теми та визначена мета, завдання досліджень та методи їх вирішення; сформульовано основні результати роботи, визначена їх наукова новизна та практичне значення; наведено відомості про особистий внесок дисертанта, апробацію і публікації результатів досліджень.

Перший розділ «Теплопровідність діелектричного молекулярного кристала (огляд)» містить огляд літератури з експериментальних та теоретичних досліджень теплових властивостей атомарних, молекулярних кристалів та аморфних твердих тіл.

В підрозділі 1.1 наведена інформація щодо особливостей теплопровідності впорядкованих атомарних та молекулярних кристалів.

В підрозділі 1.2 розглянуто відмінності в поведінці температурних залежностей теплопровідності впорядкованого та розупорядкованого кристалу; стисло описані теоретичні моделі, які використовують для опису фононного теплопереносу в упорядкованих кристалах та в аморфних твердих тілах: модель фононного газу, модель Кахілла-Поля, тунельна модель, модель м'яких потенціалів, модель Алена-Фельдмана. В якості альтернативи до існуючих моделей розглянуто узагальнену теорію теплопровідності, яка висвітлює сучасний стан проблеми теплопровідності впорядкованого та розупорядкованого кристалу та методи її вирішення.

В підрозділі 1.3 наведено загальну характеристику молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами: дано означення лабільності молекул та розглянуто питання щодо особливостей перенесення тепла в молекулярних кристалах, які демонструють явище поліморфізму.

Наприкінці розділу формулюється висновок, мотивація та мета дисертаційної роботи.

У **другому розділі** «Техніка та методика експерименту» описано експериментальну методику дослідження теплопровідності при низьких температурах, яка використовувалась в даній роботі. Цей розділ складається з трьох підрозділів.

Підрозділ 2.1 присвячений опису методу стаціонарного теплового потоку; розглянуто його переваги та недоліки.

В **підрозділі 2.2** наведений опис установки для приготування та вимірювання ізобарної теплопровідності кристалів з різними типами впорядкування молекул при низьких температурах. Установка складається з гелієвого кріостата та вимірювального обладнання. Для контролю всіх елементів (термометрів, нагрівачів) низькотемпературної комірки використовувалася система комп'ютерного керування, яка дозволяє контролювати термодинамічну історію зразків та відслідковувати твердотільні перетворення в них. Похибка експерименту складала 5% та була пов'язана з точністю вимірювання геометричних параметрів комірки/зразка. Для виключення радіаційних втрат зразок ізолювався тепловим екраном; в процесі вимірювання теплопровідності вакуум підтримувався на рівні 10^{-6} – 10^{-7} мм. рт. ст. Установка дозволяє досліджувати теплопровідність в широкому температурному інтервалі – від 1,8 до 320 К.

В **підрозділі 2.3** описано підготовку досліджених зразків для вимірювання теплопровідності. У випадку твердотільного зразка, нагрівач та термометри кріпилися безпосередньо на зразку (два поліморфи 4-бромбензофенону, бензофенон, пара-хлорнітробензол та пентахлорнітробензол).

4-бромбензофенон (4-BrBP) може існувати в двох поліморфних станах з триклінною та моноклінною структурами. Триклінний зразок 4-BrBP був монокристалом з розмірами $1 \times 4 \times 10$ мм; при вимірюванні теплопровідності тепловий потік був направлений вздовж найдовшої сторони зразка. Досліджений інтервал температур становив 4,5–303 К.

Моноклінний зразок 4-BrBP був полікристалом: його отримали внаслідок пресування дрібнодисперсного порошку під тиском 360 кгс/см^2 при кімнатній температурі. Отриманий зразок мав форму паралелепіпеда з розмірами $10,25 \times 5,0 \times 13,0$ мм; потім провели відпал цього полікристалу при температурі $T \approx 70^\circ\text{C}$ впродовж 20 годин. Дослідження теплопровідності моноклінного зразка 4-BrBP проводилось в інтервалі температур 3–320 К.

Дослідження теплопровідності бензофенону (BP) проводились на двох зразках, які були монокристалами і мали орторомбічну структуру (α -модифікація). Отримані монокристали мали форму паралелепіпедів з розмірами $2 \times 3 \times 4$ мм (зразок 1); зразок 2 мав нечітку огранку з основою 3×4 мм, а його довжина складала близько 5 мм. Тепловий потік був направлений вздовж найдовших сторін зразків.

Полікристалічні зразки пара- (p-CNB) і пентахлорнітробензолу (PCNB) були отримані з порошку (чистота понад 99 %, виробництво Sigma Aldrich). Полікристалічні зразки для вимірювання теплопровідності отримували за допомогою механічного пресування порошку в орієнтаційно-розупорядкованій фазі під тиском 1500 кг/см^2 . Зразки мали форму циліндра з діаметром 5 мм і довжиною 12 мм. Спочатку було проведено вимірювання теплопровідності пара-хлорнітробензолу (p-CNB) в орієнтаційно-розупорядкованій фазі в області температур 30–220 К. Орієнтаційно-впорядковану фазу p-CNB отримували в установці в результаті нерівноважного твердотільного фазового переходу

першого роду, який відбувається в зразку протягом 72 годин при $T \approx 250$ К. Фазове перетворення контролювалося за допомогою вимірювань теплопровідності.

Дослідження теплопровідності пентахлорнітробензолу (PCNB) в орієнтаційно-розупорядкованій фазі проводились при температурах 5–260 К.

Для дослідження температурних залежностей теплопровідності фреонів R-112 та R-113 використовувалися матеріали, що мали високу ступінь очистки: для R-112 – більше 99% (ABCR GmbH&Co.KG); для R-113 – більше 99.9% (Sigma-Aldrich). Дослідження зразків проводилися в інтервалах температур 14–290 К та 18–123 К для R-112 та R-113, відповідно.

Полікристалічні зразки фреонів вирощували безпосередньо перед вимірюванням теплопровідності в низькотемпературній комірці. Шляхом швидкого охолодження кристала (більше 50 К/хв.) із орієнтаційно-розупорядкованих фаз фреонів, проходячи через область склування до температури кипіння азоту, були отримані стани орієнтаційного скла. Теплопровідність орієнтаційного скла фреонів дослідили при поступовому охолодженні від температури кипіння азоту (77 К) до 20 К для R-112, та до 14 К для R-113, відповідно; подальші вимірювання проводилися в режимі нагрівання від мінімальної до максимальної температури експерименту.

У **третьому розділі** «Аномальне зростання теплопровідності в молекулярних кристалах бензофенонового ряду» представлені результати дослідження температурних залежностей теплопровідності двох поліморфних фаз 4-бромбензофенону та бензофенону. Розділ складається з трьох підрозділів.

У **підрозділі 3.1** представлені експериментальні дані теплопровідності двох поліморфних фаз 4-бромбензофенону (4-BrBP): монокристалу з триклінною структурою в інтервалі температур 4,5–303 К та полікристалу з моноклінною структурою в інтервалі температур 3–320 К (див. рис.1).

Температурні залежності теплопровідності $\kappa(T)$ обох поліморфів 4-BrBP мають дзвоноподібний вигляд при $T \leq 130$ К, що є характерним для орієнтаційно-впорядкованих кристалів. Теплопровідність моноклінного зразка виявилася в кілька разів нижчою, ніж теплопровідність зразка з триклінною структурою: це зумовлено тим, що моноклінний зразок був пресованим полікристалом з великою кількістю дефектів, які зменшують теплопровідність; його температурна залежність теплопровідності при низьких температурах має більш пологий вигляд, а максимум теплопровідності знаходиться при температурі 13,2 К. Триклінний зразок був монокристалом високої якості – максимум теплопровідності не було досягнуто. В області переважання фонон-фононних процесів розсіяння, теплопровідність двох поліморфів 4-бромбензофенону може бути представлена в вигляді суми двох внесків:

$$\kappa_1 = A/T + B, \quad (1)$$

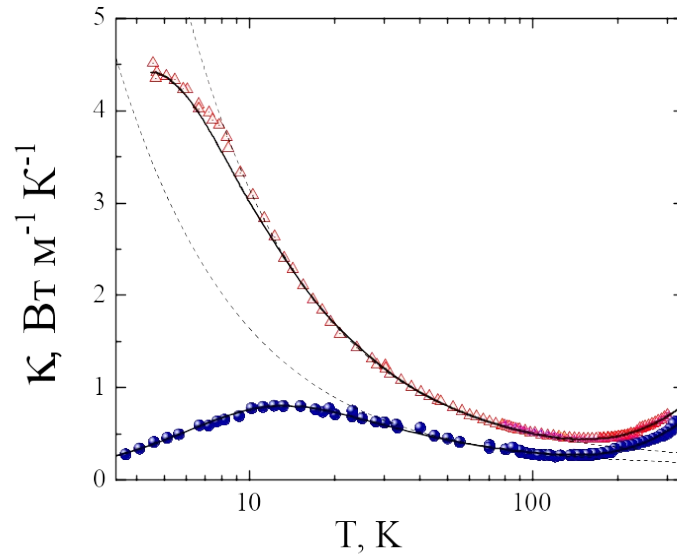


Рис. 1. Експериментальні дані температурної залежності теплопровідності двох поліморфів 4-бромбензофенону (4-BrBP): трикутники – монокристал з триклінною структурою; кола – полікристал з моноклінною структурою; лінії: штрихові – розрахунок за виразом (1), суцільні – розрахунок за виразом (2).

де перший доданок відповідає за інтенсивність трьохфононних процесів розсіяння, а другий доданок є внеском від короткохвильових збуджень, т. зв. дифузонів. Вираз (1) описує експериментальні дані обох поліморфів 4-бромбензофенону (4-BrBP) в таких температурних інтервалах: для триклінного зразка цей інтервал сягає від 8 К до 120 К; для моноклінного зразка – від 30 К до 130 К. На рис. 1 штриховими лініями показані розрахунки $\kappa(T)$ за виразом (1); вище 120 К для обох поліморфів 4-BrBP спостерігається аномальне зростання теплопровідності зі збільшенням температури, яке проявляється як значне відхилення експериментальних даних теплопровідності від залежності (1).

На рис. 1 суцільними лініями показаний розрахунок $\kappa(T)$ проведений за виразом:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_{\text{деф.}}} + \frac{1}{\sum \kappa_i}, \quad (2)$$

який являє собою аналог правила Матіссена для випадку електроопору, де $\kappa_{\text{деф.}}$ – низькотемпературна теплопровідність, яка визначається розсінянням фононів на різноманітних дефектах, а κ_i являє собою різні внески в теплопровідність в високотемпературній області.

Проведено аналіз величини дифузних внесків B в теплопровідність поліморфних кристалів (4-бромбензофенону, циклогексанолу, циклогексену) та літературних даних високотемпературної ізобарної теплопровідності ряду орієнтаційно-впорядкованих молекулярних кристалів з різною кількістю молекул Z в елементарній комірці та з різними кристалічними структурами. Виявлено, що дифузний внесок B в теплопровідність обернено пропорційно залежить від кількості молекул в елементарній комірці (див. рис.2).

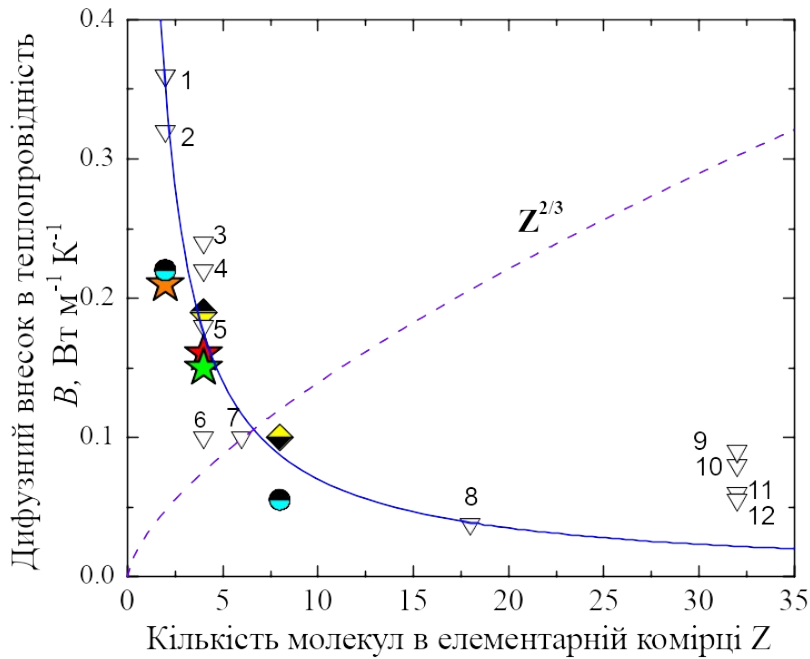


Рис. 2. Залежність величини дифузного внеску V в теплопровідність $\kappa(T)$ від кількості молекул Z в елементарній комірці молекулярного кристалу. Символи: кольорові зірки: помаранчева – триклінний поліморф 4-BrBP; зелена – моноклінний поліморф 4-BrBP; червона – бензофенон (BP); ромби – поліморфи циклогексанолу (фази II і III); кола – поліморфи циклогексену (фази II і III); цифрові позначення: 1 – 2-адамтанон (фаза II), 2 – 1-бутанол, 3 – метанол, 4 – N_2O , 5 – дейтерований етанол, 6 – 2-пропанол, 7 – 1-пропанол, 8 – трет-бутанол, 9 – CCl_3Br , 10 – CCl_4 , 11 – CBr_4 (фаза II), 12 – CBr_4 (фаза II). Лінії: штрихова – теоретична залежність $V \sim Z^{2/3}$, суцільна – емпірична апроксимація $V \sim Z^{-1}$.

Зв'язок між величиною дифузного внеску V в теплопровідність та кількістю молекул Z в елементарній комірці пояснюється тим, що основним фактором, який впливає на перенесення тепла в молекулярному кристалі, є сильна гібридизація акустичних фононів та низькочастотних оптичних збуджень фононів впорядкованого кристалу.

У **підрозділі 3.2** представлені результати дослідження теплопровідності двох зразків бензофенону (див. рис. 3). Вище 13 К експериментальні дані теплопровідності для обох зразків бензофенону (BP) є близькими за значенням; відмінності нижче 13 К зумовлені тим, що якість зразка 2 є вищою, ніж зразка 1. Подібну поведінку $\kappa(T)$ демонструють два поліморфи 4-бромбензофенону (4-BrBP), які наведені на рис.3 для порівняння. В області переважання фонон-фононних процесів розсіяння теплопровідність всіх зразків зростає зі збільшенням температури, проте в двох поліморфах 4-BrBP спостерігається аномальне зростання теплопровідності, а в бензофеноні має місце її незначне зростання. Вираз (1) описує експериментальні дані бензофенону (BP) в інтервалі температур 15–85 К.

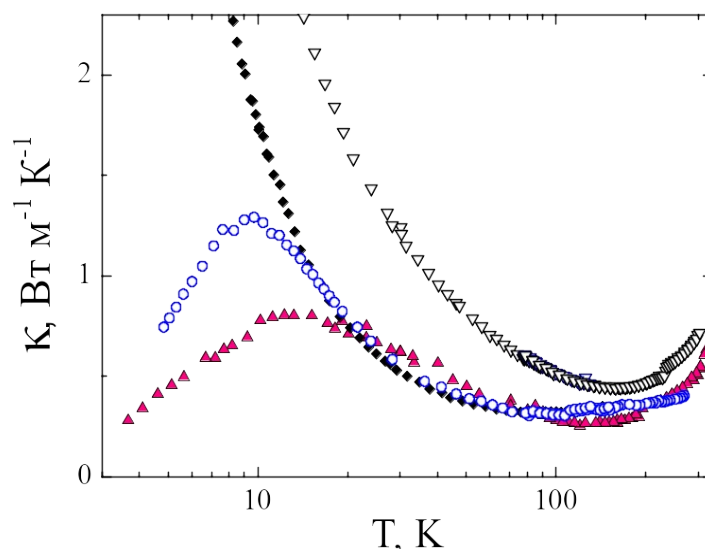


Рис. 3. Температурні залежності теплопровідності: \circ – ВР, зразок 1; \blacklozenge – ВР, зразок 2; \blacktriangle – моноклінний поліморф 4-BrBP, полікристал; ∇ – триклінний поліморф 4-BrBP, монокристал.

На рис. 4 наведені експериментальні дані теплопровідності бензофенону (BP) та триклінного зразка 4-бромбензофенону (4-BrBP) в координатах $\kappa(T) \cdot T$ від температури: таке представлення даних дозволяє отримати параметри A і B двох внесків у виразі (1). При $T \geq 120$ К для триклінного поліморфа 4-BrBP та при $T \geq 90$ К для ВР спостерігається відхилення експериментальних даних від залежності (1), яка в таких координатах набуває вигляду $\kappa(T) \cdot T = A + B \cdot T$: на рис. 4 це відхилення показано двокінцевими стрілками. Для моноклінного поліморфа 4-BrBP аналогічне відхилення $\kappa(T)$ спостерігалось при $T \geq 130$ К.

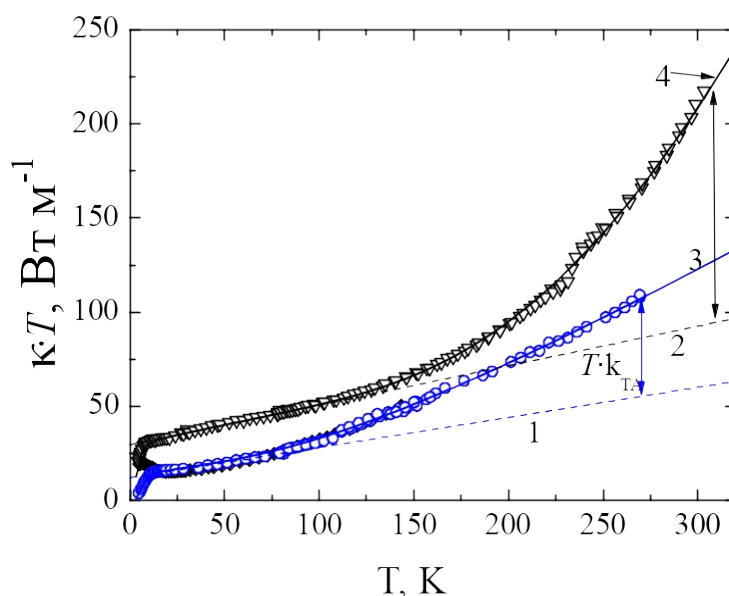


Рис. 4. Теплопровідність в координатах $\kappa(T) \cdot T$ від температури: \circ – бензофенон (BP), зразок 1, \blacklozenge – бензофенон (BP), зразок 2; ∇ – триклінний поліморф 4-бромбензофенону (4-BrBP).

Підрозділ 3.3 присвячений аналізу температурних залежностей теплопровідності бензофенону (BP) та 4-бромбензофенону (4-BrBP) в високотемпературній області, де спостерігалось зростання теплопровідності. Було встановлено, що зростання теплопровідності при $T \geq 100$ К в молекулярних кристалах бензофенонового ряду можна описати за допомогою експоненціальної функції:

$$\kappa_{TA} = \kappa_0 \exp(-E/kT), \quad (3)$$

де κ_0 – передекспоненціальний множник, який характеризує інтенсивність термоактиваційного процесу, E – енергія активації, k – стала Больцмана. Експоненціальну залежність такого виду зазвичай називають рівнянням Арреніуса – за його допомогою описують термоактиваційний процес.

Знехтувавши внеском дефектів, що діють при низьких температурах, теплопровідність кристалів бензофенонового ряду в області переважання фонон-фононних процесів розсіяння можна представити у вигляді суми: $\kappa(T) = \kappa_I(T) + \kappa_{TA}(T)$. Комбінуючи вирази (1) і (3), отримуємо:

$$\kappa = A/T + B + \kappa_{TA}, \quad (4)$$

тобто теплопровідність складається із суми трьох внесків – фононного, дифузного та термоактиваційного.

Термоактиваційний внесок κ_{TA} був виділений шляхом віднімання внеску κ_I із загальної теплопровідності; щоб отримати значення κ_0 та енергії активації E , отриману різницю побудували в координатах $(\ln \kappa_{TA})$ від оберненої температури. Це показано на рис. 5, де побудовані термоактиваційні внески в теплопровідність для бензофенону (BP) та двох поліморфів 4-бромбензофенону (4-BrBP).

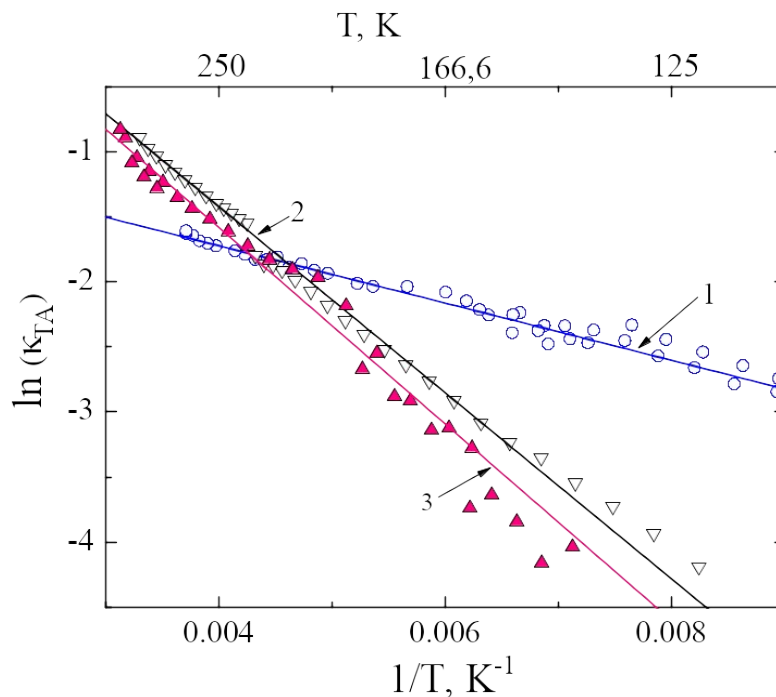


Рис. 5. Термоактиваційні внески в теплопровідність: \circ – BP, зразок 1; ∇ – триклінний поліморф 4-BrBP, \blacktriangle – моноклінний поліморф 4-BrBP.

У випадку двох поліморфів 4-бромбензофенону (4-BrBP) величина κ_0 становить 4,2 Вт/м·К, що на порядок більше, ніж для бензофенону (0,43 Вт/м·К).

Цей факт свідчить про слабку інтенсивність термоактиваційного процесу в бензофеноні порівняно з поліморфами 4-BrBP. Енергія активації E в двох поліморфах 4-BrBP приблизно однакова і становить 715 К і 755 К для триклінного та моноклінного поліморфів, відповідно, що в 3,5 рази більше, ніж значення енергії активації E в бензофеноні (220 К).

Встановлено, що аномальне зростання теплопровідності в поліморфах 4-бромбензофенону (4-BrBP) зумовлено проявом нового механізму теплопереносу термоактиваційної природи. Отримані з експерименту значення енергій активації узгоджуються з розрахунковими даними теорії функціоналу густини (DFT-*density functional theory*), а також з літературними даними. В молекулярних кристалах, що утворені лабільними молекулами, низькоенергетичні внутрішньомолекулярні моди можуть переміщуватися стрибкоподібно по кристалу в результаті обмінних взаємодій між сусідніми молекулами, і тим самим переносити енергію збудження. В поліморфах 4-BrBP це пов'язано, в основному, з впливом внутрішньомолекулярного коливання зв'язку C-Br, на що вказують відповідні частоти, які були отримані із значень енергії активації, і які добре узгоджуються з літературними даними. Дослідження теплопровідності бензофенону підтверджує існування термоактиваційного механізму теплопереносу: термоактиваційні внески в $\kappa(T)$ поліморфів 4-бромбензофенону та бензофенону є аналогічними, відрізняючись лише за величиною. Це означає, що термоактиваційний механізм може бути пов'язаний з певними внутрішньомолекулярними модами лабільної молекули бензофенону.

У **четвертому розділі** «Особливості температурної поведінки теплопровідності молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами» представлені експериментальні дослідження температурної залежності теплопровідності молекулярних кристалів пара-хлорнітробензолу (p-CNB), пентахлорнітробензолу (PCNB), фреонів R-112 та R-113. В молекулах пара- та пентахлорнітробензолу існує лібраційне коливання нітрогрупи; а в фреонах обертання навколо хімічного зв'язку C-C дозволяє одній частині молекули обертатися відносно іншої. Розділ складається з трьох підрозділів.

Підрозділ 4.1 присвячений дослідженню температурної залежності теплопровідності p-CNB в орієнтаційно-впорядкованій та в орієнтаційно-розупорядкованій фазах, та PCNB в орієнтаційно-розупорядкованій фазі в широкому інтервалі температур (див. рис. 6). Теплопровідність p-CNB в орієнтаційно-впорядкованій фазі (кола) демонструє типову для впорядкованого кристалу поведінку $\kappa(T)$ з яскраво вираженим максимумом при $T = 14$ К; в інтервалі температур 15–115 К $\kappa(T)$ описується за допомогою виразу (1); вище 115 К спостерігається експоненціальне зростання теплопровідності зі збільшенням температури.

Теплопровідність зразка p-CNB в орієнтаційно-розупорядкованій фазі (квадрати) демонструє склоподібну поведінку – її величина є низькою в порівнянні з його орієнтаційно-впорядкованою фазою. При підвищенні

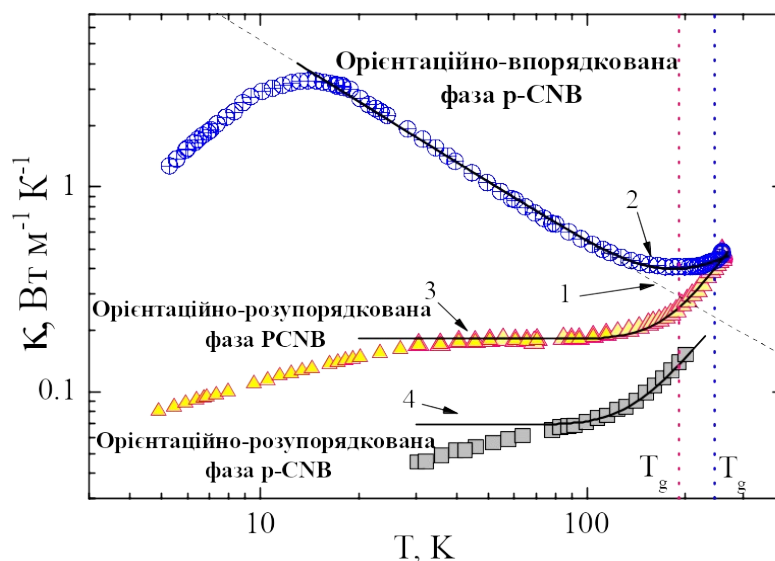


Рис. 6. Температурні залежності теплопровідності пара-хлорнітробензолу (*p*-CNB) та пентахлорнітробензолу (PCNB). Лініями показані апроксимації: 1 – відповідно до (1); 2-4 – відповідно до (4); вертикальними штриховими лініями показані температури склування ($T_g \approx 190$ K – для PCNB, $T_g \approx 245$ K – для *p*-CNB).

температури $\kappa(T)$ слабо зростає, а в області температур 77–100 K переходить в "плато", після якого вище 100 K спостерігається аномальне зростання теплопровідності. На прикладі *p*-CNB показано, що таке зростання $\kappa(T)$ має місце як у впорядкованому, так і в розупорядкованому станах.

Температурна залежність теплопровідності пентахлорнітробензолу (PCNB, трикутники) в орієнтаційно-розупорядкованій фазі демонструє склоподібну поведінку, як у *p*-CNB в орієнтаційно-розупорядкованій фазі (квадрати), проте температурна область "плато" PCNB має значно більшу протяжність порівняно з орієнтаційно-розупорядкованим *p*-CNB: вона сягає від 30 до 110 K. Величина теплопровідності PCNB є низькою, але в області "плато" вона в 2,5 рази вища, ніж в орієнтаційно-розупорядкованій фазі *p*-CNB. Слід зазначити, що в орієнтаційно-розупорядкованих фазах *p*-CNB і PCNB фонон-фононне розсіяння відсутнє. Вище 110 K як в *p*-CNB, так і в PCNB спостерігається аномальне зростання теплопровідності зі збільшенням температури.

Зростання теплопровідності при $T > 100$ K в молекулярних кристалах *p*-CNB і PCNB можна описати за допомогою виразу (3), який характеризує термоактиваційний процес. Значення параметрів термоактиваційного внеску: передекспоненціального множника κ_0 і енергії активації E , були отримані так, як в молекулярних кристалах бензофенонового ряду. Теплопровідність *p*-CNB і PCNB в широкому інтервалі температур добре описується сумою трьох внесків (вираз (4)), які відповідають за фононний, дифузний та термоактиваційний механізми теплопереносу (лінії 2-4, рис. 6). Термоактиваційний механізм теплопереносу визначається лабільністю молекул і, в основному, зумовлений коливаннями нітрогрупи відносно фенільного кільця та не залежить від ступеня впорядкування молекул в кристалі.

В *підрозділі 4.2* представлені експериментальні результати дослідження теплопровідності фреонів R-112 та R-113 в станах орієнтаційного скла та в динамічно орієнтаційно-розупорядкованих (пластичних) фазах. На рисунку 7 символами позначені дані теплопровідності фреонів R-112 і R-113. $\kappa(T)$ двох зразків фреону R-112 добре узгоджуються між собою, а також збігаються з літературними даними, отриманими при температурах нижче 100 К і 140 К, відповідно. В області температур 20–60 К теплопровідність демонструє склоподібну поведінку (плато). При температурах 60–112 К теплопровідність $\kappa(T)$ фреону-112 зменшується, досягаючи мінімуму ($T_{\min} \approx 112 \text{ К} > T_g = 91 \text{ К}$), що є характерним для стану орієнтаційного скла, в якому склоподібна поведінка $\kappa(T)$ при низьких температурах змінюється на кристалоподібну зі збільшенням температури. Вище T_{\min} теплопровідність R-112 аномально зростає.

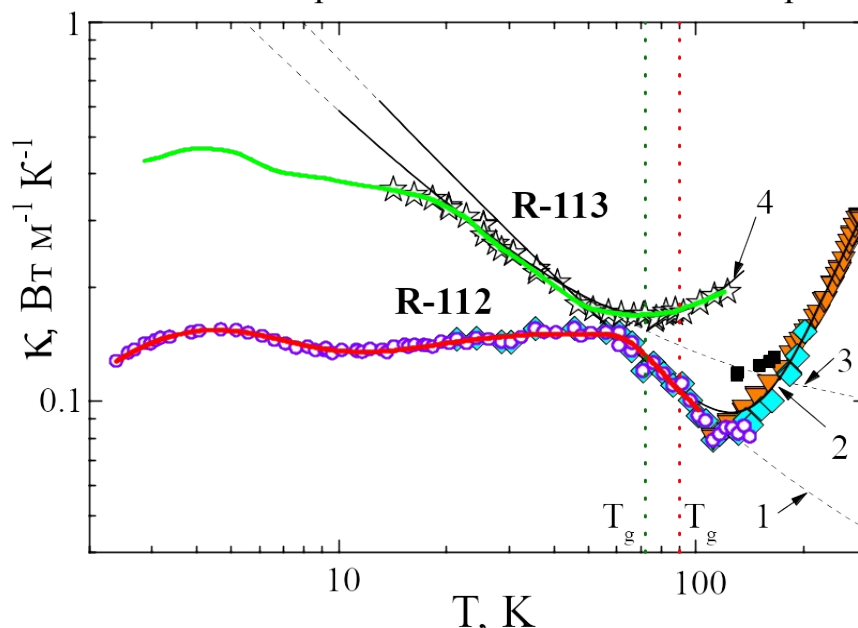


Рис. 7. Температурні залежності теплопровідності фреонів R-112 і R-113 в станах орієнтаційного скла та в орієнтаційно-розупорядкованих фазах. R-112: трикутники – зразок 1, ромби – зразок 2. R-113: зірки. Літературні дані: R-112 – кола та червона лінія; R-113 – зелена лінія; фреон HFC-134a – чорні квадрати. Лінії: 1, 3 – розрахунок за виразом (1); 2, 4 – розрахунок за виразом (4) для R-112 і R-113, відповідно. Вертикальні пунктирні прямі – температури склування $T_g=91 \text{ К}$, $T_g=72 \text{ К}$ для R-112 і R-113, відповідно.

Температурна залежність теплопровідності фреону-113 (R-113) в області температур 14–123 К збігається з літературними даними: при температурах 14–77 К вона зменшується до мінімуму ($T_{\min} \approx 77 \text{ К} > T_g = 72 \text{ К}$), а потім зростає зі збільшенням температури. $\kappa(T)$ фреонів R-112 і R-113 в розупорядкованих станах також можуть бути представлені у вигляді суми трьох внесків – фононного, дифузного та термоактиваційного, вираз (4).

В *підрозділі 4.3* проведено детальний аналіз термоактиваційного внеску κ_{TA} в теплопровідність молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами: 4-BrBP, бензофенону, p-CNB, PCNB, R-112, R-113, також проаналізовано літературні дані 1-F-адамтану і 2-адамтанону. Виявлено,

що κ_0 лінійно залежить від енергії активації E молекул як $\kappa_0(E) = \beta(E/E_{\text{мін.}} - 1)$, де $\beta = 0,98 \pm 0,05 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ і $E_{\text{мін.}} = 165 \pm 10 \text{ К}$ – параметри підгонки. Аналогічна функціональна залежність була отримана для деяких квазікристалів з параметрами $\beta = 1,4 \pm 0,1 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ та $E_{\text{мін.}} = 46,7 \pm 3 \text{ К}$; обидві залежності наведені на рис. 8.

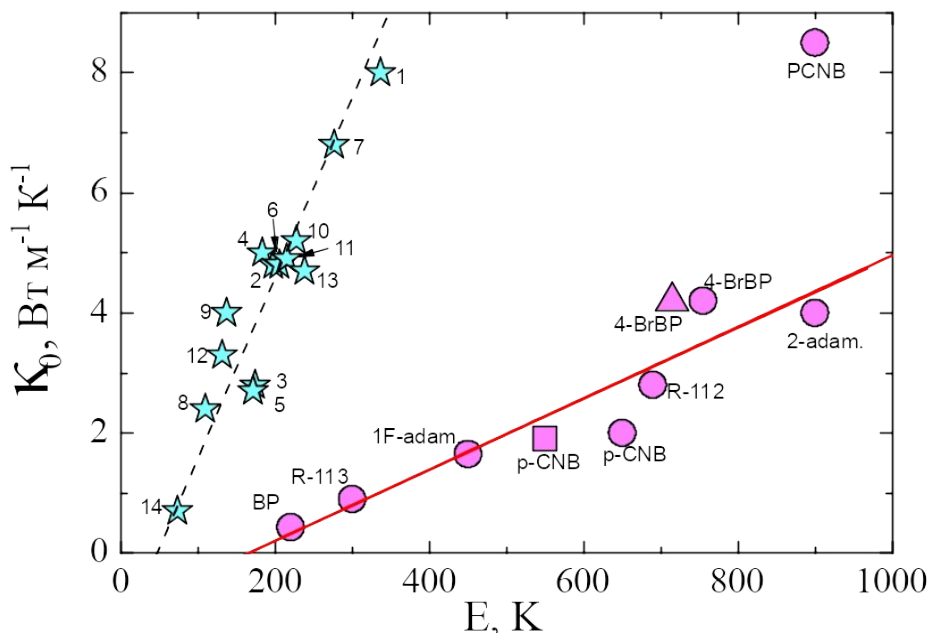


Рис. 8. Залежність величини термоактиваційного внеску від енергії активації молекул E : колами позначені бензофенон (BP), фреони R-112, R-113, 1-Ф-адамтан (1F-adam.), 2-адамтанон (2-adam.), моноклінний поліморф 4-бромбензофенону, пара-хлорнітробензол (p-CNB) в орієнтаційно-розпорядкованій фазі і пентахлорнітробензол (PCNB); трикутник – триклінний поліморф 4-бромбензофенону; квадрат – пара-хлорнітробензол (p-CNB) в орієнтаційно-впорядкованій фазі; зірки – літературні дані для деяких квазікристалів: 1 – $i\text{-Al}_{72}\text{Pd}_{19.5}\text{Mn}_{8.5}$; 2 – $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27}$; 3 – APFe_7 ; 4 – $\text{APCo}_{15.5}$; 5 – ARh_{24} ; 6 – $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$; 7 – $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Pd}_2$; 8 – $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$; 9 – $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$; 10 – $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$; 11 – $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Fe}_4$; 12 – $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$; 13 – APFe_2 ; 14 – $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$; лінії – апроксимаційні залежності $\kappa_0(E) = \beta(E/E_{\text{мін.}} - 1)$: червона – для молекулярних кристалів; штрихова – для квазікристалів.

Величина $E_{\text{мін.}}$ являє собою значення порогової енергії: якщо значення енергії активації знаходиться нижче порогової енергії, то термоактиваційний механізм не проявляється. Лінійне наближення $\kappa_0(E)$ добре описує експериментальні дані досліджених речовин при малих значеннях енергії активації E .

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена важлива задача в області фізики низьких температур, а саме: експериментально виявлено особливості температурних залежностей теплопровідності молекулярних кристалів, які утворені лабільними молекулами, та встановлено вплив лабільності молекул на механізми переносу тепла в таких кристалах.

Основні результати, які були отримані в дисертаційній роботі, можна сформулювати наступним чином:

1. Виявлено аномальне зростання теплопровідності зі збільшенням температури в двох поліморфних фазах 4-бромбензофенону в області переважання фонон-фононних процесів розсіяння, яке описується за допомогою рівняння Арреніуса. Показано, що таке зростання теплопровідності є проявом термоактиваційного механізму теплопереносу внутрішньомолекулярними збудженнями лабільних молекул.
2. Встановлено, що дифузний внесок в теплопровідність поліморфного кристалу, який визначається кількістю оптичних мод, залежить обернено пропорційно від кількості молекул в елементарній комірці. Це пов'язано з сильною гібридизацією акустичних фононів та низькочастотних оптичних збуджень фононів впорядкованого кристалу.
3. Виявлено, що зростання теплопровідності зі збільшенням температури як в орієнтаційно-впорядкованих (4-бромбензофенон, бензофенон, парахлорнітробензол), так і в орієнтаційно-розупорядкованих кристалах (парахлорнітробензол, пентахлорнітробензол, фреони R-112, R-113) зумовлено проявом нового механізму теплопереносу термоактиваційної природи. Показано, що прояв термоактиваційного механізму не залежить від ступеня впорядкування кристалу, а зумовлений лабільністю молекул.
4. Показано, що теплопровідність досліджених молекулярних кристалів як у впорядкованому, так і в розупорядкованому станах, в області переважання фонон-фононних процесів розсіяння, може бути представлена у вигляді суми трьох внесків – фононного, дифузного та термоактиваційного.
5. Встановлено, що в молекулярних кристалах, утворених лабільними молекулами, та в деяких квазікристалах, величина термоактиваційного внеску лінійно залежить від енергії активації молекул при її малих значеннях.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Specific features of heat transfer in the orientationally ordered phases of molecular crystals in the region with predominant phonon-phonon scattering / A. I. Krivchikov, O. O. Romantsova, O. A. Korolyuk, G. A. Vdovichenko, **Yu. V. Horbatenko** // *Low Temperature Physics*. – 2015. – V.41, No.7. – P. 551–556.
2. Anomalous heat transfer in two polymorphs of para-bromobenzophenone / O. O. Romantsova, **Yu. V. Horbatenko**, A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk, G. A. Vdovichenko, D. I. Zloba and O. S. Pyshkin // *Low Temperature Physics*. – 2017. – V. 43, No.3. – P. 395–399.
3. Glassy anomalies in the low-temperature thermal properties of a minimally disordered crystalline solid / J. F. Gebbia, M. A. Ramos, D. Szewczyk, A. Jeżowski, A. I. Krivchikov, **Y. V. Horbatenko**, T. Guidi, F. J. Bermejo, and J. Ll. Tamarit // *Phys. Rev. Lett.* – 2017. – V. 119, No.21. – P. 215506–1–215506–6.

4. Thermoactivated Heat Transfer Mechanism in Molecular Crystals: Thermal Conductivity of Benzophenone Single Crystals / A. Jeżowski, M. A. Strzemechny, A. I. Krivchikov, O. S. Pyshkin, O. O. Romantsova, O. A. Korolyuk, D. I. Zloba, **Yu. V. Horbatenko**, A. Filatova // *AIP Advances*. – 2019. – V. 9, No.1. – P. 015121–1–015121–7.
5. Anomalous behavior of thermal conductivity at high temperatures for molecular crystals composed of flexible molecules / **Yuliia V. Horbatenko**, Olesia O. Romantsova, Oksana A. Korolyuk, Andrzej Jeżowski, Daria Szewczyk, Joseph Li Tamarit, Alexander I. Krivchikov // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2019. – V. 127, No.4. – P. 151–157.
6. The thermal conductivity of the molecular tert-butyl alcohol crystal / **Yu. V. Horbatenko**, O. O. Romantsova, A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk // VI International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", June 2 – 5, 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. –78.
7. Теплопроводность ориентационно упорядоченного кристалла моноклинного полиморфа 4-бромбензофенона / **Ю. В. Горбатенко**, О. О. Романцова, А. И. Кривчиков, О. А. Королюк // XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 1 – 4 грудня, 2015: тези доповідей. – Україна, Харків, 2015. – С. 48.
8. The thermal conductivity of the 4-bromobenzophenone polymorphs: a new heat transfer mechanism / **Yu. V. Horbatenko**, O. O. Romantsova, A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk // VII International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", June 6 – 10, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 107.
9. Influence of nanoceramics Laponite to polymorph transitions in Triphenylphosphite / **Horbatenko Yu. V.**, A. I. Krivchikov, O. O. Romantsova, O. A. Korolyuk // 43rd Conference on Phase Equilibria, March 22–24, 2017: book of abstr. – Spain, Barcelona, 2017. – P. 96.
10. The thermal conductivity of monoclinic para-bromobenzophenone / **Yu. V. Horbatenko**, O. O. Romantsova, A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics", May 29 – June 2, 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 118.
11. Benzophenone and its substituted derivatives in optics / **Yu. V. Horbatenko**, O. O. Romantsova, A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk // XXXIX Max Born Symposium: 5th International Symposium on "Optics & its applications", July 3 – 7, 2017. – Poland, Wroclaw, 2017.
12. Теплопровідність бензофенону та його галоген-похідних / **Ю. В. Горбатенко**, О. О. Романцова, О. І. Кривчіков, О. О. Королюк // XIII Міжнародна наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах", 5 – 8 грудня, 2017: тези доповідей. – Україна, Харків, 2017. – С. 31.
13. Low-temperature features in thermal properties of glass-like crystals / **Yu. V. Horbatenko**, O. O. Romantsova, A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk // IX International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics", June 4 – 8, 2018: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2018. – P. 115.

14. The thermal conductivity peculiarities in glass-like molecular crystals / **Yu. V. Horbatenko**, O. O. Romantsova, A. I. Krivchikov and O. A. Korolyuk // 12-th Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, August 26–31, 2018: book of abstr. – Poland, Wrocław/ Wojanów, 2018. – P. 10.
15. Аномальний теплоперенос в молекулярних речовинах зі складною структурою / **Ю. В. Горбатенко**, О. О. Романцова, О. І. Кривчіков, О. О. Корольок // Функціональні матеріали для інноваційної енергетики – ФМІЕ-2019, 13–15 травня, 2019: тези доповідей. – Україна, Київ, 2019. – У– 13.
16. Теплопровідність молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами / **Ю. В. Горбатенко**, О. О. Романцова, О. І. Кривчіков, О. О. Корольок // XIV Міжнародна наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах", 3–5 грудня, 2019: тези доповідей. – Україна, Харків, 2019. – С. 96.

АНОТАЦІЯ

Горбатенко Ю. В. Теплопровідність молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2020.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню теплопровідності діелектричних молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами. Експериментальне дослідження теплопровідності проводилося методом стаціонарного плоского теплового потоку в широкому інтервалі температур, починаючи від температури рідкого гелію. Експериментально отримано температурні залежності теплопровідності молекулярних кристалів бензофенону, 4-бромбензофенону, пара-хлорнітробензолу в орієнтаційно-впорядкованих та пара-, пентахлорнітробензолу, фреонів в орієнтаційно-розупорядкованих станах. Виявлено, що теплопровідність досліджених молекулярних кристалів як у впорядкованому, так і в розупорядкованому станах, в області переважаання фонон-фононних процесів розсіяння, може бути представлена у вигляді суми трьох внесків – фононного, дифузного та термоактиваційного. Встановлено, що дифузний внесок в теплопровідність поліморфного кристалу, який визначається кількістю оптичних мод, залежить обернено пропорційно від кількості молекул в елементарній комірці. Показано, що термоактиваційний внесок в теплопровідність має місце як в орієнтаційно-впорядкованих, так і в орієнтаційно-розупорядкованих кристалах, і його величина лінійно залежить від енергії активації молекули; знайдено, що аналогічна лінійна залежність спостерігається для квазікристалів.

Ключові слова: теплопровідність, молекулярні кристали, поліморфізм, фонони, внутрішньомолекулярні моди, термоактиваційний механізм.

АННОТАЦІЯ

Горбатенко Ю. В. Теплопроводность молекулярных кристаллов, образованных лабильными молекулами. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.09 – физика низких температур. – Физико-технический институт низких температур имени Б. И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2020.

Диссертационная работа посвящена исследованию теплопроводности диэлектрических молекулярных кристаллов, образованных лабильными молекулами, в ориентационно-упорядоченных (бензофенон, 4-бромбензофенон, пара-хлорнитробензол) и ориентационно-разупорядоченных (пара-хлорнитробензол, пентахлорнитробензол, фреоны R-112 и R-113) состояниях. Экспериментальное исследование теплопроводности проводилось методом стационарного плоского теплового потока в широком интервале температур, начиная с температуры жидкого гелия.

Обнаружено, что в исследованных молекулярных кристаллах в области преобладания фонон-фононных процессов рассеяния имеет место аномальное увеличение теплопроводности с возрастанием температуры, которое обусловлено проявлением нового механизма теплопереноса.

Впервые экспериментально получена температурная зависимость теплопроводности моноклинного полиморфа 4-бромбензофенона; показано, что выше $T \geq 130$ К в нем наблюдался аномальный рост теплопроводности с увеличением температуры. Такой же эффект наблюдался в ориентационно-упорядоченной фазе бензофенона при температуре выше 90 К.

Установлено, что диффузный вклад в теплопроводность полиморфного кристалла, который определяется количеством оптических мод, обратно пропорционально зависит от количества молекул в элементарной ячейке. Это связано с сильной гибридизацией акустических фононов и низкочастотных оптических возбуждений фононов упорядоченного кристалла.

Наблюдаемое аномальное увеличение теплопроводности в веществах бензофенонового ряда может быть описано с помощью выражения Аррениуса. Показано, что рост теплопроводности в веществах бензофенонового ряда возникает вследствие проявления нового механизма переноса тепла за счет термостимулированных прыжковых возбуждений с энергиями, которые выше энергии акустического фононного спектра: прыжковые возбуждения связаны с некоторыми внутримолекулярными модами лабильной молекулы. Таким образом, в области преобладания фонон-фононных процессов рассеяния теплопроводность может быть представлена в виде суммы трех вкладов – фононного, диффузного и термоактивационного.

Впервые экспериментально исследованы температурные зависимости теплопроводности молекулярных поликристаллов пара-хлорнитробензола и пентахлорнитробензола. Обнаружено, что в этих кристаллах выше 100 К наблюдается аномальный рост теплопроводности с возрастанием температуры как в ориентационно-упорядоченной, так и в ориентационно-разупорядоченных фазах. Показано, что этот рост теплопроводности описывается с помощью выражения Аррениуса, что указывает на термоактивационный механизм

теплопереноса, который обусловлен внутримолекулярными возбуждениями. Установлено, что термоактивационный механизм не зависит от степени упорядочения молекул в кристалле и определяется их лабильностью.

Исследованы температурные зависимости теплопроводности фреонов R-112 и R-113; теплопроводность фреона R-112 в области температур 140–290 К в динамически ориентационно-разупорядоченной фазе была получена впервые. Анализ экспериментальных данных теплопроводности фреонов R-112 и R-113 показал, что выше температуры стеклования теплопроводность этих веществ демонстрирует экспоненциальный рост, что указывает на существование термоактивационного механизма теплопереноса, который обусловлен конформационной лабильностью молекул фреонов.

Был проведен анализ термоактивационного вклада в теплопроводность исследованных молекулярных кристаллов, образованных лабильными молекулами. Впервые установлено, что для этих кристаллов и для некоторых квазикристаллов, величина термоактивационного вклада линейно зависит от энергии активации молекул.

Ключевые слова: теплопроводность, молекулярные кристаллы, полиморфизм, фононы, внутримолекулярные моды, термоактивационный механизм.

ABSTRACT

Horbatenko Yu. V. Thermal conductivity of molecular crystals formed by flexible molecules. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics on speciality 01.04.09 – low temperature physics. – B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2020.

The thesis is devoted to the study of thermal conductivity of dielectric molecular crystals formed by flexible molecules. The thermal conductivity investigations have been carried out using the stationary steady-state heat flux method in wide temperature range beginning from liquid helium one. The temperature dependences of thermal conductivity of orientationally-ordered and orientationally-disordered molecular crystals have been experimentally obtained. It has been found that thermal conductivity of investigated molecular crystals in both ordered and disordered states, in the region of predominance of phonon-phonon scattering processes, can be represented as the sum of three contributions – phonon, diffuse and thermoactivation. It has been found that the diffuse contribution in thermal conductivity of a polymorphic crystal, which is determined by the number of optical modes, depends inversely on the number of molecules in the unit cell. Thermally-activated term appears both in orientational-ordered and orientational-disordered crystals and its value depends linearly on the molecule activation energy; analogous dependence was obtain for quasicrystals.

Keywords: thermal conductivity, molecular crystals, polymorphism, phonons, intramolecular modes, thermal activation mechanism.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 136-20.
Підписано до друку 01.06.2020. 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 
ТИПОГРАФИЯ
www.stil-izdat.com