

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

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

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Горбатенко Юлія Вікторівна**

УДК 538.9

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛІВ,  
УТВОРЕНИХ ЛАБІЛЬНИМИ МОЛЕКУЛАМИ**

01.04.09 – фізика низьких температур

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело \_\_\_\_\_ Ю. В. Горбатенко  
(підпис здобувача)

**Науковий керівник: Кривчіков Олександр Іванович,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор**

Харків 2020

## 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 встановлено температурні залежності теплопровідності молекулярних кристалів, які утворені лабільними молекулами. Показано, що в таких кристалах має місце зростання теплопровідності зі збільшенням температури в високотемпературній області, і цей ефект спостерігається як в повністю орієнтаційно-впорядкованих, так і в орієнтаційно-розупорядкованих фазах. Зростання теплопровідності зі збільшенням температури є нетиповим для діелектричного кристала – така поведінка теплопровідності зумовлена проявом нового механізму теплопереносу термоактиваційної природи.

Вперше отримана температурна залежність теплопровідності моноклінного поліморфа 4-бромбензофенону. Експериментальне дослідження моноклінного зразка проводилося в інтервалі температур 3–320 К. В області переважання фонон-фононних процесів розсіяння при температурах вище 130 К спостерігається аномальне зростання теплопровідності. Такий же ефект був зафіксований і в монокристалічному зразку 4-бромбензофенону з триклінною структурою, який являє собою його другу поліморфну модифікацію. Аномальне зростання теплопровідності в зразку із триклінною структурою спостерігалось при температурах вище 120 К. Нижче 120 К температурні залежності теплопровідності обох поліморфів 4-бромбензофенону демонструють дзвоноподібний вигляд, що є характерним для повністю орієнтаційно-

впорядкованого кристалу: ліва частина «дзвону» кривої теплопровідності пов'язана з розсіянням фононів на дефектах кристалічної решітки, а його права частина – з трьохфононними процесами розсіяння. В області переважання трьохфононних процесів розсіяння теплопровідність молекулярних кристалів може бути представлена за допомогою апроксимаційної залежності  $\kappa \sim A/T + B$ , де перший доданок відповідає за інтенсивність трьохфононних процесів розсіяння (фононний внесок), а другий доданок пов'язаний з теплопереносом короткохвильовими збудженнями, дифузонами (дифузний внесок).

На прикладі двох поліморфних фаз 4-бромбензофенону, а також деяких інших молекулярних кристалів, що демонструють явище поліморфізму, встановлено, що дифузний внесок в теплопровідність поліморфного кристалу, який визначається кількістю оптичних мод, обернено пропорційно залежить від кількості молекул в елементарній комірці. Ця тенденція спостерігається також для деяких орієнтаційно-впорядкованих молекулярних кристалів, що мають різну структуру та різну кількість молекул в елементарній комірці. Було зроблено припущення, що обернено пропорційна залежність дифузного внеску від кількості молекул в елементарній комірці пов'язана з сильною гібридизацією акустичних фононів та низькочастотних оптичних збуджень фононів впорядкованого кристалу.

Було проведено експериментальне дослідження теплопровідності монокристалічного бензофенону в орієнтаційно-впорядкованій фазі в інтервалі температур 4,7–270 К. Показано, що в інтервалі температур 15–85 К його температурна залежність теплопровідності слідує апроксимації  $\kappa \sim A/T + B$ . При температурах вище 90 К в бензофеноні спостерігається зростання теплопровідності зі збільшенням температури; встановлено, що це той же самий ефект, який спостерігався в двох поліморфах 4-бромбензофенону.

Із аналізу експериментальних даних були отримані значення параметрів  $A$  та  $B$  для опису температурних залежностей теплопровідності молекулярних кристалів бензофенонового ряду.

Спостережене аномальне зростання теплопровідності в орієнтаційно-впорядкованих кристалах бензофенонового ряду можна описати за допомогою рівняння Арреніуса, яке характеризує термоактиваційний процес. Було встановлено, що зростання теплопровідності в цих кристалах виникає внаслідок прояву нового механізму теплопереносу, який зумовлений термостимульованими стрибковими збудженнями внутрішньомолекулярних мод з енергіями, вищими за енергію акустичного фононного спектру. В двох поліморфних фазах 4-бромбензофенону стрибкові збудження зумовлені внутрішньомолекулярними коливаннями зв'язку C-Br; в бензофеноні стрибкові збудження пов'язані з деякими внутрішньомолекулярними модами лабільної молекули. Таким чином, в області переважання фонон-фононних процесів розсіяння температурні залежності теплопровідності поліморфів 4-бромбензофенону та бензофенону можуть бути представлені у вигляді суми трьох внесків – фононного, дифузного та термоактиваційного.

Вперше експериментально отримані температурні залежності теплопровідності молекулярних полікристалів пара-хлорнітробензолу (p-CNB) та пентахлорнітробензолу (PCNB). Дослідження теплопровідності орієнтаційно-розупорядкованої фази пара-хлорнітробензолу проводилися в інтервалі температур 30–200 К; його температурна залежність теплопровідності демонструє склоподібну поведінку: від 30 К до 77 К вона слабо зростає, а в області температур 77–100 К плавно переходить в "плато", після якого вище 100 К спостерігається аномальне зростання теплопровідності.

Температурна залежність теплопровідності пара-хлорнітробензолу в орієнтаційно-впорядкованій фазі демонструє типову для впорядкованого кристалу поведінку з яскраво вираженим максимумом при температурі  $T=14$  К. В інтервалі температур 15–115 К вона описується за допомогою виразу  $\kappa \sim A/T+B$ ; вище 115 К спостерігається експоненціальне зростання теплопровідності зі збільшенням температури, яке може бути представлене за допомогою рівняння Арреніуса.

Дослідження температурної залежності теплопровідності пентахлорнітробензолу в орієнтаційно-розупорядкованій фазі проводились в

інтервалі температур 5–260 K; показано, що його температурна залежність теплопровідності також має склоподібний характер подібно до орієнтаційно-розупорядкованої фази пара-хлорнітробензолу, проте температурна область "плато" пентахлорнітробензолу має значно більшу протяжність – вона сягає від 30 до 110 K, а вище 110 K його теплопровідність починає аномально зростати.

Спостережене зростання теплопровідності в пара- (p-CNB) та в пентахлорнітробензолі (PCNB) описується за допомогою рівняння Арреніуса, що вказує на термоактиваційний механізм перенесення тепла. Показано, що цей механізм зумовлений внутрішньомолекулярними збудженнями, які, в основному, пов'язані з коливанням нітрогрупи відносно фенільного кільця. На прикладі пара-хлорнітробензолу (p-CNB), який був досліджений в орієнтаційно-впорядкованій та в орієнтаційно-розупорядкованій фазах, встановлено, що термоактиваційний механізм не залежить від ступеня впорядкування молекул в кристалі, а визначається їх лабільністю.

Проведені експериментальні дослідження теплопровідності молекулярних полікристалів фреону-112 (R-112) та фреону-113 (R-113), які утворені конформаційно-лабільними молекулами в орієнтаційно-розупорядкованих фазах – в динамічно орієнтаційно-розупорядкованій фазі (пластичній фазі) та в станах орієнтаційного скла;  $\kappa(T)$  фреону-112 в динамічно орієнтаційно-розупорядкованій фазі була отримана вперше. Аналіз експериментальних даних молекулярних полікристалів фреону-112 та фреону-113 показав, що теплопровідність цих речовин вище їх температур склування демонструє експоненціальне зростання – це вказує на термоактиваційний механізм перенесення тепла, який зумовлений конформаційною лабільністю молекул фреону-112 та фреону-113.

Для опису аномального зростання теплопровідності в двох поліморфних фазах 4-бромбензофенону була запропонована феноменологічна модель термостимульованих перескоків, яка здатна якісно пояснити термоактиваційний механізм теплопереносу. В рамках цієї моделі, в молекулярному кристалі можуть існувати деякі внутрішньомолекулярні моди які можуть давати додатковий внесок в процес перенесення тепла. В обох поліморфах 4-бромбензофенону аномальне

зростання теплопровідності пов'язане з впливом внутрішньомолекулярного коливання зв'язку C-Br, оскільки отримані з експерименту значення енергій активації узгоджуються з розрахунковими даними теорії функціоналу густини (DFT-density functional theory), а також з літературними джерелами по раманівському розсіянню. В молекулярних кристалах, які утворені лабільними молекулами, низькоенергетичні внутрішньомолекулярні моди можуть переміщуватися стрибкоподібно по кристалу в результаті обмінних взаємодій між сусідніми молекулами, і тим самим переносити енергію збудження; а їх активація відбувається термічно.

Був проведений аналіз термоактиваційного внеску в теплопровідність на прикладі молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами. Були отримані значення нормуючого множника  $\kappa_0$ , який характеризує інтенсивність термоактиваційного процесу, та значення енергії активації молекул. Було встановлено, що величина термоактиваційного внеску в теплопровідність молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами, лінійно залежить від енергії активації молекул; більш детальний аналіз показав, що така залежність виконується для деяких квазікристалів. Такий результат був отриманий вперше.

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

## 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.

It has been experimentally established the temperature dependences of the thermal conductivity of molecular crystals formed by flexible molecules. It is shown that in such crystals there is a growth of the thermal conductivity when temperature is increase in the high-temperature region, and this effect is observed both in completely orientational-ordered and orientational-disordered crystals. The growth of the thermal conductivity together with temperature is atypical for a dielectric crystal – such behavior of the thermal conductivity is caused by the appearance a new heat transfer mechanism which has thermoactivation nature.

For the first time, the temperature dependence of the thermal conductivity for monoclinic polymorph of 4-bromobenzophenone (4-BrBP) was obtained. The experimental study of the monoclinic sample have been carried out in the temperature range 3–320 K.

In the region where phonon-phonon scattering processes are predominated an anomalous increase of the thermal conductivity at temperatures above 130 K has been observed

The same effect has been observed in 4-bromobenzophenone single-crystal sample which has a triclinic structure, and it is the second polymorphic modification of 4-BrBP. An anomalous increase in thermal conductivity in the triclinic sample has been observed above 120 K. Below 120 K, the temperature dependences of the thermal

conductivity both 4-bromobenzophenone polymorphs have been shown a bell-shaped form that is characteristic of a completely orientational-ordered crystal: left part of 'bell-shaped form' is associated with phonon scattering on crystalline lattice defects, and the right part one due to the three-phonon scattering processes.

In the region where three-phonon scattering processes are predominance the thermal conductivity of molecular crystals can be represented by the approximation  $\kappa \sim A/T+B$ , where the first term is responsible for the intensity of three-phonon scattering processes (phonon contribution), and the second term is related to the heat transfer through the short wave excitations so called diffusons (diffuson contribution).

On the example of two polymorphic phases of 4-bromobenzophenone, as well as some other molecular crystals which exhibited polymorphism phenomenon it has been found that the diffuse contribution to the thermal conductivity of a polymorphic crystal, which is determined by the number of optical modes, inversely depends on the number of molecules per unit cell. This tendency also has been observed for some orientational-ordered molecular crystals which have different structures and different number of molecules per unit cell. It has been suggested that the inverse dependence of the diffuse contribution from the number of molecules per unit cell is due to the strong hybridization between acoustic phonons and the low-frequency optical excitations of the ordered crystal.

An experimental study of the thermal conductivity of benzophenone single-crystal in the orientational-ordered phase in the temperature range of 4,7–270 K has been made. It was shown that the temperature dependence of thermal conductivity of the benzophenone follows the approximation  $\kappa \sim A/T+B$  in the temperature range 15–85 K. At temperatures above 90 K, there is a growth of the thermal conductivity with temperature increase in benzophenone; the same effect has been observed in two polymorphs of 4-bromobenzophenone crystals.

From the experimental data analysis the values of parameters A and B have been obtained – this parameters are describe the temperature dependences the thermal conductivity of molecular crystals of benzophenone series.



The observed anomalous increase in thermal conductivity in orientational-ordered crystals of the benzophenone series, can be described by the Arrhenius equation which characterizes some thermoactivation process. It has been found that the anomalous increase in thermal conductivity in the benzophenone series crystals arises due to the appearance of a new mechanism of heat transfer caused by thermostimulated excitation jumps of intramolecular modes with energies higher than the energy of the acoustic phonon spectrum.

In two polymorphic phases of 4-bromobenzophenone the excitation jumps are caused by intramolecular vibrations of the C-Br bond in the molecule; in benzophenone excitation jumps are associated with some intramolecular modes of the flexible molecule. Thus in the region where three-phonon scattering processes are predominant the temperature dependences of the thermal conductivity of 4-bromobenzophenone polymorphs and benzophenone can be represented as the sum of three contributions from phonons, diffusons and thermoactivation excitations .

For the first time the temperature dependences of the thermal conductivity of molecular polycrystals para-chloronitrobenzene (p-CNB) and pentachloronitrobenzene (PCNB) have been obtained experimentally. The thermal conductivity investigation of the orientational-disordered phase p-CNB has been made in the temperature range from 30 to 200 K; and thermal conductivity curve has been exhibited a glass-like behavior: from 30 K to 77 K it has been increased slightly, and in the temperature range 77–100 K it has been gradually transformed into a “plateau”, after that an abnormal increase of the thermal conductivity is taken place above 100 K.

The temperature dependence of thermal conductivity of para-chloronitrobenzene in the orientational-ordered phase have been demonstrated the typical behavior thermal conductivity curve for ordered crystal with a pronounced maximum at  $T=14$  K. In temperature range 15–115 K thermal conductivity has been described by the expression  $\kappa \sim A/T+B$  ; above 115 K there is an exponential growth of the thermal conductivity with temperature increase which can be represented by the Arrhenius equation.

The investigation of the temperature dependence of thermal conductivity of pentachloronitrobenzene (PCNB) in orientational-disordered phase has been carried out

in the temperature range 5–260 K. It has been shown that the thermal conductivity curve of the PCNB also has a glass-like character similar to the orientational-disordered phase of p-CNB, however, the PCNB “plateau” temperature range is much longer – it reaches from 30 to 110 K, and above 110 K the thermal conductivity of PCNB exhibits anomalous growth.

The observed growth of thermal conductivity in para- (p-CNB) and in pentachloronitrobenzene (PCNB) has been described by the Arrhenius equation, and it points to the thermoactivation mechanism of heat transfer. It has been shown thermoactivation mechanism is due to the intramolecular excitations, which are mainly associated with the fluctuation the nitrogroup relatively to the phenyl ring. On the example of para-chloronitrobenzene (p-CNB), which has been investigated in orientational-ordered and orientational-disordered phases, it has been found the thermoactivation mechanism does not depends from the degree`s ordering of molecules in the crystal, but it is determine by molecule`s flexibility.

The thermal conductivity investigations of molecular polycrystals freons R-112 and R-113 which formed by conformational-flexible molecules have been carried out experimentally; investigations have been made in orientational-disordered phases – in dynamically-disordered phase (so called plastic phase) and in orientational glass state. The thermal conductivity curve of the R-112 in dynamically-disordered phase has been got for the first time.

The experimental data analysis of molecular polycrystals freon-112 and freon-113 has been shown the thermal conductivity of these substances above their glass transition temperatures exhibited the exponential growth – such behavior indicates to thermoactivation heat transfer mechanism, which is caused by the conformational flexibility of R-112 and R-113.

To describe the anomalous growth of the thermal conductivity in two polymorphic phases of 4-bromobenzophenone a phenomenological model of thermostimulated excitation jumps has been proposed; this model is able to qualitatively explain the thermoactivation heat transfer mechanism. Within this model, some intramolecular modes of molecular crystal can give an additional contribution to heat transfer process.

In both 4-bromobenzophenone polymorphs, the anomalous increase in thermal conductivity is related to the effect of intramolecular vibrations of the C-Br bond, since the values of the activation energies obtained from the experiment are similarly with the calculated data from density functional theory (DFT) and consistent with the literature for IR-spectroscopy. In molecular crystals formed by flexible molecules, low-energy intramolecular modes can travel across the crystal by means of the exchange interaction jumps between neighbor molecules; intramolecular modes can transfer excitation energy and their activation is realized thermally.

The analysis of the thermally-activated term to the thermal conductivity has been carried out on the example of molecular crystals formed by flexible molecules. The value of the normalization factor  $\kappa_0$ , which characterizes the intensity of the thermoactivation process, and the value of the activation energy of the molecules has been obtained.

It has been found the thermally-activated term to thermal conductivity of molecular crystals formed by flexible molecules depends linearly on the molecule activation energy; analogous dependence has been obtained for quasicrystals. These results have been obtained for the first time.

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

### Список публікацій здобувача

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 16 наукових працях, серед яких 5 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах [1–5]:

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. Strzhemechny, 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. 015121–1015121–7. Режим доступу до журн.: <https://doi.org/10.1063/-1.5038676>.
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 Ll 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 Triphenyl-phosphite / **Horbatenko Yu. V**, A. I. Krivchikov, O. O. Romantsova, O. A. Korolyuk // 43<sup>rd</sup> 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: 5<sup>th</sup> 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. Кривчиков, 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/ Wojańów, 2018. – P. 10.

15. Аномальний теплоперенос в молекулярних речовинах зі складною структурою / **Ю. В. Горбатенко**, О. О. Романцова, О. І. Кривчіков, О. О. Королюк // 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. Королюк // XIV Міжнародна наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах", 3–5 грудня, 2019: тези доповідей. – Україна, Харків, 2019. – С. 96.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА ВИКОРИСТАНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
<b>РОЗДІЛ 1. ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ДІЕЛЕКТРИЧНОГО</b>	
<b>МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛА (ОГЛЯД).....</b>	<b>25</b>
1.1. Теплопровідність атомарних і молекулярних кристалів.....	25
1.2. Теоретичні моделі для опису механізмів перенесення тепла в молекулярному кристалі.....	31
1.2.1. Модель фононного газу.....	31
1.2.2. Феноменологічні моделі для опису перенесення тепла в розупорядкованих твердих тілах.....	34
1.2.3. Узагальнена теорія теплопровідності.....	36
1.3. Загальна характеристика молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами.....	39
Висновки.....	40
<b>РОЗДІЛ 2. ТЕХНІКА ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....</b>	<b>41</b>
2.1. Методи дослідження теплопровідності.....	41
2.2. Установка для дослідження ізобарної теплопровідності.....	43
2.3. Підготовка досліджених зразків.....	48
Висновки.....	52
<b>РОЗДІЛ 3. АНОМАЛЬНЕ ЗРОСТАННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ В</b>	
<b>МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛАХ БЕНЗОФЕНОНОВОГО РЯДУ.....</b>	<b>53</b>
3.1. Теплопровідність двох поліморфних фаз 4-бромбензофенону.....	55
3.2. Теплопровідність бензофенону.....	67
3.3. Аномальне зростання теплопровідності в двох поліморфах 4-бромбензофенону та в бензофеноні.....	73
Висновки.....	81

РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ПОВЕДІНКИ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛІВ, УТВОРЕНИХ ЛАБІЛЬНИМИ МОЛЕКУЛАМИ.....	83
4.1. Теплопровідність похідних нітробензолу: пентахлорнітробензолу та пара-хлорнітробензолу.....	83
4.2. Теплопровідність фреонів R-112 та R-113.....	93
4.3. Аналіз термоактиваційного внеску в теплопровідність.....	100
Висновки.....	105
ВИСНОВКИ.....	107
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ. ....	109
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	123
ДОДАТОК Б. Відомості про апробацію результатів дисертації.....	126



## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА ВИКОРИСТАНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- $\kappa$  – коефіцієнт теплопровідності  
 МФГ – модель фононного газу  
 ДРС – дворівневі системи  
 ТМ – тунельна модель  
 ММП – модель м'яких потенціалів  
 $g(\omega)$  – густина коливальних станів (ГКС)  
 $T$  – температура  
 $T_{\text{мін.}}$  – температура мінімуму теплопровідності  
 $T_{\text{макс.}}$  – температура максимуму теплопровідності  
 $\rho$  – густина  
 $k$  – стала Больцмана  
 $T_{\text{пл.}}$  – температура плавлення  
 $T_g$  – температура силювання  
 $\lambda$  – довжина вільного пробігу фононів  
 $\omega$  – частота коливань  
 $\kappa_{\text{мін.}}$  – мінімальне значення теплопровідності  
 $\kappa_{\text{макс.}}$  – максимальне значення теплопровідності  
 $\Theta$  – температура Дебая  
 $V_m$  – молярний об'єм  
 $\kappa_0$  – передекспоненціальний множник  
 $E$  – енергія активації  
 $E_{\text{мін.}}$  – мінімальне (порогове) значення енергії активації  
 $s, s'$  – індекси фононних гілок  
 $\mathbf{q}$  - хвильовий вектор  
 $C_{ss'}$  - матриця теплоємності взаємодіючих гілок  
 $v_{ss'}, v_{s's}$  – матриці швидкості звуку  
 $\tau_{ss'}$  – час релаксації (матриця взаємодії)

## ВСТУП

**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, пара-хлорнітробензолу, пентахлорнітробензолу, фреонів R-112 і R-113 – всі ці складні кристали утворені лабільними молекулами і можуть знаходитися в орієнтаційно-впорядкованій (бензофенони), орієнтаційно-розупорядкованій (пара-хлорнітробензол, 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  $\alpha$ -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 досить 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.

**Достовірність результатів та обґрунтованість положень і висновків забезпечувались:**

- надійністю використаної експериментальної методики, яка перевірялася за допомогою калібровочних експериментів;
- відтворюваністю експериментальних результатів, які були отримані для різних серій експериментів;

- узгодженням отриманих експериментальних результатів з результатами інших авторів та наявними теоретичними уявленнями;
- опублікуванням результатів та їх інтерпретації у провідних реферованих наукових журналах і їх обговоренням на вітчизняних та міжнародних конференціях.
- високим індексом цитування статей (35), що входять до матеріалів дисертації.

**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, були представлені на наступних міжнародних і вітчизняних 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.);
- 43<sup>rd</sup> 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);
- 5<sup>th</sup> 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);

- 12<sup>th</sup> 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].



# РОЗДІЛ 1

## ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ДІЛЕКТРИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛА (ОГЛЯД)

### 1.1. Теплопровідність атомарних та молекулярних кристалів

В ізотропному твердому тілі, відповідно до закону Фур'є, тепловий потік  $\mathbf{Q}$  є пропорційним градієнту температури  $\nabla T$  та пов'язаний з ним через коефіцієнт теплопровідності  $\kappa$  за такою формулою:

$$\mathbf{Q} = -\kappa \cdot \nabla T \quad (1.1)$$

Для анізотропних тіл у загальному випадку напрямок потоку тепла  $\mathbf{Q}$  може відрізнятись від напрямку градієнта температури, тоді закон Фур'є набуває наступного вигляду:

$$Q_i = -\sum_j \kappa_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad (1.2)$$

де коефіцієнти  $\kappa_{ij}$  утворюють симетричний тензор другого рангу, в якому виконується рівність  $\kappa_{ij} = \kappa_{ji}$ .

Найзручнішими об'єктами для дослідження теплопровідності є атомарні криокристали благородних газів. У вузлах атомарних кристалічних решіток знаходяться атоми, які пов'язані один з одним слабкими міжмолекулярними силами або т. зв. силами Ван-дер-Ваальса. На рис. 1.1 наведена температурна залежність теплопровідності типового представника атомарних кристалів криптонію [17] – вона має дзвоноподібний вигляд з яскраво вираженим максимумом, де праворуч від максимуму теплопровідності основний механізм переносу тепла визначається трьохфононними процесами розсіяння ( $\kappa \sim T^{-1}$ ), ліворуч від максимуму теплопровідності теплоперенос визначається розсіянням фононів на різних дефектах кристалічної решітки (границі  $\kappa \sim T^3$ , дислокації  $\kappa \sim T^2$ , домішки  $\kappa \sim T^0$ ). Такі температурні залежності механізмів розсіяння зумовлені залежністю відповідних швидкостей релаксації фононів від частоти [17]. Якщо механізми розсіяння фононів є незалежними один від одного, тоді теплопровідність можна представити у вигляді суми теплопорів різних

механізмів розсіювання фононів як  $W \equiv \sum \kappa_i^{-1}$  – цей вираз відомий як аналог правила Маттісена [18]. У випадку досконалих (ідеальних), бездефектних кристалів, в області низьких температур теплопровідність визначається граничним розсіюванням фононів як  $\kappa \sim T^3$ .

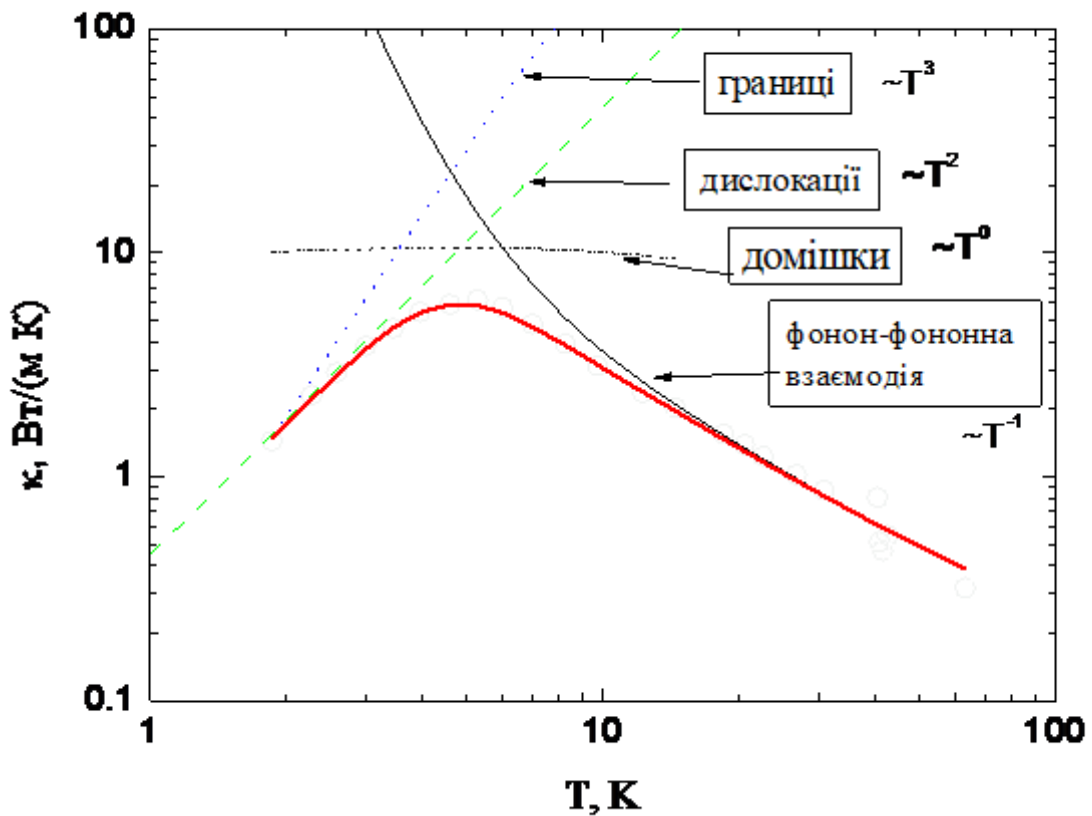


Рис. 1.1. Температурна залежність теплопровідності кріптону [17]. Колами та червоною лінією показані експериментальні дані та апроксимаційна крива; тонкими пунктирними лініями показані степеневі залежності, які характерні для певних процесів розсіювання фононів.

Будова просторової решітки молекулярного кристала є трохи складнішою ніж просторова решітка атомарного кристала, оскільки в молекулярному кристалі, крім трансляційних коливань молекул, які зумовлені зміщенням центрів тяжіння молекул, відбуваються орієнтаційні коливання, лібрації. Додаткові ступені свободи молекули вносять додатковий внесок в термодинамічні та кінетичні

властивості молекулярних кристалів. Це призводить до того, що молекулярні кристали можуть існувати як в орієнтаційно-впорядкованому стані, так і в станах з різним ступенем впорядкування.

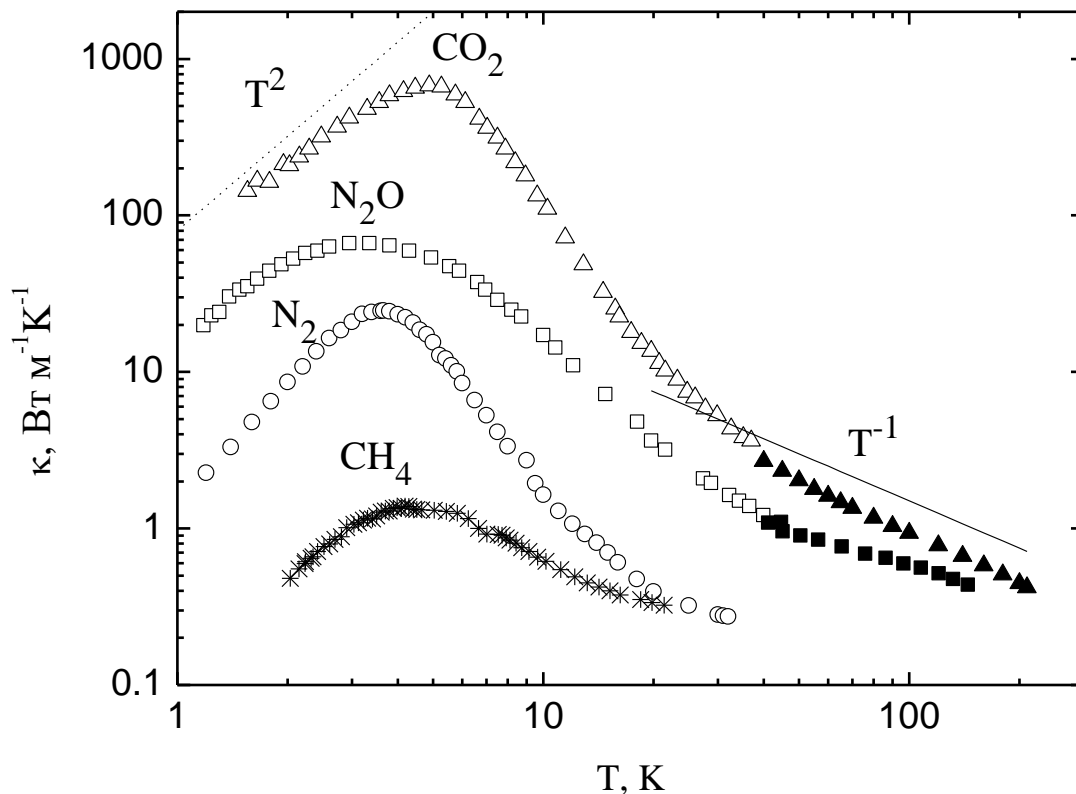


Рис. 1.2. Температурні залежності теплопровідності молекулярних кристалів в орієнтаційно-впорядкованих фазах при рівноважному тиску пари:  $\text{CO}_2$   $\Delta$  – [19];  $\blacktriangle$  – [20];  $\text{N}_2\text{O}$   $\square$  – [21];  $\blacksquare$  – [22];  $\text{N}_2$   $\circ$  – [23];  $\text{CH}_4$   $*$  – [19].

Температурна залежність теплопровідності  $\kappa(T)$  орієнтаційно-впорядкованого молекулярного кристала також має дзвоноподібний вигляд, який є типовим для досконалих кристалів інертних газів, напр.,  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ . На рис. 1.2 наведені температурні залежності теплопровідності різних молекулярних кристалів –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  в орієнтаційно-впорядкованих фазах при рівноважному тиску пари: видно, що  $\kappa(T)$  молекулярного кристала зростає зі зниженням температури, досягає максимуму і далі зменшується за степеневим законом  $\kappa(T) \sim T^n$ , де

показник степеня  $n \approx 2$  не відповідає механізму розсіяння фононів на границях кристала, який домінує при низьких температурах в кристалічних зразках зтверділих інертних газів.

Положення максимуму теплопровідності визначається різними механізмами розсіяння фононів, а його величина визначається чистотою і якістю кристала. При температурах нижчих за максимум теплопровідності ( $T < T_{\max}$ ), основним механізмом розсіяння фононів є розсіяння на різних кристалічних дефектах – межзеренних границях і дислокаціях; при температурах вищих за максимум теплопровідності ( $T > T_{\max}$ ) основним механізмом розсіяння є трьохфононні процеси розсіяння, поведінка яких в випадку молекулярних кристалів тільки якісно описується законом  $\kappa(T) \sim T^{-1}$  [24].

При дослідженні ізохорної та ізобарної теплопровідності інертних газів [25], а пізніше – більш складних молекулярних кристалів: орієнтаційно-впорядкованих спиртів, клатратних гідратів, було виявлено, що теплопровідність, починаючи від  $T_{\max}$  теплопровідності і до кімнатних температур, набуває вигляду  $\kappa = A/T + B$ , де перший доданок ( $A/T$ ) зумовлений трьохфононними процесами розсіяння, а другий доданок  $B$ , який не залежить від температури, пов'язаний з додатковим механізмом переносу тепла короткохвильовими збудженнями або т. зв. «дифузними» модами [26-27]. При дослідженні двох поліморфних фаз циклогексанолу з різними структурами та різною кількістю молекул  $Z$  в елементарній комірці, було виявлено, що дифузний внесок в теплопровідність в двох поліморфах відрізняється – це добре видно в координатах  $T \cdot \kappa$  від температури (див. рис. 1.3).

Наступним прикладом твердого тіла є аморфні речовини: вони не мають дальнього порядку – ні трансляційного, ні орієнтаційного. Теплопровідність аморфних твердих тіл є нижчою за величиною, ніж теплопровідність відповідного кристалу у всьому інтервалі температур: при температурі нижче 1 К температурна залежність  $\kappa(T)$  є пропорційною  $T^2$ ; в області температур 2–10 К теплопровідність демонструє вихід на плато і подальше зростання теплопровідності зі збільшенням температури (т. зв. універсальна склоподібна поведінка) [29]. Плато в

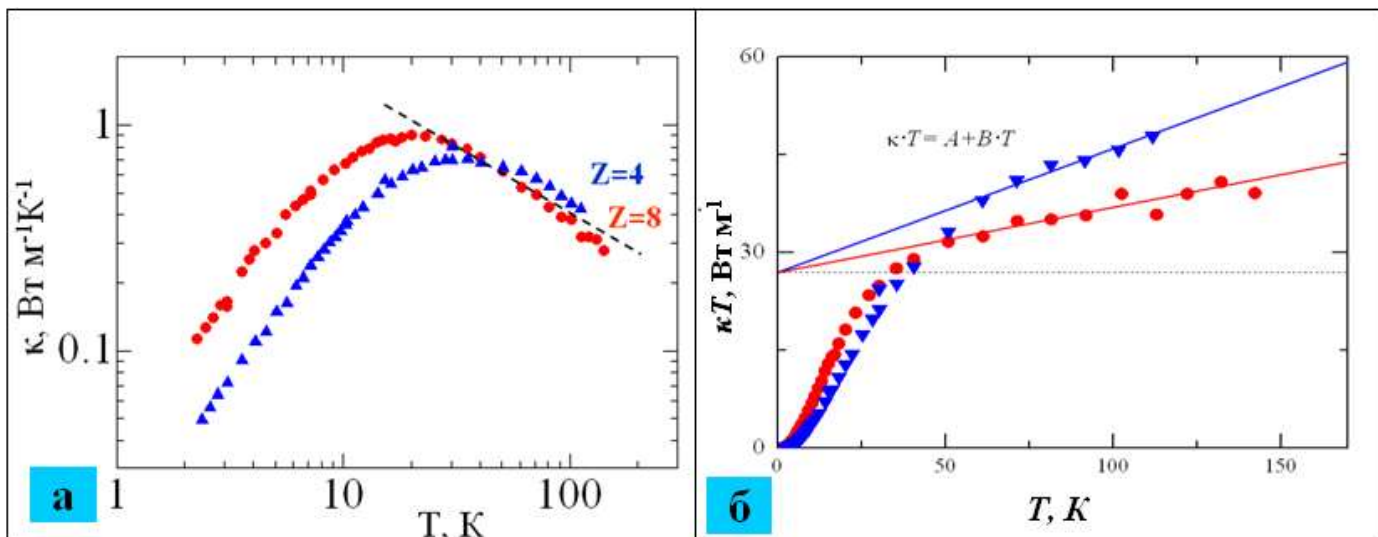


Рис. 1.3. Температурні залежності теплопровідності двох поліморфних фаз циклогексанолу: а) в координатах  $\kappa(T)$  від температури; б) в координатах  $T \cdot \kappa$  від температури [28]. Колами показана фаза II, трикутниками показана фаза III, штриховою лінією показана залежність  $\kappa(T) = A/T + B$ , кольоровими лініями показано дифузний внесок  $B$  в теплопровідність двох поліморфних фаз циклогексанолу.

теплопровідності відповідає збудженню ділянки спектра локалізованих коливань в густині коливальних станів (ГКС) в області частот 2–10 МеВ. У приведених координатах теплоємності  $C_p/T^3$  від температури ця особливість проявляється як широкий максимум, який ще називають калориметричним бозонним піком – він спостерігається в області температур 3–10 К. Виникнення такої особливості пояснюють надлишковою порівняно з дебаєвською  $g_D(\omega)$  густиною коливальних станів  $g(\omega)$ . Загальновизнано, що бозонний пік є характеристикою коливального спектра аморфних твердих тіл.

Крім орієнтаційно-впорядкованих і аморфних твердих тіл існують орієнтаційно-розупорядковані молекулярні кристали. В орієнтаційно-розупорядкованому кристалі відсутній дальній орієнтаційний порядок, але має місце динамічне орієнтаційне розупорядкування, яке характеризується тим, що центри тяжіння молекул знаходяться у вузлах кристалічної решітки, а молекули розподіляються випадковим чином між еквівалентними орієнтаціями [30].

Орієнтаційно-розупорядковані фази можна отримати при зміні температури і швидкості охолодження при тиску насиченої пари [30]. На рис. 1.4 схематично показані різні стани простої молекулярної системи.

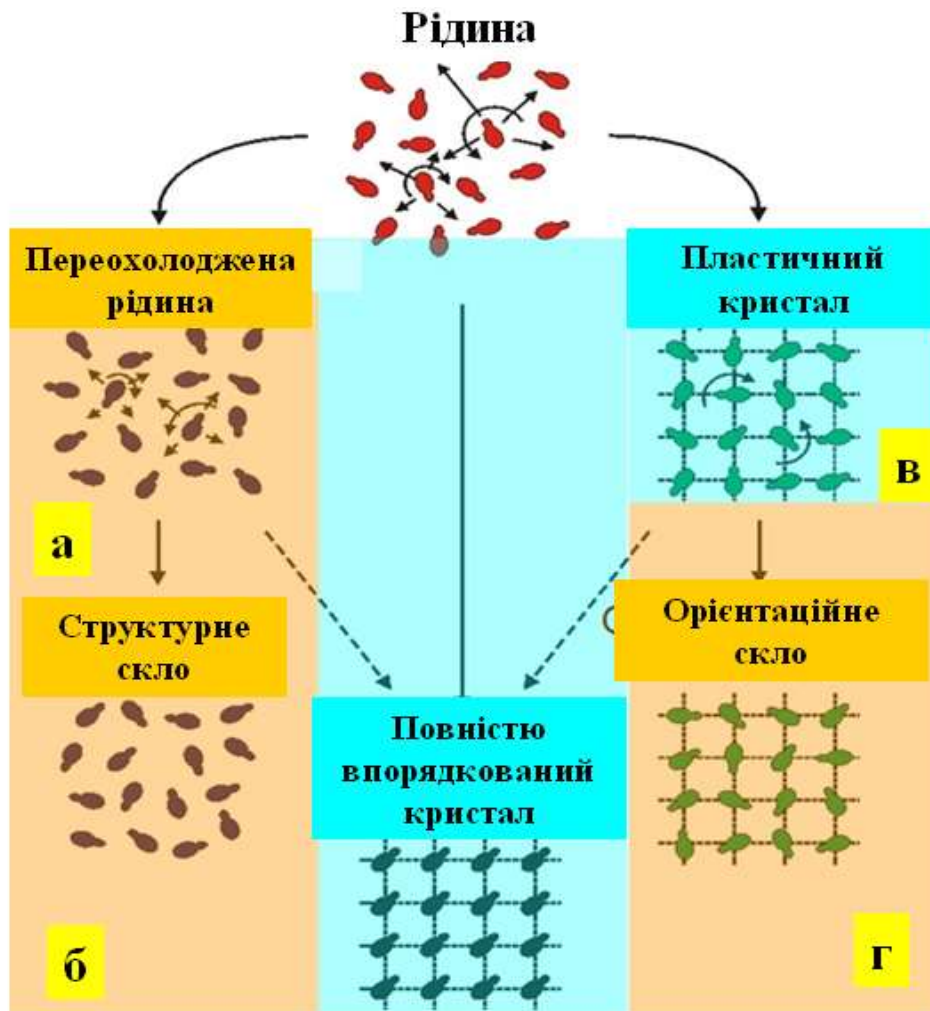


Рис. 1.4. Схематичне представлення різних станів простої молекулярної системи [30]: буквами позначені різні орієнтаційно-розупорядковані фази.

Із переохолодженої рідини (рис. 1.4а) при різкому зниженні температури нижче температури склування при заморожуванні руху молекул утворюється структурне скло (рис. 1.4б); при помірних швидкостях охолодження з переохолодженої рідини можна отримати або впорядковану фазу, або пластичний кристал (рис. 1.4в). У стані пластичного кристала, молекули, розташовуючись у вузлах решітки, можуть здійснювати термоактиваційні переорієнтації, вільно обертатися або ж мати загальмоване обертання. У пластичному кристалі є дальній

трансляційний порядок в розташуванні молекул, але немає орієнтаційного порядку, оскільки молекули можуть здійснювати провороти. При охолодженні пластичного кристала можна отримати або орієнтаційне скло (рис. 1.4г), або повністю впорядковану фазу.

Орієнтаційне скло являє собою кристал, в якому трансляційний порядок співіснує з деяким безладом за орієнтаціями. Відмінною рисою цього стану є те, що нижче температури склування  $T_g$  речовина знаходиться в стані орієнтаційного скла; при температурі вище температури склування ( $T > T_g$ ) реалізується стан пластичного кристала. Повністю впорядкований кристал є термодинамічно стабільною фазою; стани структурного та орієнтаційного скла завжди є метастабільними. Орієнтаційне розупорядкування спостерігається в багатьох молекулярних кристалах, напр., в деяких спиртах, фреонах та ін.

## **1.2. Теоретичні моделі для опису механізмів перенесення тепла в молекулярному кристалі**

В даному підрозділі розглянуто теоретичні моделі, які найчастіше використовуються для опису механізмів перенесення тепла в упорядкованих молекулярних кристалах та в кристалах з різним ступенем впорядкування.

### **1.2.1. Модель фононного газу**

В діелектричних кристалах тепло розповсюджується квантованими коливаннями кристалічної решітки, які називаються фононами. Фонони в твердому тілі розглядають як газ слабо взаємодіючих квазічастинок: під дією градієнта температури вони розповсюджуються по кристалу від більш нагрітої області до більш холодної. Такий опис теплопереносу в діелектричному кристалі відомий як модель фононного газу (МФГ). В МФГ кожен фонон характеризується частотою  $\omega$ , квазіімпульсом  $\mathbf{q}$ , поляризацією та довжиною хвилі  $\lambda$ . Залежність частоти  $\omega$  від квазіімпульсу  $\mathbf{q}$  називається законом дисперсії. В такому представленні передача тепла здійснюється за рахунок нормальних коливальних мод або стоячих плоских хвиль.

В комірці Вігнера-Зейтца будь-якого кристала інертних елементів знаходиться тільки один атом, тому їхній фононний спектр має лише акустичні гілки – одну поздовжню  $l$  та дві поперечні  $t_1$  та  $t_2$  [31]. Якщо в елементарній комірці знаходиться більше одного атома (молекули), то фононний спектр кристала має три акустичні гілки і додаткові до них оптичні гілки (рис. 1.5а).

З точки зору МФГ в діелектричному кристалі основними теплоносіями є акустичні фонони: вони мають відмінну від нуля групову швидкість, яка визначається як  $v = \frac{\partial \omega}{\partial k}$ ; оптичні фонони не вносять суттєвого внеску в перенесення тепла, оскільки мають незначну групову швидкість, але вони можуть впливати на процеси теплопереносу внаслідок взаємодії з акустичними фонами [32]. З огляду на свою природу, фонони є решітковими хвилями; проте з точки зору передачі енергії їх можна розглядати як хвильові пакети з кінцевим набором фононів із різними довжинами хвиль з різними фазами та амплітудами. Коли розміри системи є багато більшими, ніж просторова протяжність фононного хвильового пакета, то його можна розглядати як квазічастинку, і тоді теплопровідність можна описати в термінах кінетичної теорії [33].

Кінетична теорія може пояснити спостережений в експерименті внесок в теплопровідність ( $A/T$ ) як результат взаємодії квазічастинок, але вона не може дати фізичну інтерпретацію додаткового внеску  $B$  в теплопровідність, що є одним з істотних недоліків МФГ. Щоб врахувати дуалістичну природу фононів, їх слід розуміти як колективні збудження, яким притаманні властивості і квазічастинок, і хвиль [34]: тоді додатковий внесок в теплопровідність  $B$  пов'язаний із хвильовою природою фононів.

Наступним недоліком МФГ є використання некоректного закону дисперсії, отриманого з моделі Дебая. В моделі Дебая вважається, що, в основному, три акустичні моди, які мають ненульову групову швидкість, визначають теплопровідність; і в густині станів ці моди дають квадратичну залежність від частоти. Густина станів фононів реального кристала має більш складну частотну



залежність: це показано на рис. 1.5б, де схематично наведено густину коливальних станів (ГКС) фононів атомарного кристала.

Суцільною лінією показана ГКС реального кристалу: максимуми і мінімуми відповідають особливостям Ван-Хова; штриховою лінією показана апроксимація відповідно до моделі Дебая:  $g(\omega) \sim \omega^2$ . Незважаючи на свою простоту, наближення Дебая дає правильний результат для термодинамічних характеристик лише в

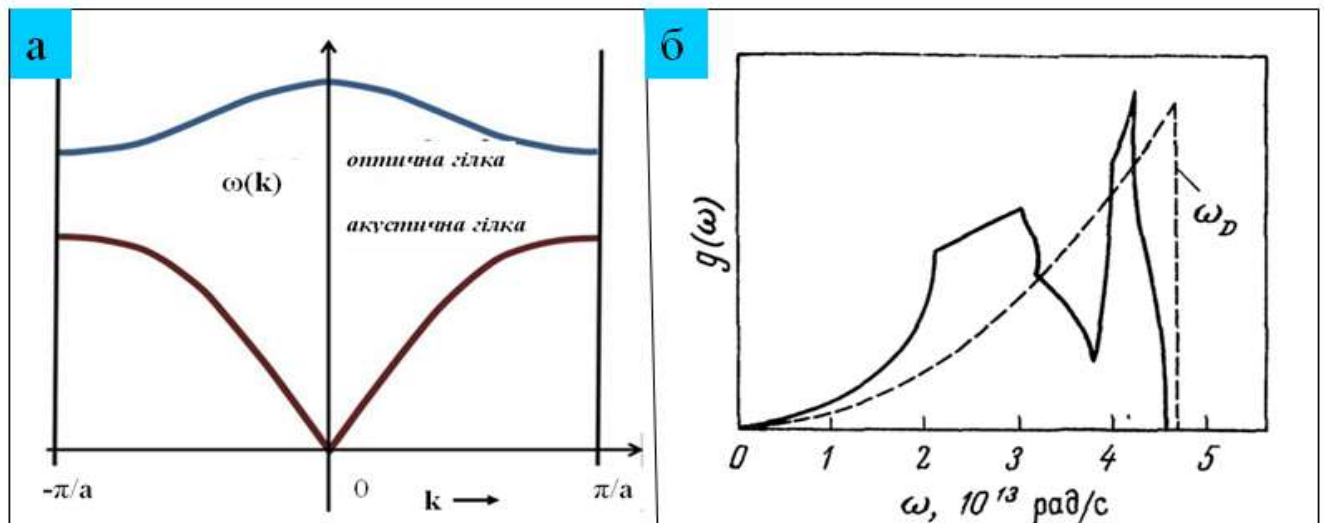


Рис. 1.5. Фононний спектр молекулярного кристала: а) дисперсійна крива  $\omega(k)$  для двохатомного ланцюжка Борна-Кармана: коричнева лінія – акустична гілка; синя лінія – оптична гілка; б) густина коливальних станів фононів (ГКС) атомарного кристала (схема): суцільна лінія – реальна ГКС, штрихова лінія – ГКС в наближенні Дебая [35].

області низьких температур ( $T < (0,1-0,15) \omega_D$ ) [31]. Іноді даний підхід ще називають часово-релаксаційної моделлю теплопровідності Дебая-Пайерлса, що являє собою модифіковану модель фононного газу (МФГ) [24].

В молекулярних кристалах, крім трансляційного руху молекули як цілого, необхідно враховувати її обертальні коливання і коливання атомів або груп атомів всередині молекули: така взаємодія акустичних фононів з іншими збудженнями призводить до зміни фононного спектру і це може впливати на теплопровідність.

## 1.2.2. Феноменологічні моделі для опису перенесення тепла в розупорядкованих твердих тілах

В аморфних твердих тілах через відсутність періодичності, коли довжина вільного пробігу фононів стає співвимірною з довжиною хвилі фонона, квазічастинковий опис теплопереносу стає непридатним. Енергетичний спектр розупорядкованого кристала є значно складнішим, ніж спектр впорядкованого – перетини між акустичними та оптичними збудженнями мають більш заплутаний характер. Для опису теплопереносу в розупорядкованих кристалах використовують різні феноменологічні моделі.

Температурна залежність теплопровідності аморфних твердих тіл є нижчою у всій області температур, ніж в їх кристалічних аналогах, і змінюється приблизно як  $T^2$  нижче 1 К, плавно переходячи в плато; вище плато спостерігається плавне зростання теплопровідності зі збільшенням температури. Теплопровідність слабо розупорядкованих систем можна розрахувати за допомогою теорії збурень [36-37]; для сильно розупорядкованих і аморфних систем використовують модель Кахілла-Поля [38], тунельну модель (ТМ) [39-40] та модель Алена-Фельдмана [41].

Згідно з моделлю Кахілла-Поля перенесення енергії здійснюється локалізованими фононами з малою довжиною вільного пробігу, а перенесення тепла визначається випадковими блуканнями теплової енергії між кластерами сусідніх атомів, які коливаються з випадковими фазами. Модель Кахілла-Поля є розвитком моделі Ейнштейна з деякими поправками: в ній використовуються експериментальні значення швидкості звуку і густини, вважаючи, що вони не змінюються зі зміною температури. Теплопровідність визначається випадковою дифузією між локалізованими збудженнями, припускаючи, що мінімальний час життя кожного коливання дорівнює напівперіоду коливання і не враховується різниця між поздовжньою і поперечними поляризаціями. Модель Кахілла-Поля дає оцінку т.зв. мінімальної теплопровідності [42].

В тунельній моделі (ТМ) припускається, що в аморфних речовинах/в склі існують низькоенергетичні тунельні дворівневі системи (ДРС), які є

локалізованими станами з малою енергією збудження; переходи між цими енергетичними станами здійснюються шляхом тунелювання. Концепція ДРС пояснює квадратичну залежність теплопровідності від температури при температурах нижче 1 К сильним резонансним розсіянням звукових мод на ДРС.

Для опису склоподібної поведінки теплопровідності при температурах вище 1 К використовують модель м'яких потенціалів (ММП) [43], яка є розвитком і узагальненням тунельної моделі. У ММП припускається слабе зчеплення звукових хвиль з трьома типами локалізованих збуджень (м'якими модами). Розсіяння звукових хвиль на м'яких модах є непружним або резонансним. ММП добре описує низькотемпературні особливості поведінки теплопровідності аморфних твердих тіл.

Щоб описати процес перенесення тепла в аморфних речовинах в широкому інтервалі температур Ален і Фельдман [41] вперше ввели три класи теплових збуджень – пропагони, дифузони, локони. Така класифікація зумовлена тим, що довжина вільного пробігу фононів  $\lambda$  є сильно структурно-чутливою характеристикою – її величина може змінюватися від нанометрів в розупорядкованих матеріалах до декількох міліметрів в досконалих монокристалах.

Пропагони є модами, що розповсюджуються: вони можуть переміщуватися зі швидкістю звуку в діапазоні від сотень до десятків міжатомних відстаней як типові фонони. Середня відстань розповсюдження пропагона дорівнює довжині вільного пробігу фонона. Другий клас теплових збуджень – дифузони; вони просторово делокалізовані та переносять тепло дифузно. Перехід від пропагонів до дифузонів називається границею Іоффе-Регеля; моди в області переходу мають змішаний характер. Третій клас теплових збуджень називають локонами – вони просторово локалізовані і обмежені в певній області твердого тіла. В моделі Алена-Фельдмана всі три типи теплових збуджень – пропагони, дифузони, локони – є гармонічними нормальними модами: пропагони і дифузони є модами, що розповсюджуються; локони є локалізованими модами. Границя між модами, що

розповсюджуються, і локалізованими модами називається границею рухливості [44].

Ален і Фельдман запропонували нову термінологію для фононів в аморфних твердих тілах і запровадили новий метод розрахунку теплопровідності, заснований на реальних коливаннях в аморфному матеріалі з використанням формули Гріна-Кубо. Також за допомогою формул Гріна-Кубо можна розрахувати внески різних мод в теплопровідність. Модель Алена-Фельдмана пояснює додатковий внесок в теплопровідність як наслідок прояву хвильової природи фононів.

### 1.2.3. Узагальнена теорія теплопровідності

Узагальнена теорія теплопровідності являє собою концепцію квантово-механічного тунелювання тепла [45]: в рамках цієї концепції фонони можуть не тільки розповсюджуватися як квазічастинки, але й можуть тунелювати у вигляді хвиль від однієї фононної гілки до іншої, що зумовлено квантовою природою фонона. Цю теорію можна застосовувати для речовин як в упорядкованому, так і в розупорядкованому станах. Із загальної теорії дисипативних квантових систем автори отримали мікроскопічне рівняння для переносу тепла фононами, в якому теплопровідність зводиться або до наближення Пайєрлса для впорядкованих речовин (квазічастинковий внесок  $A/T$ , який включає в себе процеси розсіяння фононів), або до наближення Алена-Фельдмана в гармонічно-розупорядкованих твердих тілах (квазіхвильовий внесок  $B$ , який відповідає за хвильові властивості фононів), включаючи всі проміжні випадки, де обидва ефекти є актуальними.

Тунельні ефекти є незначними в кристалах, але вони стають істотними в розупорядкованих системах, в яких внаслідок ангармонізму відбувається перемішування різних типів збуджень, тобто тунелювання відбувається між гібридизованими (змішаними) станами або коли відстань між фононними гілками стає співвимірною з шириною їх лінії – це відповідає виникненню області перекриття між збудженнями в законі дисперсії: чим більше перекриття, тим більша ймовірність виникнення тунелювання.

Наочно це показано на рис. 1.6, на якому як приклад наведений закон дисперсії складного кристала  $\text{CsPbBr}_3$ . Сірими лініями показані низькоенергетичні плоскі (оптичні) гілки; заштриховані сірі області – це напівширина фононів; кольоровими колами показані власні фононні стани: зеленим позначені збудження, які розповсюджуються (акустичні фонони), синім показані збудження, які не розповсюджуються (оптичні фонони); червоним кольором показані перетини між оптичними збудженнями, в яких з найбільшою ймовірністю відбувається квазіхвильове тунелювання, що є каналом додаткового теплопереносу.

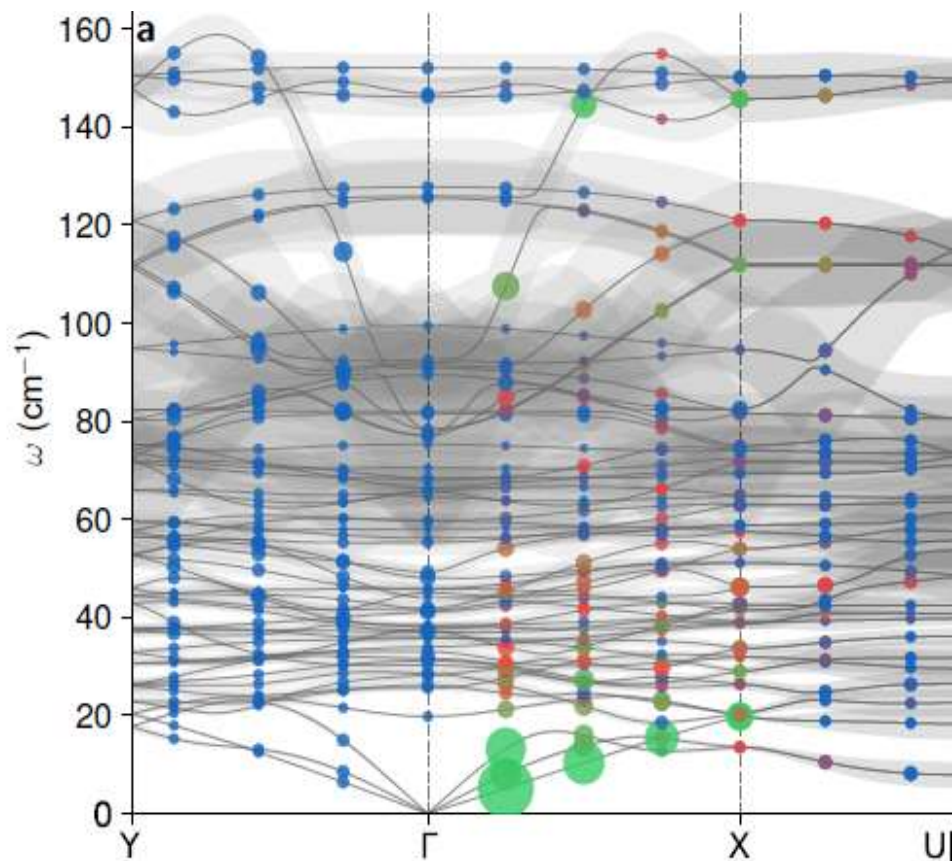


Рис. 1.6. Фононний спектр складного кристала  $\text{CsPbBr}_3$ . Кольором показані різноманітні фононні стани [45].

До аналогічних висновків дійшли автори роботи [Transition from crystal-like to amorphous-like heat conduction in structurally-complex crystals / Preprint by Riley Hanus, Janine George], які проводили дослідження теплопровідності складного

молекулярного кристалу  $\text{Yb}_{14}\text{MSb}_{11}$  (M – це Mn або Mg) за допомогою непружного розсіяння нейтронів, теорії функціонала густини (DFT) та динаміки кристалічної решітки. Якщо теплопровідність розглядати як квадратну матрицю, яка складається з рядків та стовпців, що відповідають власним фононним станам з однаковим хвильовим вектором  $\mathbf{q}$ , то загальна теплопровідність дорівнює сумі всіх компонент цієї матриці, тобто:

$$\kappa = \sum_{\mathbf{q}_{ss'}} C_{ss'}(\mathbf{q}) \cdot v_{ss'}(\mathbf{q}) \cdot v_{s's}(\mathbf{q}) \cdot \tau_{ss'}(\mathbf{q}) \quad (1.3)$$

де  $C_{ss'}$  – це матриця теплоємності,  $v_{ss'}(\mathbf{q}) \cdot v_{s's}(\mathbf{q})$  – матриці швидкості звуку,  $\tau_{ss'}(\mathbf{q})$  – час релаксації;  $s$  і  $s'$  – це індекси, які позначають конкретну фононну гілку.

В моделі фононного газу вираз (1.3) спрощується, оскільки вважається, що тільки діагональні члени дають основний внесок в теплопровідність, а недіагональними членами нехтують, тобто фонони розглядають як квазічастинки:

$$\kappa_{ph} = \sum_{\mathbf{q}_s} C_s(\mathbf{q}) \cdot v_s(\mathbf{q})^2 \cdot \tau_{ss'}(\mathbf{q}) \quad (1.4)$$

З експериментальних досліджень теплопровідності молекулярних кристалів відомо, що крім фононного механізму теплопереносу, існує додатковий канал теплопереносу, дифузний, що пов'язаний з хвильовою природою фононів. З точки зору матричного формалізму, цей канал виникає внаслідок врахування взаємодії між фононними гілками або недіагональних членів матриці:

$$\kappa_{diff} = \sum_{\mathbf{q}_{ss'}}^{s \neq s'} C_{ss'}(\mathbf{q}) \cdot v_{ss'}(\mathbf{q}) \cdot v_{s's}(\mathbf{q}) \cdot \tau_{ss'}(\mathbf{q}) \quad (1.5)$$

Таким чином, узагальнена теорія теплопровідності вирішує проблему точного прогнозування теплових властивостей кристалів з ультранизькою або склоподібною теплопровідністю, оскільки дозволяє враховувати всі властивості теплоносіїв – і квазічастинкові, і хвильові.

### 1.3. Загальна характеристика молекулярних кристалів, утворених лабільними молекулами

Дана дисертаційна робота присвячена дослідженню теплопровідності кристалічних матеріалів, утворених лабільними молекулами. Лабільні молекули – це молекули, в яких малі зміни енергії або просторового розташування атомних ядер (геометричної конфігурації) призводять до істотних, часом якісних, змін властивостей. До цього типу належать молекули, значна деформація яких відбувається при малих змінах (менше 10 кДж/моль) енергії. Характерною особливістю лабільних молекул є те, що на їх структуру значно впливають внутрішньомолекулярні взаємодії [46]. Молекулярні кристали, утворені лабільними молекулами, можуть утворювати як впорядковані, так і розупорядковані фази. Існують різні типи лабільності, наприклад, майже вільне обертання навколо окремих зв'язків, слабкі зміни відстаней між окремими фрагментами і т.д.

Надзвичайний інтерес з точки зору дослідження теплових властивостей становлять речовини, які демонструють явище поліморфізму. Під поліморфізмом розуміють здатність деяких речовин існувати в станах з різною атомно-кристалічною структурою. Оскільки теплопровідність є структурно-залежною властивістю, то дослідження теплопровідності поліморфних фаз є важливим для розуміння різних процесів, які відбуваються цих фазах, і відкриває великі перспективи для виявлення нових цікавих ефектів.

Передумовою для даних досліджень були дослідження теплопровідності двох поліморфних фаз циклогексанолу  $C_6H_{11}OH$  в орієнтаційно-впорядкованих станах (фази II і III) [28]. Було виявлено, що температурні залежності теплопровідності обох поліморфів циклогексанолу, в області температур від максимуму теплопровідності і до найвищих температур вимірювання, можуть бути представлені у вигляді залежності  $\kappa = A/T + B$ , але з невеликою різницею – внесок  $(A/T)$  залишається однаковим, а внесок  $B$  відрізняється в два рази (див. рис. 1.3). Густина, температура Дебая поліморфних фаз циклогексанолу мають близькі

значення; відмінність полягає в структурі і в кількості молекул  $Z$  в елементарній комірці.

Щоб встановити як залежить внесок  $B$  від структури і від кількості молекул в елементарній комірці, спеціально були підібрані молекулярні кристали, які утворені лабільними молекулами, і які: а) демонструють поліморфізм; б) мають в своєму спектрі низькоенергетичні оптичні моди, які можуть перетинатися з акустичними фононними гілками. В даній роботі проведено дослідження теплопровідності двох поліморфних фаз 4-бромбензофенону, бензофенону в орієнтаційно-впорядкованих фазах; пара-хлорнітробензолу та пентахлорнітробензолу; і фреонів R-112 та R-113 в орієнтаційно-розупорядкованих фазах. Всі перераховані вище кристали утворені лабільними молекулами – вони маловивчені: в літературі є дані про структуру цих кристалів, проте відсутня інформація про їхні теплові властивості, зокрема, теплопровідності (за винятком фреонів R-112 та R-113 в різних фазах), що робить дану роботу актуальною.

## Висновки

В розділі 1 коротко розглянуто теплопровідність молекулярного кристала, описані основні механізми перенесення тепла в атомарних і простих молекулярних кристалах; розглянуто різні моделі для опису теплопереносу в упорядкованому молекулярному кристалі (МФГ) та в розупорядкованих і аморфних твердих тілах (феноменологічні моделі: тунельна модель, модель Кахілла-Поля і модель Алена-Фельдмана). Розглянуто узагальнену теорію теплопровідності, яка пояснює теплоперенос як для впорядкованих, так і розупорядкованих/аморфних речовин в рамках єдиного квантово-механічного підходу, а також дано визначення лабільних молекул.

Таким чином, **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.



## РОЗДІЛ 2

### ТЕХНІКА ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В даному розділі описано метод плоского стаціонарного теплового потоку для дослідження теплопровідності, його переваги і недоліки. Наведено опис експериментального обладнання, детально описана підготовка досліджених зразків для вимірювань теплопровідності.

#### 2.1. Методи дослідження теплопровідності

Експериментальні методи визначення теплопровідності можна розділити на дві великі групи. До першої з них відносяться методи, які ґрунтуються на використанні закономірностей стаціонарного теплового потоку, а до другої – нестаціонарного. Стаціонарні методи дозволяють найбільш точно вимірювати коефіцієнт теплопровідності [32].

Суть стаціонарних методів вимірювання теплопровідності полягає в тому, що в дослідженому зразку підтримується тепловий режим, коли розподіл температури в зразку не змінюється з плином часу. Вимірюючи тепловий потік і різницю температур між ізотермічними площинами зразка, можна розрахувати його теплопровідність. До основних недоліків даного методу відноситься тривалість встановлення стаціонарного теплового потоку (особливо для зразків з низькою теплопровідністю), потреба усунення витоків тепла і здійснення повного і рівномірного контакту між зразком і нагрівачем, термометрами, теплостоком і тепловими екранами.

Одним з найбільш широко використовуваних стаціонарних методів вимірювання коефіцієнта теплопровідності є метод плоского стаціонарного теплового потоку (або *метод поздовжнього потоку тепла*), який можна застосовувати в широкій області температур. У цьому методі ізотермічні поверхні температурного поля в зразку є площинами; потік тепла спрямований вздовж осі зразка, а градієнт температури вимірюється в середній частині зразка.

Найпростішою формою зразка є циліндр: тепловий потік спрямований уздовж осі циліндра, а ізотермічні площини розташовані перпендикулярно поверхні

циліндра. При вимірюванні теплопровідності кристала методом плоского стаціонарного теплового потоку, важливою є геометрія датчиків на зразку – термометри і нагрівачі на циліндричній вимірювальній комірці повинні бути розміщені так, щоб відстань від торця зразка до термометра була не менше діаметра зразка. Тоді температурний фронт в тій частині зразка, де відбувається вимірювання теплопровідності, з достатньою точністю можна вважати плоским.

Ще однією з обов'язкових умов в цьому методі – щоб витоки тепла від зразка і термометрів були незначними, щоб ними можна було знехтувати. Це необхідно для того, щоб вимірюваний градієнт температури відповідав введеній потужності нагрівача зразка і був перпендикулярним площі перерізу зразка. Це накладає жорсткі вимоги до вакууму і вакуумного кожуха, в якому знаходиться зразок. Щоб мінімізувати вплив зовнішніх чинників, експериментальний зразок розміщують у вакуумованому об'ємі і захищають тепловими екранами.

В даній роботі дослідження теплопровідності проводилося за допомогою модифікованого методу плоского стаціонарного теплового потоку [47] або т. зв. *методу теплового потенціометра*. В цьому методі різниця температур між термометрами вимірюється за допомогою показань тільки одного термометра і з використанням тільки одного нагрівача. Це дозволяє підвищити точність вимірювання теплопровідності, особливо при гелієвих температурах, виключивши вплив неврахованих теплових потоків. Ідея методу полягає в наступному: при введенні заданого теплового потоку, а також при його відсутності, залишається сталою температура  $T$  деякої ізотермічної площини. Тоді різниця температури, яка виникає на довжині зразка  $L$  з тепловим потоком і без нього в точності дорівнює зміні температури  $\Delta T$  іншої ізотермічної площини, яка знаходиться від першої на відстані  $L$ . У цьому випадку теплопровідність зразка визначається тільки зміною температури  $\Delta T$ , вимірюваної без теплового потоку та з тепловим потоком іншої ізотермічної площини, а також потужністю, яка вводиться нагрівачем зразка, і геометричними параметрами зразка. Цей метод виключає похибку, яка виникає в результаті різниці в градуюваннях термометрів.

## 2.2. Установка для дослідження ізобарної теплопровідності

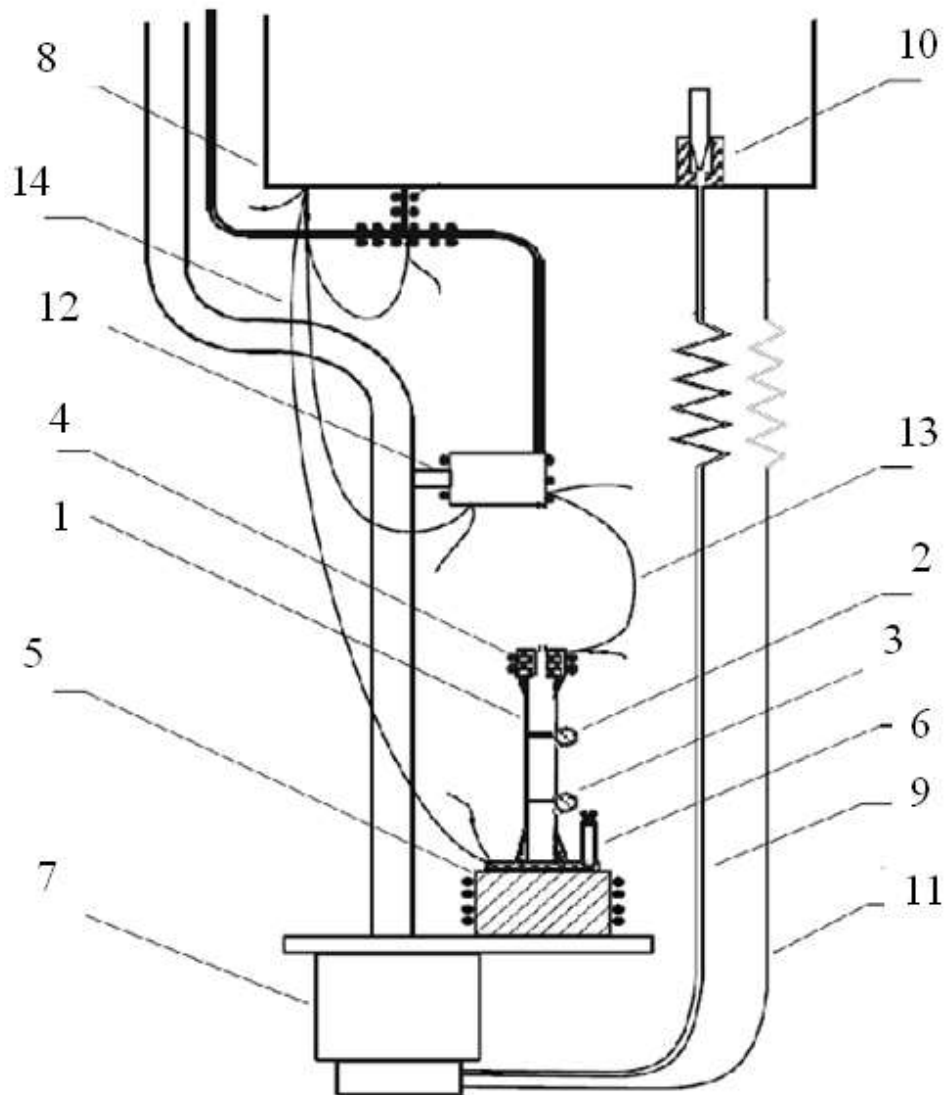
Дослідження ізобарної теплопровідності проводились в двох лабораторіях на подібних установках для вимірювання теплопровідності – в Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна (ФТІНТ НАНУ, м. Харків) і в Інституті низьких температур і структурних досліджень (INTIBS, м. Вроцлав, Польща). На рис. 2.1 наведена схема низькотемпературної частини комірки теплового потенціометра, що знаходиться в Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна.

Установка складається з кріостата, який має вакуумний, азотний та гелієвий кожухи, вимірювального обладнання та вимірювальної комірки. Детальний опис цієї установки наведено в роботах [48-49]. Для досягнення мети, поставленої в даній роботі, установка була незначним чином модифікована.

Твердотільний зразок (1) нижньою торцевою площиною фіксувався на охолоджену мідному блоці (тепlostок (5)), на якому розташований датчик температури (6) (вугільний опір фірми Мацушита (100 Ом)) і намотаний нагрівач. На верхній торцевій площині зразка для створення теплового потоку приклеюється нагрівач (4). Тепловий потік при вимірюванні теплопровідності спрямований зверху вниз. Зразок захищено від радіаційних втрат мідним тепловим екраном.

Різниця температур 0,2–0,3 К вздовж зразка вимірюється двома термометрами опору (2, 3) Cernox SD фірми Lake Shore Cryotronics, Inc. Верхній термометр (2) використовується для вимірювання різниці температури, а нижній (3) – для стабілізації і контролю заданої температури зразка. Електричний контакт термометрів з вольтметром та джерелом живлення виконаний за допомогою мідних і манганінових дротів великої довжини і малого перерізу.

Термометри та нагрівач зразка були приєднані до вимірювальних приладів по чотирьохконтактній схемі, використовуючи довгі дроти з малим перерізом для зменшення теплопритоку. Для вимірювання напруги використовувався нановольтметр Keithley Instruments 2700.



*Рис. 2.1. Схема вимірювальної низькотемпературної комірки теплового потенціометра. Позначення: 1– зразок; 2, 3– термометри (Cernox Lake Shore); 4 – нагрівач зразка; 5– охолоджений мідний блок (тепlostок); 6 – датчик температури; 7 – камера Уїтлі, яка поєднана з теплообмінником; 8 – гелієва ванна; 9 – прокачний капіляр; 10 – низькотемпературний вентиль; 11– дросель; 12 – мідний блок; 13 – диференціальна термопара (Au + Fe) – Si; 14– манганін-константанові термопари.*

Нагрівачі і термометри підключали через керований блок живлення, який має 10 незалежних цифро-аналогових перетворювачів (ЦАП). Блок живлення і вольтметр були підключені до комп'ютера через СОМ-порт. Управління всіма елементами

здійснювалося за допомогою програмного забезпечення. На рис. 2.2 наведена електрична схема установки.

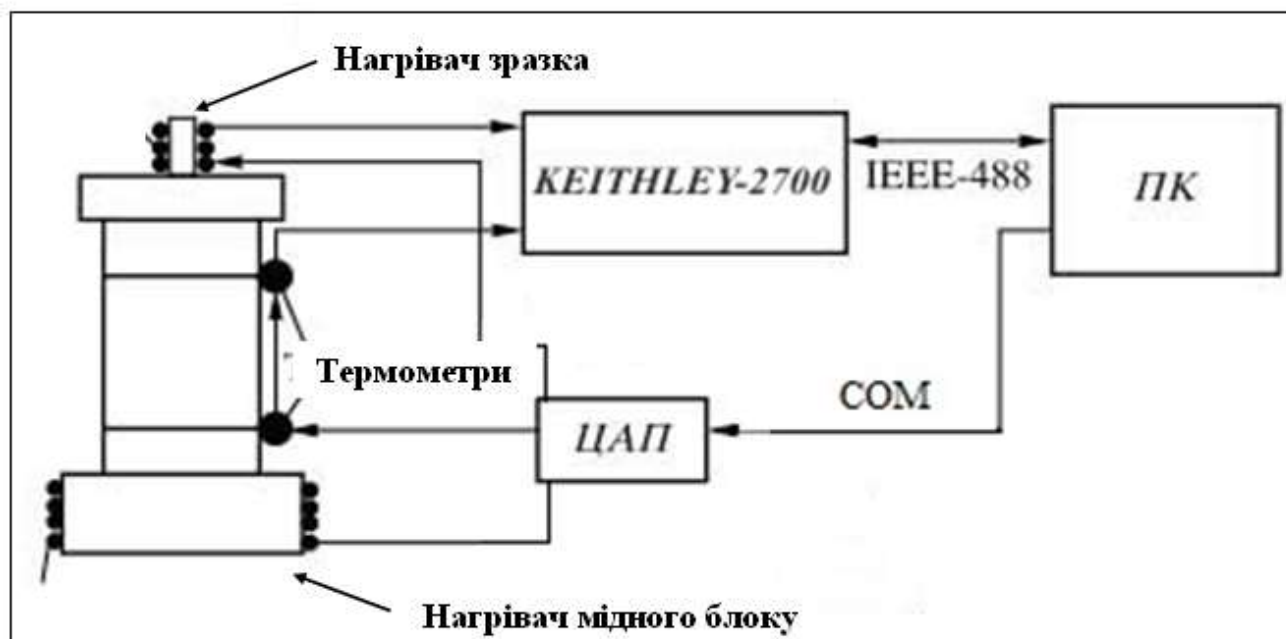


Рис. 2.2. Електрична частина установки для дослідження теплопровідності.

Кожен термометр прикріплювався на мідну пластинку, яка, в свою чергу, фіксується мідним дротом діаметром 0,5 мм. Цей дріт обмотується навколо зразка і приклеюється до нього для кращого теплового контакту. Кожен дріт фіксується на зразку так, щоб площа, в якій він знаходиться, збігалася з ізотермічною поверхнею, яка проходить поперек зразка перпендикулярно напрямку теплового потоку, при цьому температурний фронт можна вважати плоским. Наприклад, при дослідженні теплопровідності моноклінного поліморфа 4-бромбензофенона, який мав форму паралелепіпеда, відстань від нижньої площини зразка до нижнього термометра становило 4,9 мм, відстань між двома термометрами – 4 мм, а між верхнім термометром і верхньою площиною зразка – 4,1 мм. Ззовні зразок був ізольований мідним тепловим екраном.

Мідний блок (5) (див. рис. 2.1), до якого кріпився зразок, охолоджували за допомогою камери Уїтлі, поєднаної з теплообмінником (7). Охолодження від 300 до 5 К здійснювалося парою гелію, яка надходила з гелієвої ванни (8) в камеру (7) по трубці (9) діаметром 1 мм. Регулювання тиску пари гелію здійснювалося

низькотемпературним вентиляем (10). Для того, щоб отримати температури нижче 5 К, використовували дросель (11), по якому надходив рідкий гелій. Дросель мав опір потоку повітря  $2 \text{ см}^3/\text{хв}$  при кімнатній температурі при перепаді тисків в 1 атм. при кімнатній температурі.

В процесі вимірювання теплопровідності вакуум підтримувався на рівні  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  мм. рт. ст. Випадкова похибка вимірювання теплопровідності у всій дослідженій області температур становить не більше 4%. Загальна похибка вимірювання теплопровідності становить не більше 10% і, в основному, пов'язана з систематичною похибкою, яка визначається точністю вимірювання геометричних параметрів зразка (перерізу і відстані між термометрами). Установка дозволяє досліджувати теплопровідність в широкому температурному інтервалі – від 1,8 до 320 К [2].

Вимірювання теплопровідності відбувається в два етапи – без теплового потоку та з тепловим потоком. Без теплового потоку уздовж зразка встановлюється і стабілізується необхідна температура нижнього термометра ( $T_H$ ), при цьому температура верхнього і нижнього термометрів безперервно реєструється. За 60-тьма останніми виміряними значеннями визначаються середні значення температури, а також відхилення від середнього для верхнього і відхилення від заданої температури для нижнього термометрів. Як тільки відхилення цих величин стає меншим за задані значення, фіксується температура верхнього термометра як середнє значення  $T_B$  при вимкненому нагрівачі зразка.

Після встановлення теплової рівноваги вмикається нагрівач зразка, створюючи тепловий потік уздовж зразка. Далі, так само як і в попередньому випадку, для зразка без введеної потужності, відбувається вимірювання температури верхнього термометра, при цьому температуру нижнього термометра підтримують такою ж, як і без введеної потужності. При досягненні стаціонарного теплового потоку визначається температура верхнього термометра, як середнє значення  $T_B$  з ввімкненим нагрівачем зразка і проводиться вимірювання величини електричної потужності, яка виділяється нагрівачем зразка.

Величину теплопровідності розраховують за формулою:

$$\kappa = \frac{L}{S} \cdot \frac{Q}{\Delta T} \quad (2.1),$$

де  $Q$  – потужність, яка виділяється нагрівачем зразка;  $L$  – відстань між верхнім та нижнім термометрами опору ( $T_B$ ,  $T_H$ );  $S$  – площа перерізу зразка;  $\Delta T$  – зміна температури верхнього термометра ( $T_B$ ), яка виникає внаслідок теплового потоку вздовж зразка при одному й тому ж значенні температури нижнього термометра ( $T_H$ ). Під час вимірювання теплопровідності проводився запис температур, зберігаючи повну теплову історію дослідженого зразка.

Дослідження теплопровідності монокристалічних (триклінний поліморф 4-бромбензофенону, бензофенон), полікристалічних зразків (пара-хлорнітробензол, пентахлорнітробензол) і рідких зразків (фреони R-112 та R-113) проводилися в Інституті низьких температур і структурних досліджень (INTIBS, м. Вроцлав, Польща). Установа INTIBS дозволяє досліджувати теплопровідність як рідких, так і твердотільних зразків. Техніка та методика дослідження теплопровідності аналогічні; детальний опис установки наведений в роботах [50-51].

Суттєвою відмінністю в установках для дослідження ізобарної теплопровідності є датчики температури і кількість теплових екранів. На установці ФТІНТ, яка наведена на рис. 2.1, використовуються термометри опору Сепох; в установці, що знаходиться в INTIBS, різницю температур вимірюють за допомогою константан-манганінових термопар. У випадку, коли зразок є рідиною, то його заливають в ампулу; до зовнішньої поверхні ампули на деякій відстані від її кінців прикріплюють два мідних кільця, які мають хороший тепловий зв'язок з датчиками температури. При вимірюванні теплопровідності рідкого зразка враховується тепловий потік, який йде по стінках ампули; теплопровідність порожньої ампули вимірюється заздалегідь. Теплопровідність рідкого зразка в цьому випадку визначається з формули (2.2):

$$\kappa = \frac{L}{S} \cdot \frac{Q - \kappa_{tube} \Delta T}{\Delta T} \quad (2.2),$$

де  $\kappa_{tube}$  – тепловий потік по порожньому вимірювальному контейнеру (ампулі). Відносна похибка при вимірюванні теплопровідності становила не більше 6%, а статистична похибка не перевищувала 2%.

При вимірюванні теплопровідності твердотільних зразків експериментальні зразки нижньою частиною фіксували на мідному блоці за допомогою епоксидного клею, а зверху приклеювали нагрівач. Різниця температур вимірювалася константан-манганіновим термопарами з діаметром 50 мкм; в якості реперних точок використовували температури рідкого гелію і рідкого азоту. Тепловий потік був спрямований зверху вниз уздовж найдовшої частини зразка. Всі вимірювання теплопровідності були виконані в високому вакуумі, а зразок був захищений чотирма тепловими екранами, щоб зменшити теплові втрати через випромінювання. Максимальна систематична похибка експерименту, пов'язана в основному з невизначеністю в геометрії зразка, була не більшою 15%, а статистична похибка не перевищувала 2% [50-51].

### 2.3. Підготовка досліджених зразків

Зразки бензофенонового ряду (бензофенон, два поліморфа 4-бромбензофенону) були отримані у ФТІНТ НАНУ. Матеріал марки «чистий» (завод хім. реактивів, Львів) був додатково очищений методом градієнтної сублімації. Триклінний поліморф 4-бромбензофенону отримали з очищеної речовини за допомогою модифікованого методу Бріджмена-Стокбаргера [52] – він являв собою монокристал з лінійними розмірами  $1 \times 4 \times 10$  мм.

Моноклінний зразок 4-бромбензофенону був отриманий у вигляді голкоподібних мікрокристалітів з лінійними розмірами  $0,2 \times 0,3 \times 3$  мм. Потім в результаті пресування дрібнодисперсного порошку під навантаженням  $360 \text{ кгс/см}^2$  при кімнатній температурі отримали полікристалічний зразок з лінійними розмірами  $10,25 \times 5,0 \times 13,0$  мм, який відпалювали при температурі  $T \approx 70^\circ\text{C}$  протягом 20 годин.

Для приготування зразків бензофенону використовували речовину марки «чистий», яку додатково очищували за допомогою методу зонного очищення. З



очищеної речовини методом Бріджмена були вирошені монокристали. Чистоту бензофенону контролювали за його спектрами флуоресценції. Ампули з бензофеноном попередньо було відкачано до тиску  $10^{-3}$  мм і запаяно. Для отримання монокристалів бензофенону застосовувалася методика повільного пропускання ампули (0,5 мм/год) з розплавленою речовиною через піч зі стабільним температурним градієнтом. Після утворення кристали відпалювали, в результаті чого отримували кристали бензофенону, які належать до стабільної  $\alpha$ -модифікації. Зразки мали форму паралелепіпеда з лінійними розмірами  $2 \times 3 \times 4$  мм (зразок 1); зразок 2 мав нечітке огранювання з основою  $3 \times 4$  мм, а його довжина складала приблизно 5 мм [4].

Вимірювання теплопровідності речовин бензофенонового ряду проводилися методом стаціонарного теплового потоку на установках, описаних в підрозділі 2.2 [47-51]. При вимірюванні коефіцієнта теплопровідності монокристалічних зразків (триклінний поліморф 4-бромбензофенону, бензофенон), тепловий потік був спрямований уздовж найдовшої сторони зразка і становив кут близько  $25^\circ$  з кристалографічною віссю *b*. Дослідження теплопровідності для всіх зразків бензофенонового ряду проводилися в широкому інтервалі температур: для триклінного поліморфа 4-бромбензофенону досліджений інтервал температур становив від 4,5 до 303 К; в бензофеноні – 4,7–270 К. Дослідження проводилися на установці, детальний опис якої наведено в [50-51]. Моноклінний поліморф 4-бромбензофенону досліджувався в інтервалі температур від 3 до 320 К на установці ФТІНТ [48-49].

Матеріали пара-хлорнітробензолу (p-CNB) та пентахлорнітробензолу (PCNB) були порошками з чистотою понад 99% (виробництво Sigma Aldrich). Полікристалічні зразки пара-хлорнітробензолу (p-CNB) та пентахлорнітробензолу (PCNB) для вимірювань теплопровідності отримували за допомогою механічного пресування (під навантаженням  $1500 \text{ кг/см}^2$ ) порошку з вихідною кристалічною структурою в орієнтаційно-розупорядкованій фазі. Зразки мали форму циліндра з діаметром 5 мм і довжиною 12 мм. Теплопровідність пара-хлорнітробензолу (p-CNB) і пентахлорнітробензолу (PCNB) вимірювалася на установці INTIBS [5, 50-

51]. Спочатку були виконані вимірювання теплопровідності пара-хлорнітробензолу (p-CNB) в орієнтаційно-розупорядкованій фазі в області температур 30 – 220 К. Орієнтаційно-впорядковану фазу пара-хлорнітробензолу (p-CNB) отримували в вимірювальній установці в результаті нерівноважного твердотілого фазового переходу першого роду, який відбувається в зразку протягом 72 годин при температурі близько 250 К [53]. В результаті відпалу орієнтаційно-розупорядкованої фази пара-хлорнітробензолу (p-CNB), цю речовину отримали в орієнтаційно-впорядкованій фазі. Фазове перетворення контролювалося за допомогою вимірювань теплопровідності.

Дослідження теплопровідності пентахлорнітробензолу (PCNB) в орієнтаційно-розупорядкованій фазі проводились при температурах 5–260 К. Температурні залежності теплопровідності орієнтаційно-розупорядкованої, орієнтаційно-впорядкованої фаз пара-хлорнітробензолу (p-CNB) та орієнтаційно-розупорядкованої фази пентахлорнітробензолу (PCNB) наведені в підрозділі 4.1.

Для експериментів з фреонами було використано матеріал тетрадифлюороетан ( $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$ , R-112, фреон-112) фірми ABCR GmbH & Co. KG з чистотою > 99 %, і трихлор-трифлюороетан ( $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ , R-113, фреон-113) фірми Sigma-Aldrich з чистотою 99,9 %. Матеріали фреону R-112 і фреону R-113 при кімнатній температурі знаходяться в рідкому стані. Теплопровідність двох зразків фреону R-112 вимірювали при рівноважному тиску пари в двох різних установках з використанням методу плоского стаціонарного теплового потоку.

Вимірювання теплопровідності зразка 1 фреону-112 в інтервалі температур 20–200 К і зразка фреону-113 в інтервалі температур 14–123 К проводилися раніше на установці ФТІНТ [48-49], в якій контейнер для зразків був виготовлений з нержавіючої сталі. Значення коефіцієнта теплопровідності отримували за допомогою формули (2.2). У цій установці для компенсації радіаційних ефектів, пов'язаних із втратами тепла, під час вимірювань теплопровідності використовувався мідний тепловий екран, який оточував контейнер зі зразком. Вимірювальний контейнер був відокремлений від зовнішньої гелієвої ванни вакуумним кожухом, в якому вакуум підтримували на

рівні від  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  Па під час вимірювання теплопровідності. Однак для забезпечення точності експериментальних даних при температурах, при яких радіаційні ефекти можуть бути значними, вимірювання теплопровідності зразка 2 фреону-112 було проведено на установці INTIBS в інтервалі температур 110–290 К [50-51]. Вимірювання проводилися в високому вакуумі і з чотирма тепловими екранами, встановленими навколо зразка, що дозволило знизити теплові втрати через випромінювання. Експериментальні дані двох зразків фреону-112, отримані на двох різних установках, збігаються.

Оскільки зразки фреонів були рідинами, то вирощування полікристалічних зразків перед вимірюванням теплопровідності проводили в циліндричній поліетиленовій ампулі, яка мала внутрішній діаметр 8,7 мм, а зовнішній – 10,0 мм. Для вимірювання градієнта температури були використані термопарні датчики температури [50-51]. Теплопровідність зразків твердих фреонів була отримана в результаті розділення теплових потоків по стінках ампули і по твердотільним зразкам фреонів.

Стан орієнтаційного скла фреону-112 було отримано в результаті дуже швидкого охолодження (швидкість охолодження вище 50 К/хв) з орієнтаційно-розупорядкованої фази, обминаючи область склування, до температури кипіння рідкого азоту (77 К). Теплопровідність орієнтаційного скла фреону-112 вимірювалася послідовно зі зниженням температури від температури рідкого азоту до 20 К, і від температури кипіння рідкого азоту до 14 К для фреону-113; і в зворотньому напрямку при підвищенні температури до максимальної температури експерименту.

При вимірюванні теплопровідності в області високих температур (вище 100 К) і при переході від однієї експериментальної точки до іншої, зміна температури зразка на 10 К і встановлення стаціонарного режиму тривало 5 – 6 год. При температурах порядку 14 К зміна температури зразка на 2 К і встановлення стаціонарного режиму тривало близько 2 год. Експериментальні дані не залежали від швидкості нагрівання або охолодження зразка всередині отриманої фази.

Теплопровідність порожньої поліетиленової ампули в установці INTIBS [51] вимірювалася раніше в широкому інтервалі температур. Теплопровідність твердого зразка 2 фреону-112 була отримана шляхом розділення теплових потоків через стінки ампули і через твердий зразок фреону. Градієнт температури вздовж зразка становив 0,2–0,3 К в стаціонарному режимі при вимірюванні теплопровідності при заданій температурі. Розкид експериментальних точок, отриманих на установці INTIBS, не перевищував  $\pm 2\%$ . В експериментах зі зразком 1 фреону-112 і фреону-113 теплопровідність порожнього контейнера з нержавіючої сталі також вимірювалася раніше. Випадкова похибка вимірювання  $\kappa(T)$  на установці ФТІНТ не перевищувала 3%. Загальна похибка вимірювання складала  $\sim 10\%$  і була в основному пов'язана з систематичною похибкою, яка визначалася шляхом вимірювання геометричних параметрів контейнера.

## **Висновки**

В даній дисертаційній роботі експериментальні значення коефіцієнта теплопровідності були отримані за допомогою стаціонарного методу плоского теплового потоку (метод теплового потенціометра). Суть методу описана в підрозділі 2.1. В підрозділі 2.2 наведено опис устаткування, за допомогою якого проводилися дослідження ізобарної теплопровідності. У підрозділі 2.3 детально описана процедура підготовки досліджених зразків для вимірювань теплопровідності. Отримані значення коефіцієнта теплопровідності є досить точними завдяки підтриманню високого вакууму в процесі вимірювань, автоматизації установки, наявності теплового екрану. Отримані значення коефіцієнта теплопровідності узгоджуються з наявними літературними даними.

### РОЗДІЛ 3

## АНОМАЛЬНЕ ЗРОСТАННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ В МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛАХ БЕНЗОФЕНОНОВОГО РЯДУ

Бензофенони є цікавими об'єктами дослідження як з практичної, так і фундаментальної точок зору. Бензофенон (хім. формула  $C_{13}H_{10}O$ ) належить до класу ароматичних кетонів. Молекула бензофенону має форму метелика (рис. 3.1 (а)) [54]: карбонільна група  $CO$  пов'язана з двома ароматичними бензольними кільцями; площини, в яких лежать бензольні кільця, утворюють двогранний кут, величина якого визначається поворотом площин ароматичних кілець один відносно одного. У бензофеноні вперше було доведено існування поліморфізму в органічних сполуках: він може існувати в стабільній орторомбічній  $\alpha$ -формі ( $P2_12_12_1$ ) та метастабільній моноклінній  $\beta$ -формі ( $C2/c$ ) [55-57]; при низьких температурах він може перебувати в стані орієнтаційного скла [58-59]; Перехід  $\beta \rightarrow \alpha$  є незворотним, монотропним і відбувається при  $T > 250$  К.

Бензофенон відомий як вихідний матеріал для застосування в фармацевтиці; багато похідних бензофенону є перспективними для нелінійних оптичних додатків, наприклад, в якості фотостабілізатора, фотосенсибілізатора [60], особливо в бромзаміщених матеріалах [61]. Бензофенон легко вступає в реакції заміщення, зокрема, з галогенами (хлором, бромом і т.д.). Наприклад, якщо є монобромзаміщений бензофенон (хім. формула  $C_{13}H_9BrO$ ), то в залежності від того, яке положення в молекулі займає атом бром, розрізняють три ізомери бромбензофенону: орто- (2-бромбензофенон), мета- (3-бромбензофенон) і пара-бромбензофенон (4-бромбензофенон); ці ізомери наведені рис. 3.1 (б-г). У даному розділі представлені дослідження теплопровідності двох поліморфних фаз 4-бромбензофенону та бензофенону в  $\alpha$ -формі.

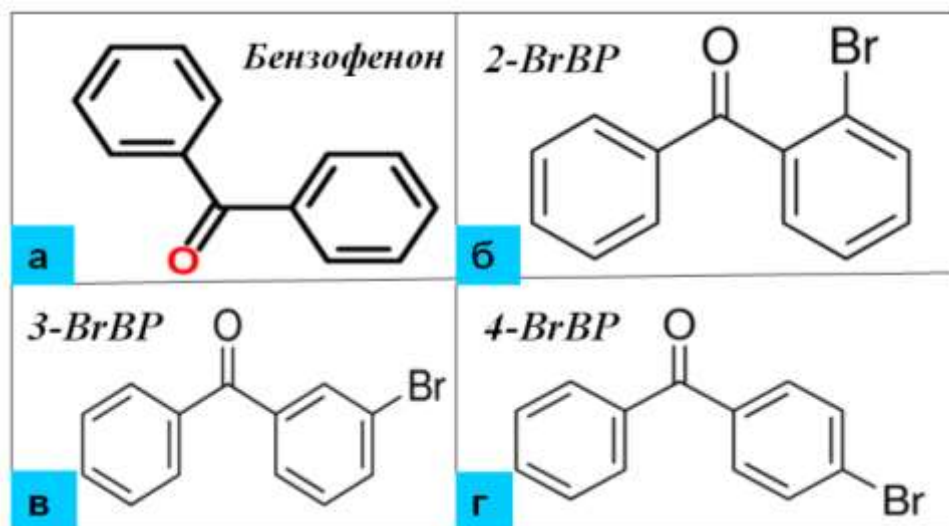


Рис. 3.1. 2D зображення молекул: а) бензофенон [54] та його монобромзаміщені ізомери: б) орто-бромбензофенон (2-бромбензофенон, 2-BrBP [62], в) мета-бромбензофенон (3-бромбензофенон, 3-BrBP [63] та г) пара-бромбензофенон (4-бромбензофенон, 4-BrBP [52]).

Науковий інтерес до 4-бромбензофенону зумовлений його здатністю кристалізуватися в дві поліморфні модифікації з триклінною і моноклінною структурами. Відмінною рисою цих поліморфних фаз є те, що в триклінному поліморфі в ланцюжку молекул відбувається чергування молекул одна за однією, а в моноклінному поліморфі 4-бромбензофенону відбувається чергування пар молекул (див. рис. 3.2) [52]. Густина і температура плавлення обох поліморфів 4-бромбензофенону мають близькі значення; відмінності полягають в структурі та в кількості молекул в елементарній комірці  $Z$  (див. табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Фізичні властивості двох поліморфів 4-бромбензофенону [52].

4-бромбензофенон, $C_{13}H_9BrO$	Стабільна фаза	Метастабільна фаза
Структура	моноклінна, $P2_1/c$	триклінна, $P\bar{1}$
Густина	1,647(3) г/см <sup>3</sup>	1,646(3) г/см <sup>3</sup>
Температура плавлення	$T_{пл.} = 355,2$ К	$T_{пл.} = 354,0$ К
Кількість молекул в елементарній комірці	$Z=4$	$Z = 2$

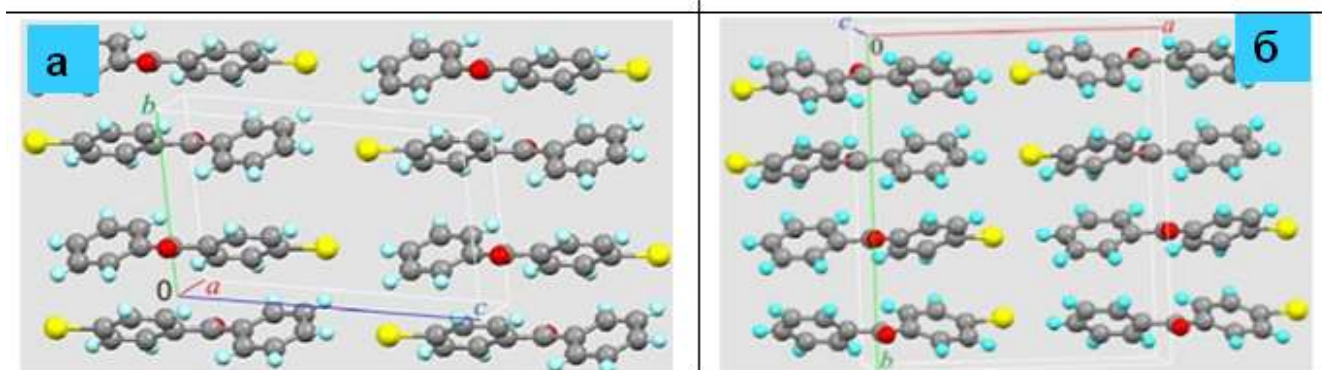


Рис. 3.2. Пакування молекул в 4-бромбензофеноні: а – триклінна структура; б – моноклінна структура. Кольором показано атоми вуглецю (сірі), водню (голубі), бромю (жовті), кисню (червоні) [52].

### 3.1. Теплопровідність двох поліморфних фаз 4-бромбензофенону.

При дослідженні ізохорної і ізобарної теплопровідності зтверділих інертних газів і молекулярних кристалів з дальнім орієнтаційний порядком в ряді випадків спостерігалися відхилення від закону  $\kappa(T) \sim T^{-1}$  [17, 26, 27]. Було показано, що причинами відхилення від закону  $1/T$  можуть бути ангармонізми кристалічної решітки (перенормування закону дисперсії), або т. зв. кросовер (перехід) від низькотемпературного фононного теплопереносу до високотемпературного дифузного теплопереносу коливальними збудженнями – "дифузними" модами [64-65]. В області переважання фонон-фононних процесів розсіяння залежність теплопровідності від температури можна представити в наступному вигляді:

$$\kappa_1 = A/T + B \quad (3.1)$$

де перший доданок відповідає за інтенсивність трьохфононних процесів розсіяння, а другий доданок є внеском від короткохвильових збуджень, т. зв. дифузонів. Оскільки залежність (3.1) була отримана емпірично, описане вище трактування параметрів  $A$  і  $B$  потребує теоретичного обґрунтування.

Нещодавно в Nature була опублікована теоретична робота, в якій представлена узагальнена мікроскопічна теорія теплопровідності, яка може використовуватися для опису теплопереносу як для впорядкованих, так і для розупорядкованих твердих тіл [45]. Авторами із загальної теорії дисипативних

квантових систем було отримано мікроскопічне рівняння для теплопровідності, яке складається з двох внесків: перший із них враховує квазічастинкові властивості теплоносіїв (фононів), другий внесок, який не залежить від температури, пов'язаний з проявом хвильових властивостей теплоносіїв, що, в принципі, узгоджується із виразом (3.1). Ця теорія ґрунтується на квантово-механічних засадах: тепло в речовині може передаватися як за допомогою квазічастинкової дифузії хвильових пакетів ( $A/T$ ), так і за допомогою квазіхвильового тунелювання (внесок  $B$ ), оскільки фонони є квантовими об'єктами – вони можуть як розсіюватися, так і тунелювати. Таким чином, внесок ( $A/T$ ) пов'язаний з квазічастинковим поширенням збуджень, а внесок  $B$  зумовлений квазіхвильовим тунелюванням тепла. Передумовою для досліджень теплопровідності бромзаміщених поліморфів бензофенону було експериментальне виявлення відмінностей в поведінці теплопровідності двох поліморфних фаз циклогексанолу [28].

На рис. 3.3 наведені експериментальні дані температурної залежності теплопровідності триклінного поліморфа 4-бромбензофенону. Крива теплопровідності нижче 120 К демонструє характерну для орієнтаційно-впорядкованих діелектричних молекулярних кристалів дзвоноподібну поведінку: при зниженні температури теплопровідність триклінного поліморфа 4-бромбензофенону зростає, і при самій низькій температурі експерименту 4,5 К виходить на максимум, який, скоріше за все, знаходиться нижче 4 К. Апроксимаційна залежність  $\kappa(T)=A/T+B$  описує експериментальні дані теплопровідності в широкому інтервалі температур – від 8 до 120 К (штрихпунктирна лінія); вище 120 К спостерігається зростання теплопровідності зі збільшенням температури, що є нетиповим для діелектричного молекулярного кристала: фононна теплопровідність, яка є основним механізмом теплопереносу в діелектричних кристалах, повинна змінюватися обернено пропорційно зі зміною температури. На графіку 3.3 суцільною лінією показано розрахунок, проведений за виразом 3.2, який являє собою обернене значення теплопровідності для всього



дослідженого інтервала температур (аналог правила Матіссена для випадку електроопору):

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_{def.}} + \frac{1}{\sum \kappa_i} \quad (3.2)$$

де  $\kappa_{def.}$  – низькотемпературна теплопровідність, яка визначається розсіянням фононів на різноманітних дефектах (див. підрозділ 1.1), а  $\kappa_i$  являє собою різні внески в теплопровідність в високотемпературній області; детальний аналіз теплопровідності  $\kappa(T)$  буде проведено далі в підрозділі 3.3.

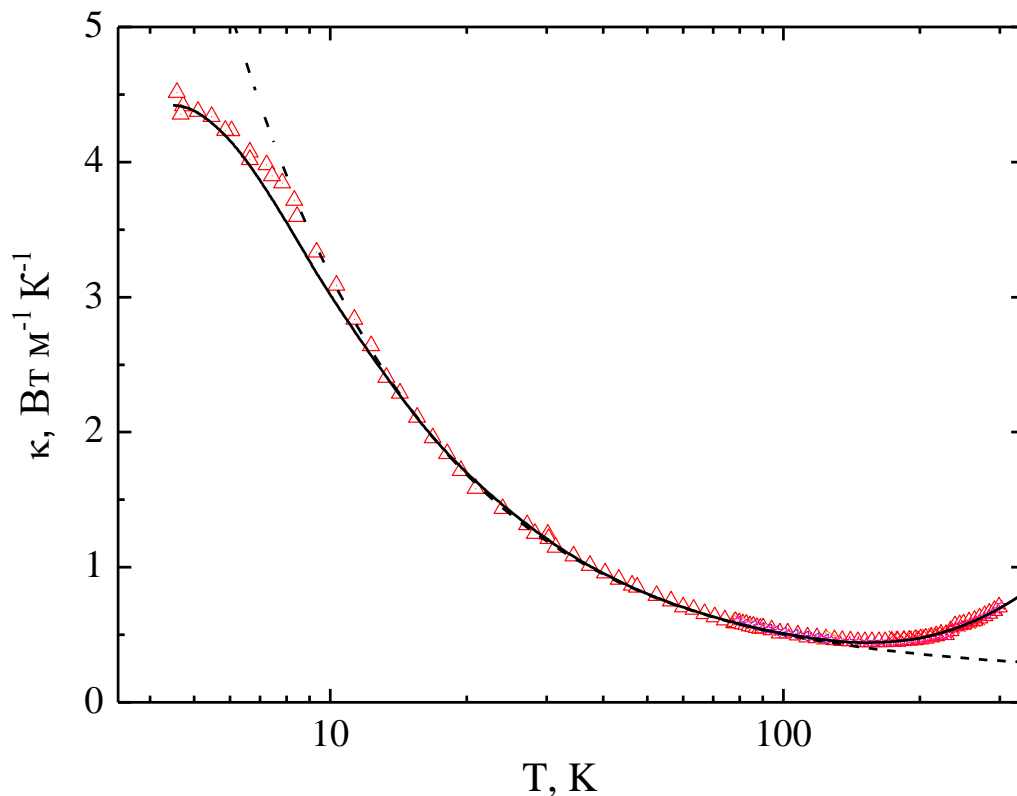


Рис. 3.3. Температурна залежність теплопровідності  $\kappa(T)$  триклінного поліморфа 4-бромбензофенону. Трикутниками позначено експериментальні дані; штриховою лінією показана апроксимаційна залежність  $\kappa(T)=A/T+B$ ; суцільною лінією показаний розрахунок за виразом (3.2) [66].

На рис. 3.4 наведені експериментальні дані теплопровідності триклінного поліморфа 4-бромбензофенону в координатах  $T \cdot \kappa(T)$  від температури. Представлення експериментальних даних в таких координатах дозволяє отримати параметри  $A$  і  $B$  у виразі (3.1). Ці параметри для триклінного поліморфа 4-бромбензофенону мають наступні значення:  $A=29,5 \pm 1$  Вт/м;  $B = 0,21 \pm 0,05$  Вт/м·К і описують інтервал температур від 8 до 120 К; вище 120 К спостерігається значне відхилення експериментальних даних теплопровідності від залежності  $\kappa(T)=A/T+B$ , яка в таких координатах перетворюється в вираз  $T \cdot \kappa(T)=A+BT$ ; відхилення експериментальних даних від апроксимаційної кривої позначено двокінцевою стрілкою; цей ефект буде розглянуто в підрозділі 3.3.

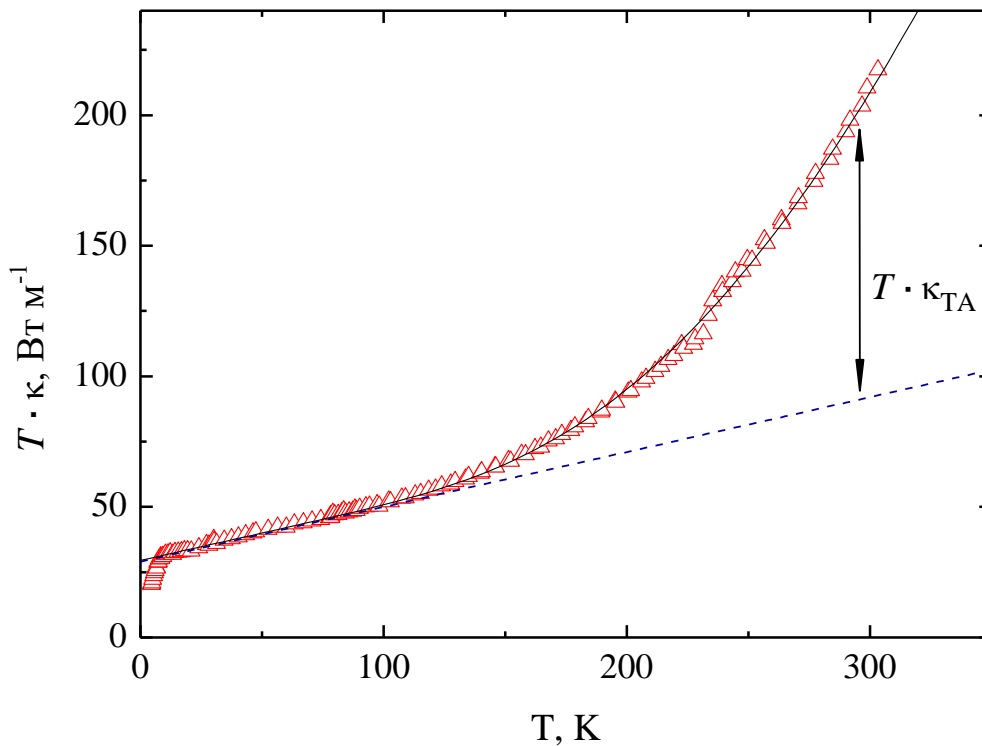


Рис. 3.4. Експериментальні дані теплопровідності триклінного поліморфа 4-бромбензофенону в координатах  $T \cdot \kappa(T)$  від температури. Символи – експериментальні дані; лінії: штрихова – залежність  $\kappa(T) \cdot T = (A/T + B) \cdot T = A + B \cdot T$ ; суцільна – розрахункові значення теплопровідності, отримані із виразу (3.2) для триклінного поліморфа 4-бромбензофенону; двокінцевою стрілкою показано відхилення експериментальних даних від залежності  $\kappa(T) \cdot T = (A/T + B) \cdot T = A + B \cdot T$ .

Оскільки в триклінному поліморфі 4-бромбензофенону спостерігалася нетипова для орієнтаційно-впорядкованого молекулярного кристала поведінка теплопровідності, то необхідно було дослідити теплопровідність моноклінного поліморфа 4-бромбензофенону. Температурна залежність теплопровідності моноклінного зразка 4-бромбензофенону наведена на рис. 3.5 в напів-логарифмічних координатах:  $\kappa(T)$  має дзвоноподібний вигляд при температурах нижче 130 К, що є характерним для повністю орієнтаційно-впорядкованих кристалів.

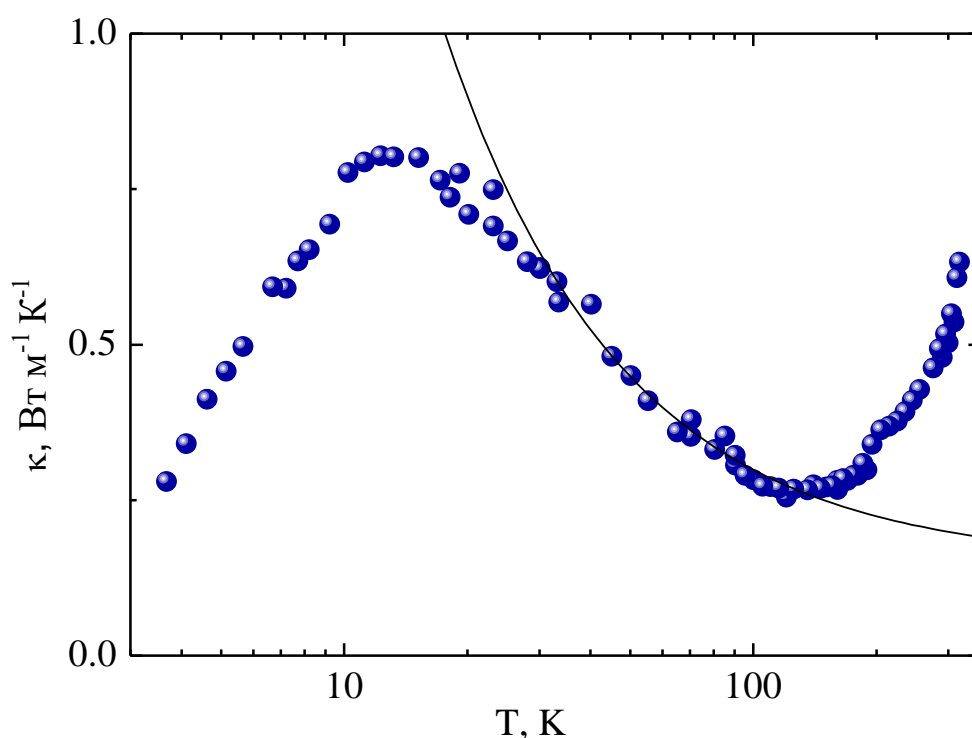


Рис. 3.5. Температурна залежність теплопровідності  $\kappa(T)$  моноклінного поліморфа 4-бромбензофенону: (●) – експериментальні дані; лінія – апроксимаційна залежність  $\kappa(T)=A/T+B$ ; параметри  $A$  і  $B$  наведені в таблиці 3.2 [2].

Максимум теплопровідності спостерігається при температурі  $T_{\text{макс.}} \approx 13,2$  К, величина теплопровідності в максимумі становить  $\kappa_{\text{макс.}} = 0,80$  Вт/(м•К). Далі, зі збільшенням температури теплопровідність зменшується, досягаючи мінімуму  $\kappa_{\text{мін.}} = 0,27$  Вт/(м•К) при температурі  $T_{\text{мін.}} \approx 130$  К, після чого знову збільшується до

0,63 Вт/(м•К) при найвищій температурі експерименту. На цьому ж графіку лінією показана залежність  $\kappa(T)=A/T+B$ , яка добре описує експериментальні дані теплопровідності моноклінного поліморфа 4-бромбензофенону в інтервалі температур від 30 К до 130 К. Вище 130 К експериментальні дані починають відхилятися від лінії – теплопровідність моноклінного поліморфа 4-бромбензофенону зростає, що є тим же самим ефектом, який спостерігався в триклінному поліморфі 4-бромбензофенону приблизно в тій же області температур. Спостережене відхилення експериментальних даних буде обговорюватися в підрозділі 3.3.

Щоб порівняти між собою експериментальні дані двох поліморфів 4-бромбензофенону, на рис. 3.6 в напівлогарифмічних координатах різними символами показані температурні залежності теплопровідності обох поліморфів. Із графіка 3.6 видно, що якісно поведінка температурних залежностей теплопровідності обох поліморфів є подібною: є вихід на максимум при низьких температурах, зменшення теплопровідності зі збільшенням температури, а потім подальше зростання теплопровідності в високотемпературній області (вище 130 К). Теплопровідність моноклінного зразка виявилася в кілька разів меншою, ніж теплопровідність зразка з триклінною структурою. Для різних температур була проведена оцінка величини теплопровідності: при  $T = 5$  К значення теплопровідності відрізнялися в 10 разів, при  $T = 13$  К – в 3,6 разів, при  $T = 130$  К – в 1,7 раз і при 300 К – в 1,3 рази [2].

Сильна розбіжність значень теплопровідності двох поліморфів 4-бромбензофенону нижче 30 К зумовлена тим, що моноклінний зразок був пресованим полікристалом з великою кількістю дефектів, які зменшують теплопровідність; максимум теплопровідності моноклінного поліморфа має більш пологий вигляд і знаходиться при більш високій температурі (13,2 К). Триклінний зразок був монокристалом високої якості, максимум теплопровідності не було досягнуто – ймовірно він знаходився нижче 4 К.

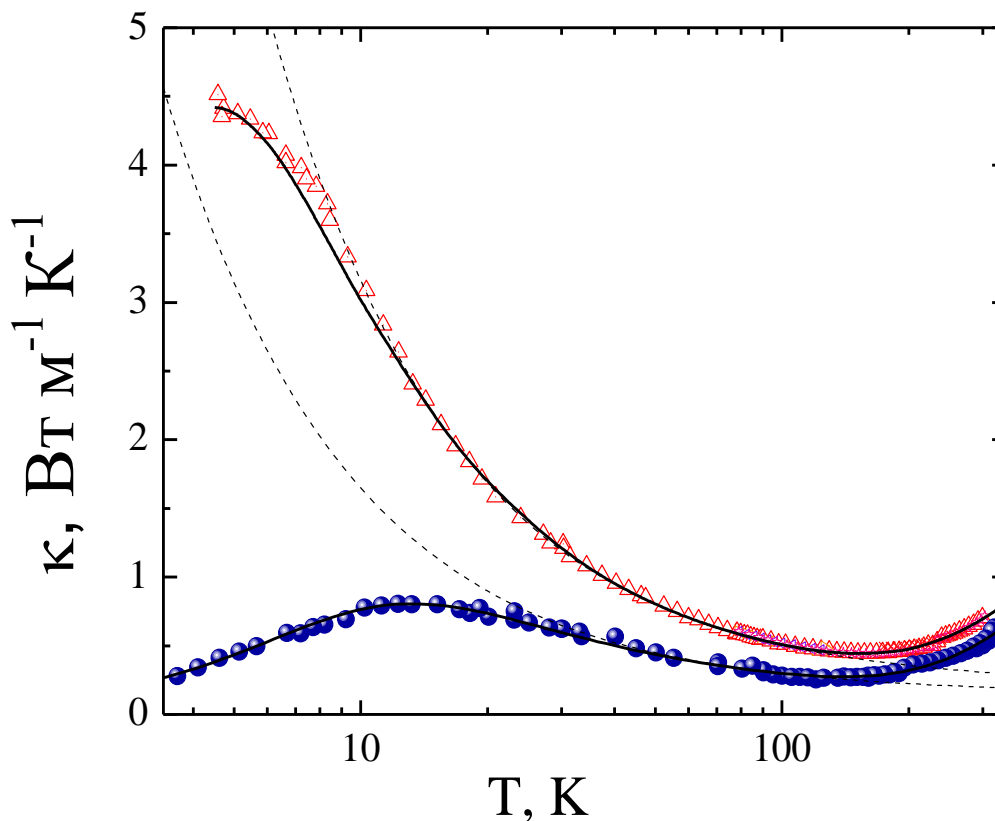


Рис. 3.6. Температурні залежності теплопровідності двох поліморфів 4-бромбензофенону (4-BrBP): трикутники – експериментальні дані для триклінного зразка; кола – експериментальні дані для моноклінного полікристалічного зразка; лінії: штриховими показано розрахунок за виразом (3.1), суцільними показані розрахункові значення, отримані із виразу (3.2) [2].

При підвищенні температури вище 130 К теплопровідність моноклінного поліморфа зростає так само, як і в триклінному зразку, в якому зростання  $\kappa(T)$  спостерігалось починаючи від 120 К. Аналіз високотемпературних даних теплопровідності (вище 120 К) для двох поліморфів 4-бромбензофенону детально буде розглянуто в підрозділі 3.3.

На рис. 3.7. наведені температурні залежності теплопровідності двох поліморфів 4-бромбензофенону в координатах  $T \cdot \kappa(T)$  від температури: трикутниками показані експериментальні дані для триклінного зразка; колами – експериментальні дані для полікристалічного моноклінного зразка. З цього

графіка були отримані параметри  $A$  і  $B$  у виразі (3.1):  $A$  являє собою значення по осі ординат, отримане при перетині кривою  $\kappa(T)=A/T+B$  координатної площини, а величина  $B$  задається кутом нахилу прямої, яка описує експериментальні дані. Двокінцевою стрілкою показано відхилення експериментальних даних теплопровідності від залежності (3.1) у випадку моноклінного поліморфа 4-бромбензофенону, суцільними лініями показаний розрахунок, виконаний за виразом (3.2). Значення параметрів  $A$  і  $B$  наведені в таблиці 3.2.

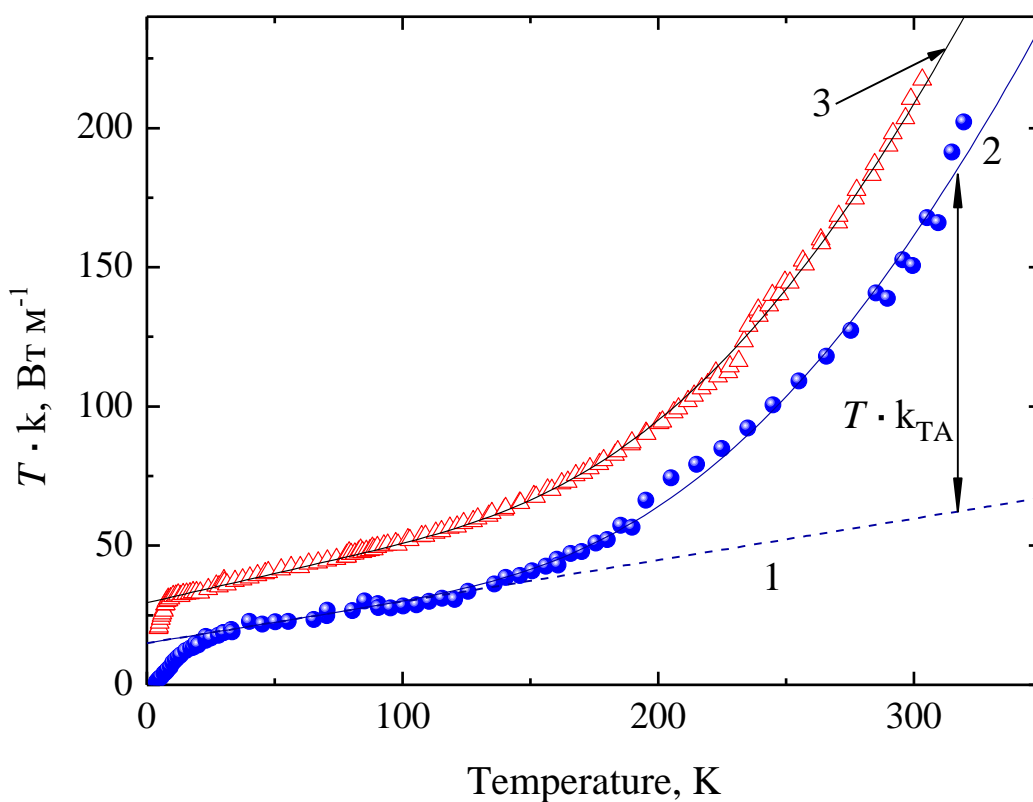


Рис. 3.7. Температурні залежності теплопровідності двох поліморфів 4-бромбензофенону в координатах  $T \cdot \kappa(T)$  від температури: трикутники – експериментальні дані для зразка з триклінною структурою, кола – експериментальні дані для полікристалічного зразка з моноклінною структурою; двокінцевою стрілкою показано відхилення експериментальних даних теплопровідності в моноклінному поліморфі 4-бромбензофенону від залежності (3.1), яка показана штриховою лінією 1; суцільними лініями 2 і 3 показані розрахункові значення, отримані із виразу (3.2)

З рис. 3.7 видно, що температурна поведінка теплопровідності обох поліморфів 4-бромбензофенону є дуже схожою. Відмінність, в основному, полягає в зміщенні однієї кривої відносно іншої, що зумовлено відмінностями параметра  $A$ , який відповідає за інтенсивність фонон-фононних процесів розсіяння (квазічастинковий внесок) – в двох поліморфах 4-бромбензофенону він відрізняється в два рази (див. табл. 3.2). Можливо, це пов'язано з тим, що зразок з триклінною структурою був монокристалом доброї якості, тому величина параметра  $A$  є більшою, що відповідає меншій інтенсивності фонон-фононних процесів розсіяння в порівнянні з полікристалічним пресованим зразком з моноклінною структурою. Що стосується другого внеску в теплопровідність  $B$ , який не залежить від температури, то для зразка з моноклінною структурою з чотирма молекулами в елементарній комірці ( $Z=4$ ) теоретична оцінка дає значення  $V_{\text{теор.}} = 0,175 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , що добре узгоджується зі значенням, отриманим із експерименту (див. табл. 3.2).

Ідея про те, що фононна теплопровідність залежить від кількості молекул в елементарній комірці вперше була сформульована Роуфоссом і Клеменсом в роботі [67]. При дослідженні теплопровідності поліморфних фаз циклогексанолу [28] було експериментально виявлено, що додатковий внесок  $B$  обернено пропорційно залежить від кількості молекул  $Z$  в елементарній комірці. Це суперечить результату, який було отримано в роботі [68], в якій, ґрунтуючись на моделі мінімальної теплопровідності (модель Кахілла-Поля) на прикладі іонного кристала, авторами була отримана залежність  $B$  від  $Z$  у вигляді:  $B \sim Z^{2/3}$ .

Щоб встановити функціональну залежність між величиною внеску  $B$  в теплопровідність і кількістю молекул в елементарній комірці ( $B$  від  $Z$ ) був проведений аналіз літературних даних високотемпературної ізобарної та ізохорної теплопровідностей ряду орієнтаційно-впорядкованих молекулярних кристалів з різними значеннями  $Z$  та з різними кристалічними структурами [1] – на рис. 3.8 наведені значення  $B$ , отримані з ізобарних досліджень теплопровідності.

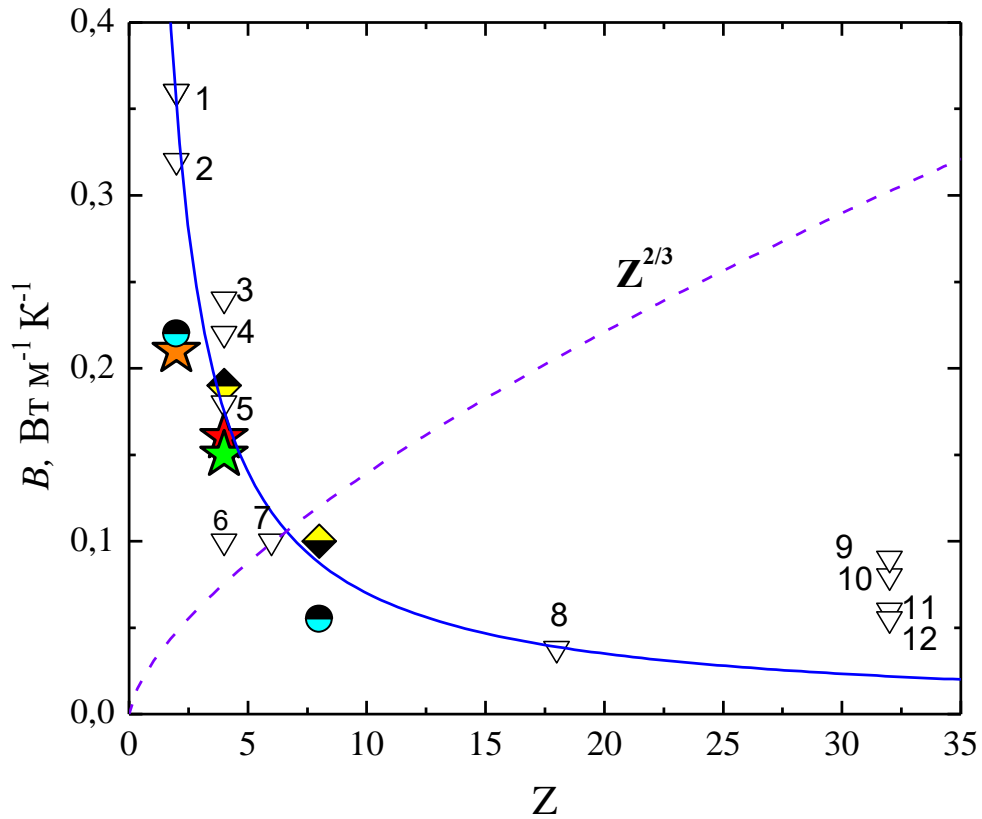


Рис. 3.8. Залежність величини дифузного внеску  $V$  в  $\kappa(T)$  від кількості молекул в елементарній комірни молекулярного кристалу  $Z$ . Символи: кольорові зірки: помаранчева – триклінний поліморф 4-BrBP; зелена – моноклінний поліморф 4-BrBP; червона – бензофенон (BP); ромби – поліморфи циклогексанолу (фази II і III); кола – поліморфи циклогексену (фази II і III); Цифрами позначені речовини, які наведені в таблиці 3.3. Лінії: штрихова – залежність  $V \sim Z^{2/3}$  [68], суцільна – емпірична апроксимація  $V \sim Z^{-1}$  [1].

Різні символи відповідають різним речовинам: ромбами позначені дві поліморфні модифікації циклогексанолу; колами – дві поліморфні фази циклогексену; зірки – це значення  $V$  для двох поліморфних фаз 4-бромбензофенону: помаранчева зірка відповідає триклінному поліморфу, зелена – моноклінному поліморфу 4-бромбензофенону; червона – значення  $V$  для бензофенону. Значення фононного  $A$  та дифузного (квазіхвильового)  $V$  внесків для молекулярних кристалів, які утворюють поліморфні фази, наведені в таблиці 3.2; порожніми трикутниками показані дані для молекулярних кристалів, що наведені в таблиці 3.3.



Таблиця 3.2. Параметри підгонки  $A$  і  $B$  (квазічастинковий та квазіхвильовий внески в теплопровідність) для опису температурних залежностей теплопровідності поліморфів 4-бромбензофенону, циклогексанолу [28, 69] та циклогексену [70-71].

Речовина, структура	$Z$ , кількість молекул в ел. комірці	$\kappa(T)$	
		$A$ , Вт/м	$B$ , Вт/м·К
4-бромбензофенон, триклінна	2	$29,5 \pm 1,0$	$0,21 \pm 0,05$
4-бромбензофенон, моноклінна	4	$15 \pm 1,0$	$0,15 \pm 0,05$
циклогексанол (фаза II), тетрагональна	8	26,9	0,1
циклогексанол (фаза III), моноклінна	4	26,9	0,19
циклогексен (фаза II), триклінна	2	34	0,22
циклогексен (фаза III), моноклінна	8	16,1	0,055

З рис. 3.8 видно, що дифузний внесок  $B$ , який не залежить від температури, є структурно-залежним: його величина має обернено пропорційну залежність від кількості молекул в елементарній комірці. Обидві залежності –  $B \sim Z^{-1}$  (суцільна лінія) і  $B \sim Z^{2/3}$  (штрихова лінія) наведені на цьому ж рисунку. Видно, що для речовин бензофенонового ряду, які на графіку позначені зірками, обернено пропорційна залежність задовільно описує взаємозв'язок між величинами  $B$  та  $Z$ .

Виявлена залежність внеску  $B$  від  $Z$  пояснюється тим, що якщо в елементарній комірці молекулярного кристала знаходиться більше однієї молекули, то в спектрі крім трьох акустичних гілок виникають оптичні гілки, кількість яких визначається кількістю молекул в елементарній комірці. Якісно це можна зрозуміти, виходячи з уявлень, що в кристалі існує три акустичні моди і  $3(Z-1)$  – трансляційних оптичних мод і  $3Z$  мод, зумовлених оберतालними ступенями свободи молекул. При взаємодії акустичних і оптичних мод групова швидкість оптичних фононів стає помітно більшою і тоді вони теж беруть участь в процесі переносу тепла: таку взаємодію між акустичними та оптичними модами іноді називають гібридизацією.

Таблиця 3.3. Значення параметрів  $A$ ,  $B$  і  $Z$  для ряду орієнтаційно-впорядкованих молекулярних кристалів.  $Z$  – кількість молекул в елементарній комірці, значення отримані із структурних досліджень; значення  $A$  і  $B$  отримані із літературних джерел по дослідженню ізобарної теплопровідності;  $\Theta$  – температура Дебая;  $V_m$  – молярний об'єм.

№	Речовина	$Z$	$A$ , Вт/м	$B$ , Вт/м·К	$M$ , г/моль	Ізобарна Теплопровідність
1.	2-адамтанон $C_{10}H_{14}O$ , фаза II, моноклінна [72, 73]	2	15	0,36	150,2	$V_m=121,6$ [74] $\Theta=112$ К [75]
2.	1-бутанол $C_4H_9OH$ , триклінна [76]	2	28	0,32	74,12	[77] $\rho = 951$ кг/м <sup>3</sup> $\Theta=112$ К [78]
3.	Метанол $CH_3OH$ , орторомбічна	4	14,2	0,24	32,04	[79-81]
4.	$N_2O$ , кубічна	4	35,7	0,22	44,01	[82, 83]
5.	Дейтерований етанол, $C_2D_5OD$ , моноклінна	4	20,1	0,18	52,11	[84]
6.	2-пропанол $C_3H_7OH$ , триклінна	4	18,5	0,10	60,09	[85-86]
7.	1-пропанол $C_3H_7OH$ , моноклінна	6	21,6	0,1	60,09	[85, 87]
8.	Трет-бутанол $C_4H_9OH$ , тригональна	18	22,0	0,04	74,12	[1, 78, 87]
9.	$CCl_3Br$ , моноклінна	32	10	0,09	198,27	[88-89]
10.	$CCl_4$ , моноклінна	32	16	0,08	153,82	[90] $V_m = 82,4$ [88]; $\Theta = 100,3$ К [89-90]
11.	$CBr_4$ , фаза II, моноклінна	32	7	0,06	331,6	[91, 92]
12.	$CBr_4$ , фаза II, моноклінна	32	16	0,055	331,6	[91, 93]

Зі збільшенням кількості молекул  $Z$  в елементарній комірці кількість оптичних мод також збільшується; потім відбувається їх перемішування, в

результаті якого групова швидкість оптичних мод знову стає дуже малою. Такий процес призводить до зменшення квазіхвильового внеску в теплопровідність зі збільшенням  $Z$  [1].

### 3.2. Теплопровідність бензофенону

В підрозділі 3.1 було розглянуто температурні залежності теплопровідності двох поліморфів 4-бромбензофенону. В високотемпературній області в двох поліморфах 4-бромбензофенону було зафіксовано нетипове для молекулярного кристала зростання теплопровідності зі збільшенням температури. Було припущено, що спостережене збільшення теплопровідності може бути пов'язане з будовою молекули 4-бромбензофенону, а саме: наявність важкого атома бром у молекулі 4-бромбензофенону може впливати на коливання молекули в цілому, що може позначатися на теплопровідності [2]. Пояснення аномальної поведінки теплопровідності буде розглядатися в наступному підрозділі. Щоб зрозуміти причину аномального зростання теплопровідності, яке спостерігалось в бромзаміщених поліморфах бензофенону, необхідно дослідити теплопровідність бензофенону і порівняти між собою температурні залежності теплопровідності бромованого та небромованого молекулярного кристала.

На рис. 3.9 в напівлогарифмічних координатах наведені експериментальні дані температурної залежності теплопровідності двох зразків бензофенону  $\kappa(T)$  в стабільній  $\alpha$ -формі. Для зразка 1 зі зниженням температури від 270 К теплопровідність зменшується і приблизно при 90 К досягає свого мінімального значення. Далі, з подальшим зниженням температури від 90 до 71 К, теплопровідність збільшується; така ж тенденція відбувається при зниженні температури від 71 К і до найнижчої температури експерименту 4,7 К – температурна залежність теплопровідності демонструє дзвоноподібний вигляд, що є характерним для повністю орієнтаційно-впорядкованого кристала. Максимум теплопровідності спостерігається при температурі  $T_{\text{макс.}}=9,7$  К.

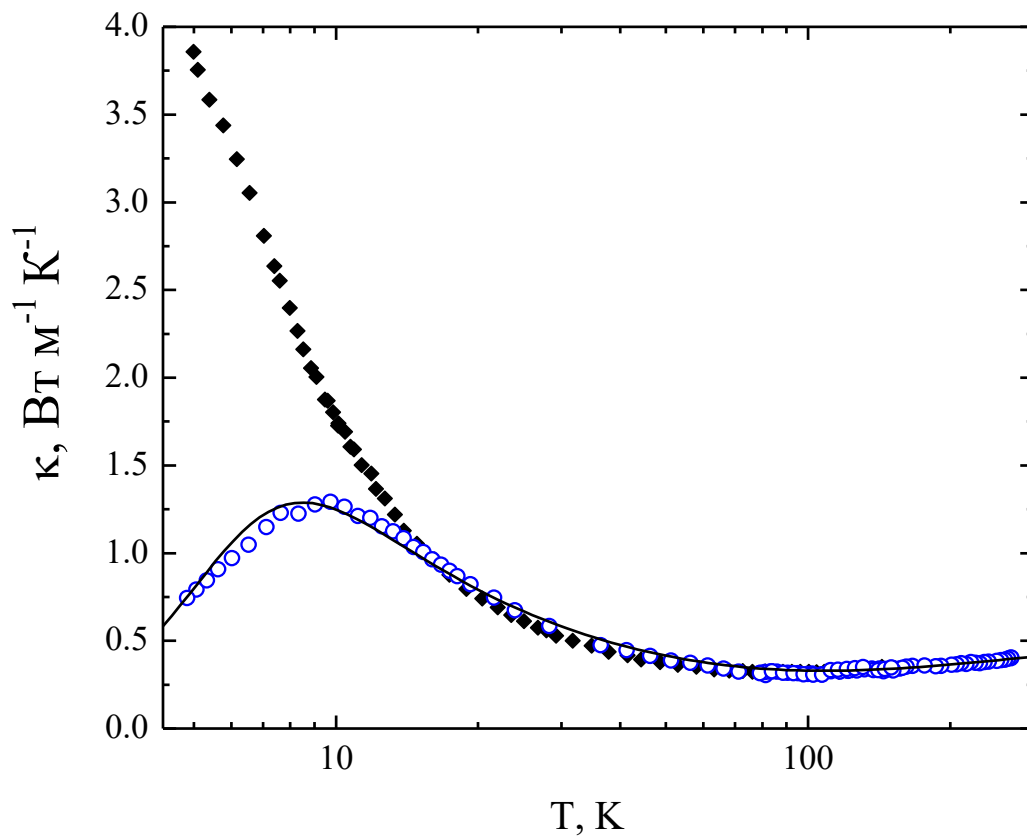


Рис. 3.9. Температурні залежності теплопровідності двох зразків бензофенону в напівлогарифмічних координатах. Символи: ○ – зразок 1, ◆ - зразок 2, лінія – розрахунок за виразом (3.2); параметри підгонки наведені в Таблиці 3.4 [4].

Зразок 2 від кімнатної температури охолоджували до 135 К, після чого виміряли його теплопровідність; потім зразок 2 охолодили до 26 К і далі проводили вимірювання теплопровідності послідовно при охолодженні до 5 К; потім зразок нагріли до 27 К і від цієї температури теплопровідність вимірювалася в режимі нагрівання до 270 К. Значення теплопровідності  $\kappa(T)$  зразків 1 і 2 бензофенону практично збігаються нижче 135 К. Температура максимуму теплопровідності  $T_{\text{макс}}$  для зразка 2 знаходиться нижче 5 К. При температурах нижче 13 К величина теплопровідності зразка 2 більше величини теплопровідності зразка 1 і при зниженні температури різниця між ними зростає.

Така різниця у зразках зумовлена тим, що якість зразка 2 була вищою, ніж якість зразка 1.

Для двох зразків бензофенону температури мінімуму теплопровідності практично збігаються і становлять близько  $T_{\text{мін.}} \approx 90$  К; при підвищенні температури вище  $T_{\text{мін.}}$ , теплопровідність обох зразків слабо зростає. Це прояв того ж самого ефекту, який спостерігався в двох поліморфах 4-бромбензофенону. Щоб порівняти між собою температурні залежності теплопровідності 4-бромбензофенону і бензофенону, на рис. 3.10 наведені експериментальні дані залежності теплопровідності від температури для двох зразків бензофенону та теплопровідності двох поліморфів 4-бромбензофенону: монокристала з триклінною структурою і полікристалічного зразка з моноклінною структурою.

В загальних рисах, поведінка теплопровідності  $\kappa(T)$  двох зразків бензофенону нагадує поведінку теплопровідності  $\kappa(T)$  двох поліморфів 4 бромбензофенону: теплопровідність зразка 1 бензофенону подібна до теплопровідності полікристалічного зразка 4-бромбензофенону з моноклінною структурою, а зразка 2 – із монокристалічним зразком 4-бромбензофенону із триклінною структурою.

При найнижчих температурах експерименту (нижче 10 К) зі збільшенням температури теплопровідність бензофенону зростає як  $\kappa_{\text{деф.}}(T) = 0,009 T^3$  Вт/(м•К). Така поведінка теплопровідності вказує на те, що в цій температурній області основним механізмом теплопереносу є граничне розсіяння фононів: оцінка довжини вільного пробігу фононів становить  $\approx 1,6 \cdot 10^{-4}$  мм. Для порівняння: при найнижчих температурах експерименту зі збільшенням температури теплопровідність 4-бромбензофенону з моноклінною структурою зростає як  $\kappa_{\text{деф.}}(T) = 0,045 T^{1.5}$  Вт/(м•К); це пов'язано з тим, що моноклінний поліморф 4-бромбензофенону був пресованим і сильно дефектним. Теплопровідність зразка 2 бензофенону є подібною до поведінки теплопровідності монокристалічного зразка 4-бромбензофенону з триклінною структурою – температури максимуму теплопровідності  $T_{\text{макс.}}$  знаходяться нижче, ніж найнижча температура експерименту; а з підвищенням температури теплопровідність сильно зменшується до мінімуму. Температури мінімумів теплопровідності зразків

бензофенону та поліморфів 4-бромбензофенону трохи відрізняються: в бензофеноні мінімум спостерігається при  $T_{\text{мін.}} \approx 90$  К, а в двох поліморфах 4-бромбензофенону – при  $T_{\text{мін.}} \approx 120$  К.

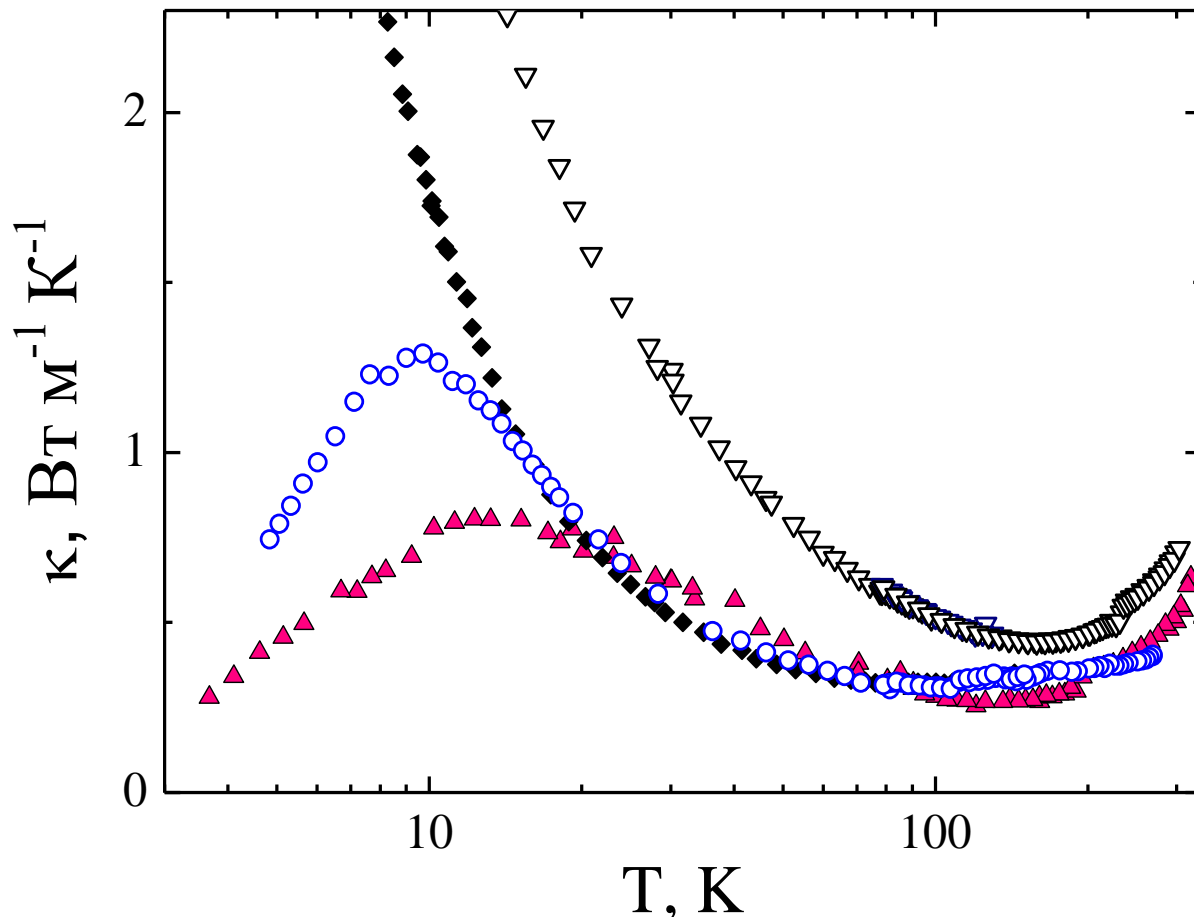


Рис. 3.10. Залежність теплопровідності від температури двох зразків бензофенону:  $\circ$  – зразок 1,  $\blacklozenge$  – зразок 2; та двох поліморфів 4-бромбензофенону:  $\blacktriangle$  – полікристал з моноклінною структурою,  $\nabla$  – монокристал з триклінною структурою.

Зі збільшенням температури теплопровідність всіх досліджених зразків зростає, проте в двох поліморфах 4-бромбензофенону спостерігається аномальне зростання теплопровідності, а в бензофеноні має місце незначне зростання теплопровідності. Аналіз експериментальних даних теплопровідності бензофенону показує, що вираз (3.1) добре описує поведінку теплопровідності обох зразків бензофенону в інтервалі температур приблизно від 15 до 85 К. Це

показано на рис. 3.11, на якому теплопровідність зразків бензофенону представлена в координатах  $\kappa(T) \cdot T$  як функція від температури.

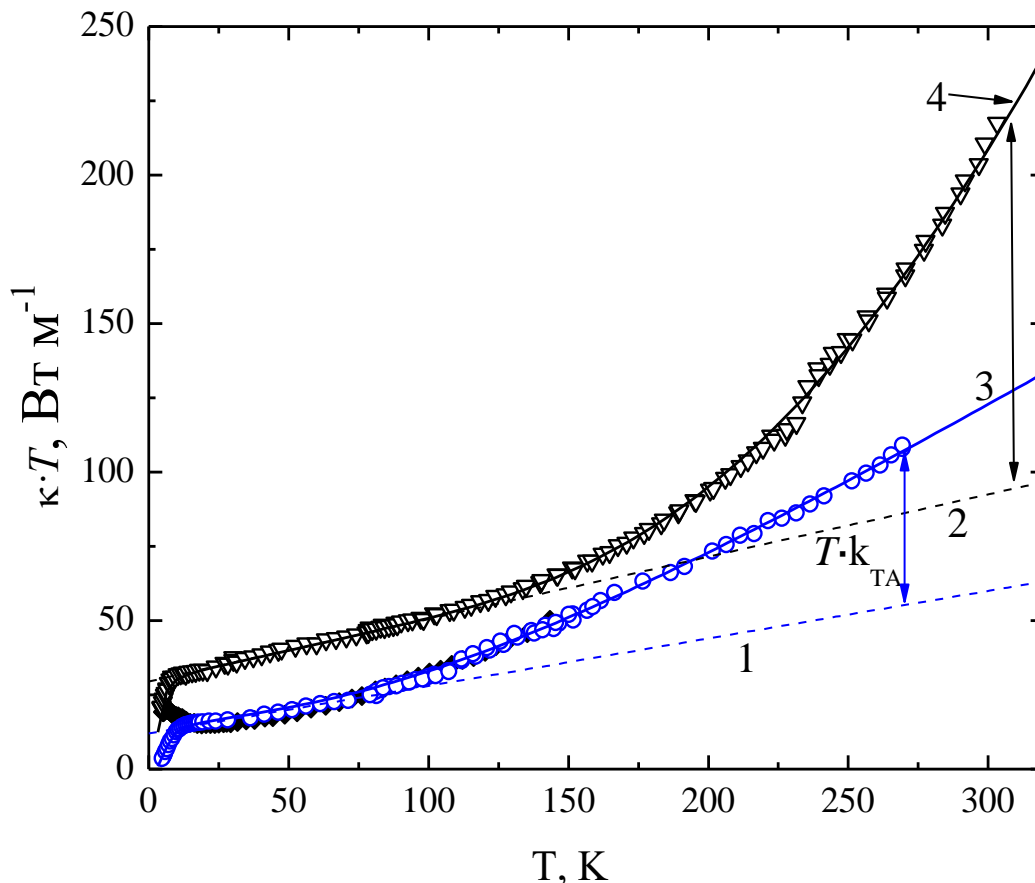


Рис. 3.11. Теплопровідність двох зразків бензофенону та триклінного поліморфа 4-бромбензофенону в координатах  $\kappa(T) \cdot T$  як функція температури. Різними символами позначені експериментальні дані бензофенону:  $\circ$  – зразок 1,  $\blacklozenge$  – зразок 2;  $\nabla$  - дані для монокристалічного поліморфа 4-бромбензофенону з триклінною структурою. Штриховими лініями 1 і 2 показана залежність  $\kappa(T) \cdot T = A + B \cdot T$ ; двокінцевими стрілками показано відхилення експериментальних даних теплопровідності від залежності  $\kappa(T) \cdot T = A + B \cdot T$  в бензофеноні та в триклінному поліморфі 4-бромбензофенону; суцільними лініями 3 та 4 показані розрахункові значення, отримані із виразу (3.2); параметри підгонки наведені в таблиці 3.4.

Оскільки зразки бензофенону були монокристалами, на рис. 3.11 для порівняння наведені дані теплопровідності монокристалічного зразка триклінного поліморфа 4-бромбензофенону. Штриховими лініями 1 і 2 показана залежність  $\kappa_1(T) \cdot T = A + B \cdot T$  для бензофенону та 4-бромбензофенону, відповідно. Суцільними лініями 3 і 4 показано обчислення теплопровідності за виразом (3.2), який відомий як аналог правила Матіссена (сума теплоопорів). Параметри підгонки  $A$  і  $B$  для бензофенону та двох поліморфів 4-бромбензофенону наведені в таблиці 3.4.

В загальних рисах, температурні залежності теплопровідності в координатах  $\kappa(T) \cdot T$  від температури бензофенону і монокристалічного 4-бромбензофенону з триклінною структурою є подібними, але також є відмінності. По-перше, одна крива (лінія 1) зміщена відносно іншої (лінія 2), що зумовлено відмінностями параметрів  $A$  приблизно в 2,5 рази: в бензофеноні параметр  $A$  є близьким до значення цього параметру в моноклінному поліморфі 4-бромбензофенону.

Також виявлено кореляцію між величиною дифузного внеску в теплопровідність  $B$  та кількістю молекул  $Z$  в елементарній комірці – для бензофенону з  $Z = 4$  розрахункове значення  $B$  складає  $\sim 0,175$  Вт/м·К, що узгоджується із значенням, отриманим із експерименту:  $B = 0,16 \pm 0,06$ . В області температур вище 90 К теплопровідність бензофенону стає більшою, ніж передбачає залежність  $\kappa(T) = A/T + B$ , і різниця між ними збільшується зі збільшенням температури: на рис. 3.11 відхилення експериментальних даних від апроксимаційної кривої показано двокінцевою стрілкою.

Друга відмінність кривих теплопровідності, що представлені в координатах  $\kappa(T) \cdot T$  від температури для бензофенону та триклінного поліморфа 4-бромбензофенону, полягає в тому, що зростання теплопровідності  $\kappa(T)$  в бензофеноні слабо виражене, порівняно з триклінним поліморфом 4-бромбензофенону.

Третя відмінність двох кривих на рис. 3.11 зумовлена тим, що відхилення експериментальних даних від залежності  $\kappa(T) \cdot T$  спостерігається при різних температурах: в двох поліморфах 4-бромбензофенону це відхилення починається



Таблиця 3.4. Значення параметрів підгонки  $A$  і  $B$  для опису температурної залежності теплопровідності монокристалів бензофенону (зразок 1) і двох поліморфних фаз 4-бромбензофенону;  $Z$  – кількість молекул в елементарній комірі.

Речовина/ структура	$Z$	Дефекти	$\kappa_1(T)$	
			$A$ , Вт/м	$B$ , Вт/м·К
бензофенон, $\alpha$ -форма	4	$0,009 T^3$	$12 \pm 1,5$	$0,16 \pm 0,06$
4-бромбензофенон, $m$ -форма	4	$0,045 T^{1.5}$	$15 \pm 1,0$	$0,15 \pm 0,05$
4-бромбензофенон, $t$ -форма	2	$0,63 T^2$	$29,5 \pm 1,0$	$0,21 \pm 0,05$

приблизно при  $T \approx 120$ – $130$  К для триклінного та моноклінного поліморфів 4-бромбензофенону, відповідно, а для бензофенону – при  $T \approx 90$  К.

Спостережене відхилення експериментальних даних теплопровідності від апроксимаційної залежності  $\kappa(T) = A/T + B$  пов'язувалося з виявленням нового механізму теплопереносу нефононної природи [2, 4]. Як буде показано далі, відхилення експериментальних даних від теоретичної кривої не можуть бути пояснені в рамках моделі фононного газу, оскільки спостережені ефекти є проявом квантових властивостей теплоносіїв.

### 3.3. Аномальне зростання теплопровідності в двох поліморфах 4-бромбензофенону та в бензофеноні

У попередніх підрозділах були отримані температурні залежності теплопровідності двох поліморфів 4-бромбензофенону та бензофенону. У цих кристалах в високотемпературній області (вище 90 К в бензофеноні, і вище 130 К – в поліморфних фазах 4-бромбензофенону) було зафіксовано зростання теплопровідності зі збільшенням температури, яке є нетиповим для молекулярних діелектричних кристалів.

При аналізі температурних залежностей теплопровідності молекулярних кристалів бензофенонового ряду було виявлено, що спостережене зростання теплопровідності можна описати за допомогою експоненціальної функції:

$$\kappa_{TA} = \kappa_0 \exp(-E/kT) \quad (3.3)$$

де  $\kappa_0$  – передекспоненціальний (нормуючий) множник,  $E$  – енергія активації,  $k$  – стала Больцмана. Експоненціальну залежність такого виду зазвичай називають рівнянням Арреніуса – воно описує термоактиваційний процес. В деяких літературних джерелах зростання теплопровідності зі збільшенням температури пов'язують з термостимульованими стрибковими збудженнями [94], коли збуджений стан може стрибкоподібно передаватися від однієї молекули до іншої (квантово-механічне тунелювання). Відповідно до моделі термостимульованих перескоків, теплоносіями є не тільки стандартні фонони, дифузони, але й високочастотні локалізовані моди, наприклад, внутрішньомолекулярні моди лабільних молекул та інші локалізовані збудження. Результируючий транспорт тепла реалізується внаслідок нелінійної взаємодії звичайних коливальних мод акустичної гілки з локалізованими коливальними збудженнями [95]. Такий механізм зумовлює експоненціальне зростання теплопровідності в квазікристалах [95-97] та лінійне зростання теплопровідності в аморфних твердих тілах вище плато.

Оскільки у всіх досліджених речовинах бензофенонового ряду спостерігалось зростання теплопровідності зі збільшенням температури, то в області переважання фонон-фононних процесів розсіяння (квазічастинкового поширення тепла) теплопровідність можна представити у вигляді суми:

$$\kappa(T) = \kappa_1(T) + \kappa_{TA}(T) \quad (3.4)$$

де перший доданок  $\kappa_1(T) = A/T + B$  є сумою фононного та дифузного внесків в теплопровідність (відповідно до модифікованої МФГ), другий доданок  $\kappa_{TA} = \kappa_0 \exp(-E/kT)$  є термоактиваційним внеском [2]. Виходячи з цього, вираз (3.4) набуває наступного вигляду:

$$\kappa(T) = A/T + B + \kappa_{TA} \quad (3.5)$$

і складається із суми трьох внесків – фононного, дифузного та термоактиваційного [4]. Параметри підгонки  $A$  і  $B$  для речовин бензофенонового ряду були отримані в підрозділі 3.1.

На рис. 3.12 представлені експериментальні дані теплопровідності двох поліморфних фаз 4-бромбензофенону та бензофенону в координатах  $(\ln \kappa_{TA})$  від оберненої температури  $1/T$ : порожніми колами показані експериментальні дані для бензофенону, порожніми трикутниками позначені експериментальні дані для триклінного поліморфа 4-бромбензофенону, заповненими трикутниками показані експериментальні дані для моноклінного поліморфа 4-бромбензофенону. Таке представлення експериментальних даних дозволяє отримати значення  $\kappa_0$  і енергію активації  $E$ . Лінія 1 являє собою температурну залежність термоактиваційного внеску в теплопровідність  $\kappa_{TA}$  для бензофенону: видно, що обрана функція добре описує експериментальні дані в області температур від 270 К до 110 К. Нижче 110 К лінія 1 починає відхилятися від експериментальних даних і зі зниженням температури відхилення посилюється і стає істотним нижче 85 К. Лінією 2 показано температурну залежність внеску  $\kappa_{TA}$  в теплопровідність для триклінного поліморфа 4-бромбензофенону: вона описує інтервал температур від 300 К до 125 К; лінією 3 показано термоактиваційний внесок в теплопровідність  $\kappa_{TA}$  для моноклінного поліморфа 4-бромбензофенону; вона описує температурний діапазон від 320 до 140 К.

Лінії 1, 2, 3 на рис. 3.12 мають різні кути нахилу, що пов'язано з різними значеннями енергії активації  $E$  в кожному конкретному випадку: для бензофенону нахил експериментальної кривої (лінія 1) більш пологий, ніж у випадку двох поліморфів 4-бромбензофенону (лінії 2 і 3). Це означає, що величина енергії активації бензофенону є меншою, ніж в його бромзаміщених похідних. Таким чином, для опису температурних залежностей теплопровідності молекулярних кристалів бензофенонового ряду (бензофенон (зразок 1) і поліморфів 4-бромбензофенону (4 BrBP)) з графіків 3.11 і 3.12 були отримані параметри підгонки  $A$ ,  $B$ ,  $E$  і  $\kappa_0$ , значення яких представлені в таблиці 3.5.

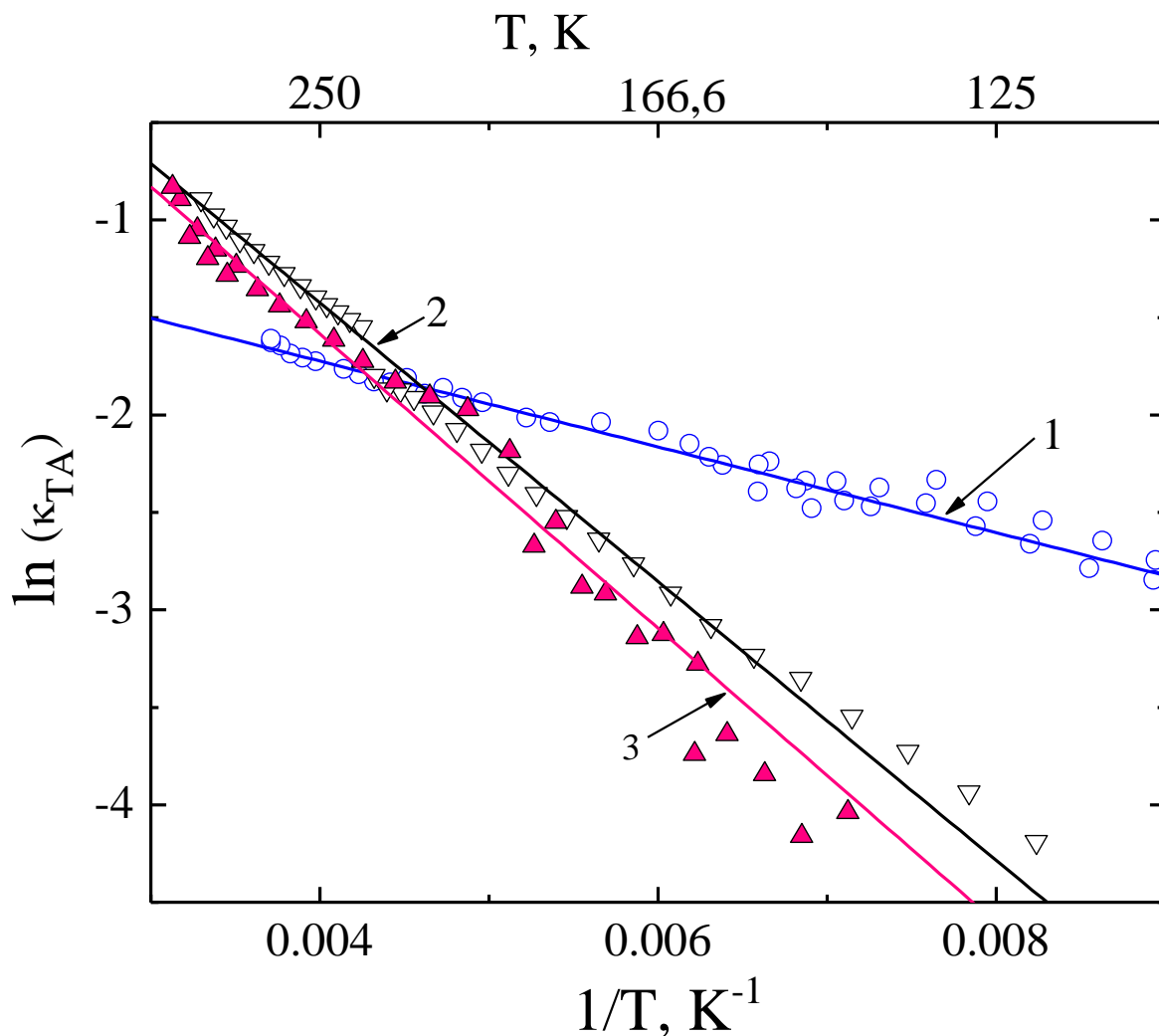


Рис. 3.12. Термоактиваційний внесок в теплопровідність для бензофенону та двох поліморфів 4-бромбензофенону: колами показані експериментальні дані бензофенону ( $\circ$  – зразок 1); дані для двох поліморфів 4-бромбензофенону позначені трикутниками:  $\nabla$  – триклінний поліморф 4-бромбензофенону;  $\blacktriangle$  – моноклінний поліморф 4-бромбензофенону. Лінія 1 являє собою температурну залежність термоактиваційного внеску в теплопровідність  $\ln(\kappa_{TA}(T))$  для бензофенону; лініями 2 і 3 показані термоактиваційні внески в теплопровідність для 4-бромбензофенону з триклінною та моноклінною структурами, відповідно. Параметри підгонки  $\kappa_0$  і  $E$  наведені в Таблиці 3.5.

Фізичний зміст параметрів  $A$  і  $B$  наведено в підрозділі 3.1. Що стосується параметрів  $\kappa_0$  і  $E$  в термоактиваційному доданку, то їх фізична інтерпретація

наступна:  $\kappa_0$  є передекспоненціальним множником – він характеризує інтенсивність термоактиваційного процесу.

Таблиця 3.5. Значення параметрів  $A$ ,  $B$ ,  $E$  і  $\kappa_0$  для опису температурних залежностей теплопровідності кристалів бензофенону (зразок 1) та двох поліморфів 4-бромбензофенону;  $Z$  – кількість молекул в елементарній комірниці.

Речовина, структура	$Z$	$\kappa_1(T)$		$\kappa_{TA}(T)$	
		$A$ , Вт/м	$B$ , Вт/м·К	$\kappa_0$ , Вт/м·К	$E$ , К
бензофенон, $\alpha$ -форма	4	12±1,5	0,16±0,06	0,43±0,02	220±20
4-бромбензофенон, $m$ -форма	4	15±1,0	0,15±0,05	4,2±0,5	755±50
4-бромбензофенон, $t$ -форма	2	29,5±1,0	0,21±0,05	4,2±0,5	715±50

У випадку двох поліморфів 4-бромбензофенону (див. таблицю 3.5) величина  $\kappa_0$  становить 4,2 Вт/м·К, що на порядок більше, ніж у випадку бензофенону (0,43 Вт/м·К). Цей факт вказує на слабку інтенсивність термоактиваційного процесу в бензофеноні в порівнянні з випадком двох поліморфів 4-бромбензофенону. Що стосується енергії активації  $E$ , то в двох поліморфах 4-бромбензофенону вона приблизно одного порядку і становить 715 К і 755 К для триклінного та моноклінного поліморфів, відповідно, і що це в 3,5 рази більше, ніж значення енергії активації  $E$  для бензофенону (220 К).

Було припущено, що аномальне зростання теплопровідності і порівняно велике значення енергії активації в високотемпературній області в двох поліморфах 4-бромбензофенону можуть бути пов'язані з внутрішньо-молекулярними коливальними станами, в яких енергія збудження передається стрибкоподібно по всьому кристалу. Речовини бензофенонного ряду є

молекулярними кристалами, в яких існують низькоенергетичні внутрішньо-молекулярні моди, які можуть «перетинатися» з акустичними гілками і тим самим взаємодіяти з акустичними фононами.

Взаємодія між акустичними та іншими збудженнями в кристалі (внутрішньо-молекулярними/оптичними) є мало вивченою – в рамках моделі фононного газу (МФГ) ця взаємодія не враховується, оскільки в МФГ оперують тільки тією частиною густини коливальних станів (ГКС), в якій групова швидкість фононів ненульова. Однак можна припустити, що коли оптичних збуджень стає багато і вони знаходяться близько до акустичних гілок, то вони зчіплюються між собою, утворюючи додатковий канал теплопереносу, і це зчеплення може впливати на теплопровідність. В молекулі 4-бромбензофенону внутрішньо-молекулярні коливання можуть бути зумовлені коливанням фенільних кілець відносно один одного (як метелик, симетрично кетонному зв'язку  $C=O$ ) і коливанням важкого атома бромю (зв'язку  $C-Br$ ) в одному з фенільних кілець.

В літературі виявлено дані раманівського розсіяння для поодинокі молекули 4-бромбензофенону: величина енергії активації в органічних молекулах для стретч-моди  $C-Br$  становить близько  $650\text{ cm}^{-1}$  або  $929\text{ K}$  [98]. Експериментальні значення раманівського розсіяння ( $C-Br$ ) для монобромзаміщених біфенілів знаходяться в межах від  $417\text{ cm}^{-1}$  або  $595\text{ K}$  до  $297\text{ cm}^{-1}$  або  $424\text{ K}$  [99] і, в основному, залежать від положення атома бромю в молекулі.

Із розрахунків DFT енергій збудження ізольованої молекули 4-бромбензофенону були отримані дві моди з частотами  $408\text{ cm}^{-1}$  ( $583\text{ K}$ ) та  $472\text{ cm}^{-1}$  ( $674\text{ K}$ ), в яких внесок коливань стретч-моди  $C-Br$  до загальної хвильової функції переважає (близько 30 % і 40 %, відповідно). Оскільки розрахунки проводилися для ізольованої молекули, то з огляду на вплив «найближчих сусідів» в кристалі, ці енергії повинні бути трохи більшими – приблизно на 10–15%. Отримані з досліджень теплопровідності значення енергії активації для двох поліморфів 4-бромбензофенону (для триклінного поліморфа  $E = 715 \pm 50\text{ K}$ , для моноклінного –  $E = 755 \pm 50\text{ K}$ ) узгоджуються з обчисленням DFT [66].

Було припущено, що аномальне зростання теплопровідності пов'язане з проявом нового механізму теплопереносу термоактиваційної природи. На користь нового механізму теплопереносу – термоактиваційного, вказують наступні факти. По-перше, отримані з експерименту значення енергій активації ( $E = 715 \pm 50$  К і  $E = 755 \pm 50$  К) узгоджуються з розрахунковими даними DFT, а також з літературними даними; по-друге, в молекулярних кристалах, утворених лабільними молекулами, низькоенергетичні внутрішньомолекулярні моди можуть переміщуватися стрибкоподібно по кристалу в результаті обмінних взаємодій між сусідніми молекулами, і тим самим переносити енергію збудження. Дослідження теплопровідності бензофенону в стабільній  $\alpha$ -формі також підтверджує існування нового механізму теплопереносу, оскільки високотемпературна поведінка теплопровідності двох поліморфів 4-бромбензофенону та бензофенону є аналогічною, відрізняючись лише величиною термоактиваційного внеску.

Спостережене зростання теплопровідності зі збільшенням температури в області "високих температур" в бензофеноні, поліморфах 4-бромбензофенону (4-BrBP) і, наприклад, кристалі  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  [100], можна було б пов'язати з шаруватою структурою зразків, проте дані роботи [101], в якій також спостерігалось зростання теплопровідності в орторомбічному кристалі 2-адамтанону при температурах вище 100 К, вказують на те, що фактор шаруватості в цьому випадку не має суттєвого значення. В роботі [102] з дослідження теплопровідності монокристалів металоорганічних каркасів (MOF-5) також було виявлено незначне зростання теплопровідності зі збільшенням температури (в межах 30 %) в області температур вище 100 К. Автори підкреслили, що в області "високих температур" фонон-фононне розсіяння не може додатково зменшити середню довжину вільного пробігу фононів і тоді енергія передається активацією або перескоками локалізованих мод.

В двох поліморфах 4-бромбензофенону поява термоактиваційного внеску в теплопровідність пов'язана, в основному, з впливом стретч-моди C-Br; для бензофенону, в якому також є незначне збільшення теплопровідності,

термоактиваційний внесок виникає внаслідок впливу внутрішньомолекулярних збуджень, які зумовлені лабільністю молекули бензофенону.

В роботі з дослідження раманівського спектру кристалічного бензофенону в  $\alpha$ - і в  $\beta$ -фазах [58] було виявлено слабкий пік відносної інтенсивності смуг при значенні енергії ( $153 \text{ cm}^{-1}$ ). Із досліджень теплопровідності бензофенону було отримано значення енергії активації  $E = 220 \pm 20 \text{ K}$ , що відповідає енергії  $\approx 154 \text{ cm}^{-1}$ . В роботі [103], в якій проведено DFT-обчислення та вивчення профілю раманівського збудження, також вказувалося, що існують піки в інтенсивності раманівського спектру для чистої речовини бензофенону в кристалічному стані поблизу значення енергії, отриманого з досліджень теплопровідності.

Таким чином, близькі значення енергії активації, які були отримані з експерименту по дослідженню теплопровідності зі значеннями енергій, наведеними в роботах [58] і [103], вказують на те, що термоактиваційний процес може бути пов'язаний з певними внутрішньомолекулярними коливаннями. Також необхідно враховувати те, що важливим є не тільки ідентичність частот коливань, але й механізм, який дозволяє переміщуватися збудженням від однієї молекули до іншої.

Отримані експериментальні факти підтверджують припущення про те, що спостережене в експерименті зростання теплопровідності зі збільшенням температури в речовинах бензофенонового ряду (термоактиваційний механізм теплопереносу) з'являється внаслідок взаємодії акустичних мод з низькоенергетичними оптичними модами різної природи (напр., внутрішньомолекулярними, локалізованими модами). При такій взаємодії коливальних мод виникають змішані стани, які можуть переносити тепло: таке явище не може бути пояснено з точки зору моделі фононного газу (МФГ), яка пояснює теплоперенос квазічастинковою взаємодією; проте цей факт можна пояснити за допомогою узагальненої теорії теплопровідності, яка враховує і квазічастинкові, і хвильові властивості фононів.

Згідно з узагальненою теорією теплопровідності [45], всі спостережені ефекти в теплопровідності є результатом як квазічастинкового поширення тепла, так і



квазіхвильового тунелювання тепла. Квазіхвильове тунелювання тепла виникає у випадку, коли відстань між фононними гілками може бути порівняна з шириною їх лінії, тобто відбувається їх деяке перемішування, в результаті якого з'являються гібридизовані області. В цих областях перекриття з найбільшою ймовірністю відбувається тунельна передача тепла, яка реалізується в однотипних модах, що визначається топологією закону дисперсії кристала. Дана теорія може бути застосована для речовин як в упорядкованих, так і в розупорядкованих станах.

## Висновки

У даному розділі представлені експериментальні результати дослідження температурних залежностей теплопровідності двох поліморфних фаз 4-бромбензофенону та бензофенону в широкому інтервалі температур.

1. Проведено аналіз літературних даних з теплопровідності ряду орієнтаційно-впорядкованих молекулярних кристалів, включаючи бензофенони, в широкій температурній області. Вперше встановлено, що величина дифузного внеску в теплопровідність поліморфного кристалу, яка визначається кількістю оптичних мод, залежить обернено пропорційно від кількості молекул в елементарній комірці. Було запропоновано якісне пояснення такої поведінки: сильна гібридизація акустичних фононів і низькочастотних оптичних збуджень фононів упорядкованого кристала є основним фактором, який впливає на теплоперенос в молекулярному кристалі.

2. В двох поліморфних фазах 4-бромбензофенону в високотемпературній області (вище 120 К) було виявлено аномальне зростання теплопровідності. Встановлено, що цей ефект описується рівнянням Арреніуса і є проявом термоактиваційного механізму перенесення тепла внутрішньомолекулярними збудженнями лабільних молекул.

3. Показано, що при збільшенні температури в області переважання фонон-фононних процесів розсіяння в процесі перенесення тепла в молекулярних кристалах, утворених лабільними молекулами дають внесок три механізми:  $\kappa(T) = A/T + B + \kappa_{TA}(T)$ , де перший доданок ( $A/T$ ) являє собою внесок від

трьохфононних процесів розсіяння (квазічастинковий внесок); другий доданок пов'язаний із внеском від дифузних мод, і третій доданок описує термоактиваційний механізм теплопереносу внутрішньомолекулярними модами. Показано, що доданки  $B$  та  $\kappa_{TA}(T)$  переважно пов'язані з квазіхвильовим тунелюванням тепла.

## РОЗДІЛ 4

### ОСОБЛИВОСТІ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ПОВЕДІНКИ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛІВ, УТВОРЕНИХ ЛАБІЛЬНИМИ МОЛЕКУЛАМИ

Даний розділ присвячений дослідженню теплопровідності молекулярних кристалів, які утворені лабільними молекулами, але мають різні типи лабільності: похідні нітробензолу – пара-хлорнітробензол та пентахлорнітробензол, молекули яких мають «лабільну» нітрогрупу та переорієнтації в площині бензольного кільця; та похідні галоген-етану – фреони R-112 та R-113, які складаються з конформаційно-лабільних молекул.

#### **4.1. Теплопровідність похідних нітробензолу: пара-хлорнітробензолу (p-CNB) та пентахлорнітробензолу (PCNB)**

Пара-хлорнітробензол (p-CNB,  $C_6H_4ClNO_2$ ) є матеріалом, який демонструє орієнтаційний безлад в твердому стані (див. рис. 4.1б). Циклічні молекули в кристалі займають добре визначені позиції – вони можуть мати дві можливі орієнтації для генерації центросиметричного кристала. Із досліджень рентгенівської дифракції [104] було виявлено, що молекула пара-хлорнітробензолу (p-CNB) проявляє двократне орієнтаційне розупорядкування замісників  $NO_2/Cl$ , причому центр молекули є центром інверсії. Крім орієнтаційного безладу молекул, в кристалі пара-хлорнітробензолу (p-CNB) також існує додатковий тип безладу, пов'язаний з переорієнтацією нітрогрупи відносно ароматичного кільця.

В роботах [53, 105] було визначено, що в пара-хлорнітробензолі (p-CNB) при  $T \approx 282,6$  К відбувається фазовий перехід першого роду. Дослідження за допомогою ядерного квадрупольного резонансу (NQR) і диференціального термічного аналізу (DTA) [53] показали, що вище  $T \approx 282,6$  К в фазі I, кристалічна структура є динамічно розупорядкованою з моноклінною структурою з просторовою групою  $P2_1/c$  ( $Z=2$ ) [105] і при різкому охолодженні до температури рідкого азоту її можна отримати у вигляді орієнтаційної скла. Потім, при

нагріванні до 250 К фаза I переходить в стабільну фазу II, але перехід відбувається повільно і обидві фази можуть співіснувати близько дня. У фазі II дослідження порошку показали моноклінну впорядковану структуру з просторовою групою  $P2_1$  ( $Z=2$ ).

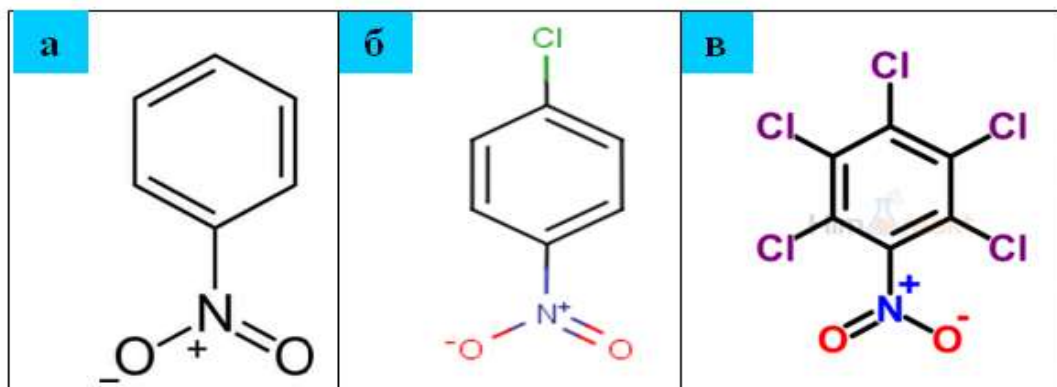


Рис. 4.1. Схематичне зображення молекул: а) нітробензол [106]; б, в) – похідні нітробензолу: б) молекула пара-хлорнітробензолу (p-CNB,  $C_6H_4ClNO_2$  [105]; в) молекула пентахлорнітробензолу (PCNB,  $C_6Cl_5NO_2$ ) [107].

В молекулі пара-хлорнітробензолу має місце значний тепловий рух, але водневий зв'язок обмежує рух одного атома кисню відносно іншого, що призводить до асиметричної лібрації нітрогрупи в усьому температурному інтервалі [104]. Різниця між орієнтаційно-розупорядкованою та орієнтаційно-впорядкованою фазами пара-хлорнітробензолу показана на рис. 4.2 (а і б) [105].

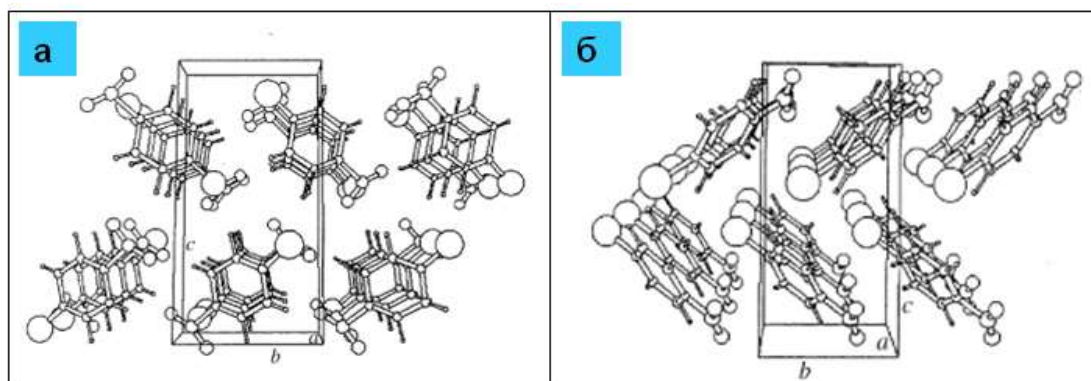


Рис. 4.2. Упаковка молекул пара-хлорнітробензолу в кристалі: а) орієнтаційно-розупорядкована фаза; б) орієнтаційно-впорядкована фаза [105].

Пентахлорнітробензол (PCNB,  $C_6Cl_5NO_2$ ) (див. рис. 4.1в) є прикладом гетерогексазаміщеного бензолу, в якому існує фаза з динамічним орієнтаційним розупорядкуванням, в той час як молекулярні центри мас утворюють впорядковану структуру ( $T_{пл.} = 415\text{ K}$ ,  $T_g = 191\text{ K}$ ). Із досліджень диференційно-скануючої калориметрії (ДСК) та термостимульованих деполяризаційних потоків (TSDC) [108] відомо, що переорієнтаційні рухи молекули пентахлорнітробензолу відбуваються в площині ароматичного кільця навколо гексагональної осі  $c$ . Пентахлорнітробензол (PCNB) має шарувату ромбодрічну структуру з просторовою групою  $R\bar{3}$  ( $Z=3$ ) [109], його можна вважати сильно анізотропним кристалом: з вимірювань діелектричної проникності як функції тиску та температури відомо, що орієнтаційна динаміка PCNB демонструє подвійну первинну релаксаційну особливість, яка пов'язана з переорієнтацією диполів в площині і поза площиною ароматичного кільця. Також PCNB можна вважати системою з низькорозмірним орієнтаційним безладом [3]. Упаковка молекул в кристалі пентахлорнітробензолу в різних кристалографічних напрямках представлена на рис. 4.3.

Дослідження пентахлорнітробензолу (PCNB) за допомогою комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло [109] показали, що молекули PCNB можуть перебувати в одній із шести різних орієнтацій з однаковою ймовірністю виникнення, що, загалом, дає шестиразове симетрію. Крім того, динамічне розупорядкування істотно не змінюється від кімнатної температури до 5 K, за винятком, можливо, зменшення ступеня лібрації нітрогрупи. Було встановлено, що потенційний енергетичний профіль пентахлорнітробензолу має шість рівних мінімумів, які допускають шестиразове обертання молекули. З вимірювань діелектричної проникності було припущено, що безлад стає жорстким при охолодженні нижче 200 K [110]. У роботах [108] та [111] було показано, що при охолодженні фази з динамічним орієнтаційним розупорядкуванням в пентахлорнітробензолі (PCNB) формується орієнтаційне скло при температурі  $T_g \approx 190\text{ K}$ .

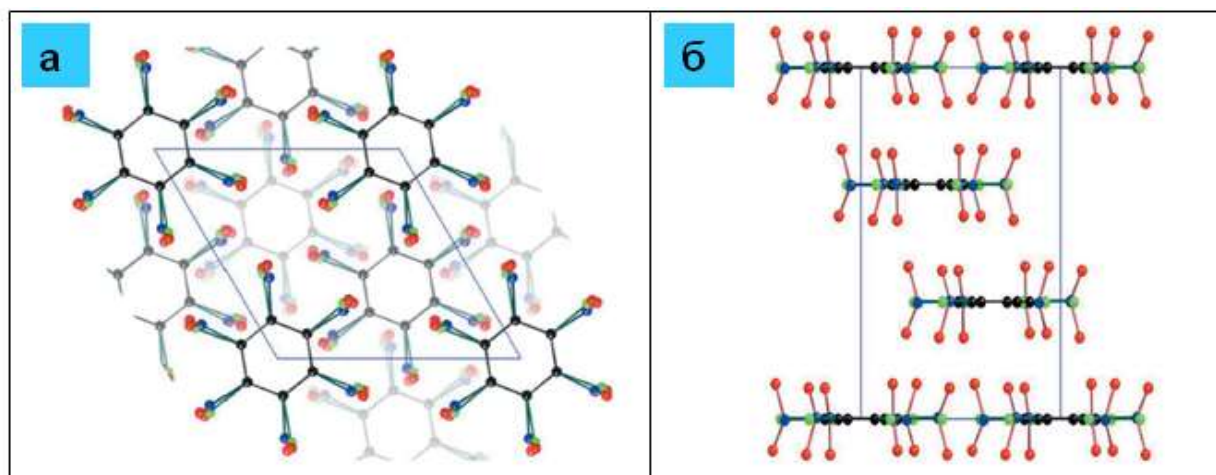


Рис. 4.3. Рівноважна структура пентахлорнітробензолу (PCNB) [109]. Кожне із шести положень в кожній молекулі пентахлорнітробензолу (PCNB) має  $1/6$   $\text{NO}_2$  і  $5/6$  Cl. а) вигляд вздовж [001]; б) вигляд вздовж [100].

Температура переходу залежить від швидкості охолодження/нагрівання. Так само, як і в пара-хлорнітробензолі (p-CNB), в пентахлорнітробензолі (PCNB) існує додатковий тип безладу, пов'язаний з переорієнтацією нітрогрупи відносно ароматичного кільця.

В даному підрозділі представлені експериментальні результати дослідження температурної залежності теплопровідності похідних нітробензолу – пара-хлорнітробензолу в орієнтаційно-впорядкованій та орієнтаційно-розупорядкованій фазах і пентахлорнітробензолу в орієнтаційно-розупорядкованій фазі.

На рис. 4.4 в подвійних логарифмічних координатах різними символами представлені експериментальні дані температурної залежності теплопровідності кристалічних зразків пара-хлорнітробензолу (p-CNB) в орієнтаційно-впорядкованій та орієнтаційно-розупорядкованій фазах, і зразка пентахлорнітробензолу (PCNB) в орієнтаційно-розупорядкованій фазі в інтервалі температур від 5 до 260 К.

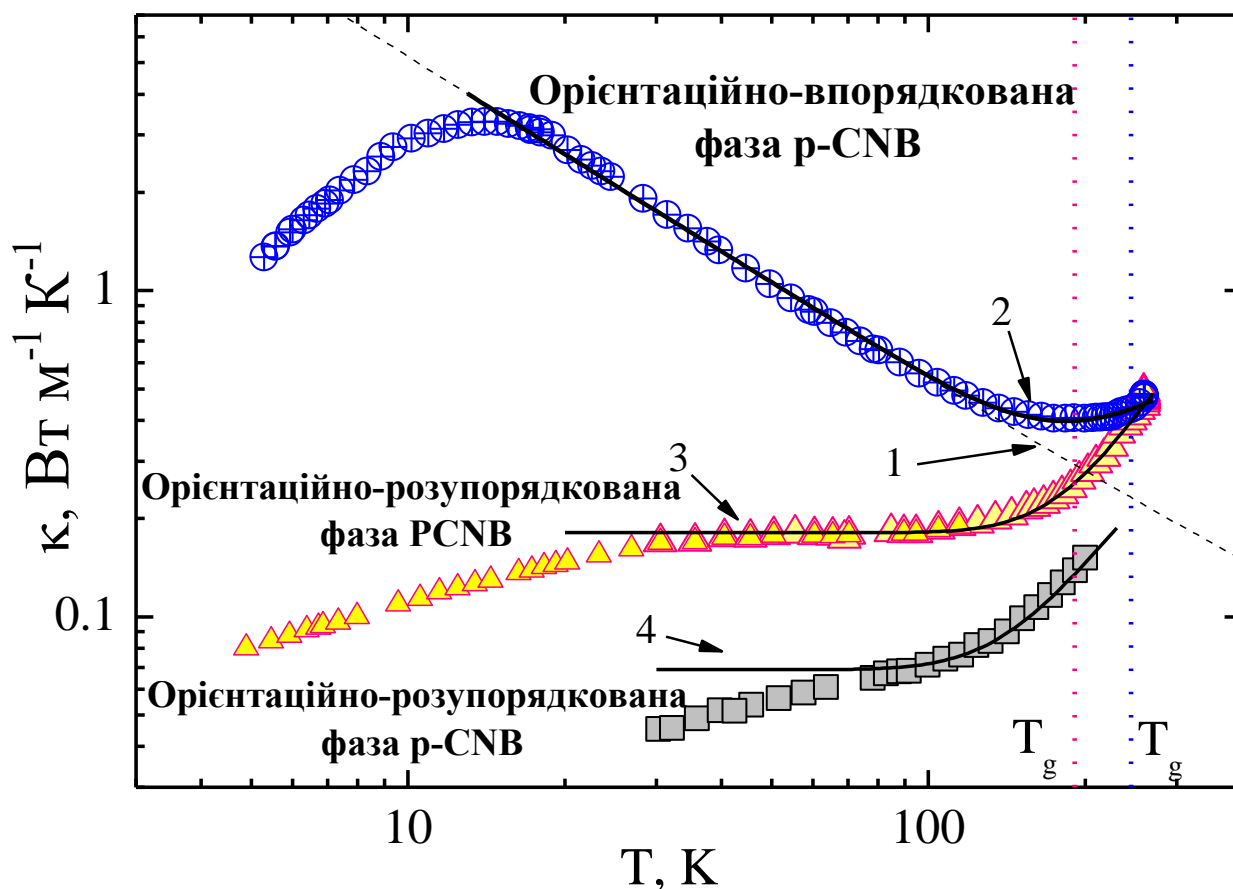


Рис. 4.4. Експериментальні дані температурної залежності теплопровідності кристалічних зразків пара-хлорнітробензолу (p-CNB) в орієнтаційно-впорядкованій (кола) та орієнтаційно-розупорядкованій фазах (квадрати), і зразка пентахлорнітробензолу (PCNB) в орієнтаційно-розупорядкованій фазі (трикутники). Лініями показані апроксимації: 1 – відповідно до виразу (3.1); лінії 2, 3, 4 – апроксимації відповідно до виразу (3.5). Параметри підгонки для опису теплопровідності представлені в таблиці 4.1; вертикальними штриховими лініями показані температури склування ( $T_g \approx 190$  K – для PCNB,  $T_g \approx 245$  K – для p-CNB).

При температурах нижче 100 K температурна залежність теплопровідності  $\kappa(T)$  пара-хлорнітробензолу (p-CNB) в орієнтаційно-впорядкованій фазі є типовою для повністю впорядкованих кристалів. При підвищенні температури від 5 K теплопровідність зростає, досягаючи максимуму  $\kappa_{\text{макс.}} = 3,3 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  при

температурі  $T_{\text{макс.}} = 14 \text{ К}$ . В інтервалі температур 15–115 К спостерігається «нормальна» поведінка теплопровідності, яку можна описати за допомогою виразу (3.1). При подальшому підвищенні температури (вище 115 К) теплопровідність зменшується до мінімуму  $\kappa_{\text{мін.}} \approx 0,4 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  при температурі  $T_{\text{мін.}} \approx 188 \text{ К}$ , після чого продовжує аномально збільшуватися; при найвищій температурі вимірювань ( $\approx 260 \text{ К}$ ) величина теплопровідності становить близько  $\approx 0,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ .

Температурна залежність теплопровідності  $\kappa(T)$  зразка пара-хлорнітробензолу (p-CNB) в орієнтаційно-розупорядкованій фазі демонструє склоподібну поведінку – величина теплопровідності є низькою. При підвищенні температури від 30 К до 77 К теплопровідність слабо зростає, потім спостерігається "плато" в області температур 77–100 К, після якого вище 100 К відбувається аномальне зростання теплопровідності  $\kappa(T)$  до значення  $\approx 0,17 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  при найвищій температурі вимірювань ( $220 \text{ К} < T_g = 245 \text{ К}$ ).

Схожу склоподібну поведінку демонструє і температурна залежність теплопровідності зразка пентахлорнітробензолу (PCNB) в орієнтаційно-розупорядкованій фазі. Проте, температурна область "плато" в пентахлорнітробензолі (PCNB) є набагато ширшою, ніж у випадку орієнтаційно-розупорядкованого пара-хлорнітробензолу – вона простягається від 30 К до 110 К. Величина теплопровідності пентахлорнітробензолу (PCNB) є низькою, але в області "плато" вона приблизно в 2,5 рази вища, ніж у випадку розупорядкованого пара-хлорнітробензолу (p-CNB). При подальшому збільшенні температури від 110 К до найвищої температури вимірювань ( $260 \text{ К} > T_g = 191 \text{ К}$ ) також відбувається аномальне зростання теплопровідності  $\kappa(T)$ .

Параметри підгонки  $A$  і  $B$  для пентахлорнітробензолу та пара-хлорнітробензолу були отримані з графіку добутку  $T \cdot \kappa(T)$  в залежності від температури. В цих речовинах також був виявлений та виділений термоактиваційний внесок в теплопровідність. Подальший аналіз температурних залежностей теплопровідності  $\kappa(T)$  в високотемпературній області (вище температури кипіння азоту) пара-хлорнітробензолу та пентахлорнітробензолу



проводився аналогічно до того, як було описано в підрозділі 3.3 для речовин бензофенонового ряду. Щоб отримати параметри  $\kappa_0$  та енергію активації  $E$  була побудована залежність  $\kappa_{TA}(T)$  в координатах  $(\ln \kappa_{TA}, 1/T)$ . Параметри підгонки  $A$ ,  $B$ ,  $\kappa_0$  та  $E$  для опису температурної залежності теплопровідності пара- і пентахлорнітробензолу представлені в таблиці 4.1.

На температурних залежностях теплопровідності пара-хлорнітробензолу та пентахлорнітробензолу  $\kappa_1(T)$  (рис. 4.4) штриховими лініями показані апроксимації відповідно до виразу (3.1). Вираз (3.1) добре описує поведінку теплопровідності як орієнтаційно-впорядкованої фази пара-хлорнітробензолу (p-CNB), так і орієнтаційно-розупорядкованих фаз пентахлорнітробензолу (PCNB) та пара-хлорнітробензолу (p-CNB) в області температур, де спостерігається "плато" теплопровідності. В упорядкованому кристалі пара-хлорнітробензолу (p-CNB) мають місце фонон-фононні процеси розсіяння – параметр  $A$ , який відповідає за інтенсивність фонон-фононних процесів розсіяння, відмінний від нуля, в той час як в орієнтаційно-розупорядкованих фазах через невизначеність фонон-фононних процесів розсіяння параметр  $A$  майже дорівнює нулю.

В рамках сучасних уявлень [45], теплоперенос в речовині здійснюється шляхом квантово-механічного тунелювання збуджень (теплоносіїв) і складається з двох внесків: квазічастинкового, який залежить від температури, та квазіхвильового, який залежить від внутрішньої будови кристала, і який слабо залежить від температури.

На рис. 4.5 представлені експериментальні дані теплопровідності в залежності від температури в напівлогарифмічних координатах для пентахлорнітробензолу (PCNB) в орієнтаційно-розупорядкованій фазі та деяких речовин у стані скла в області температур 4–110 К. З цього рисунка видно, що поведінка температурної залежності теплопровідності орієнтаційно-розупорядкованої фази пентахлорнітробензолу (PCNB) вище 10 К є подібною до поведінки теплопровідності етанолу та ціаноциклогексану в стані орієнтаційного скла, а також є подібною до поведінки структурного скла ізобутанолу.

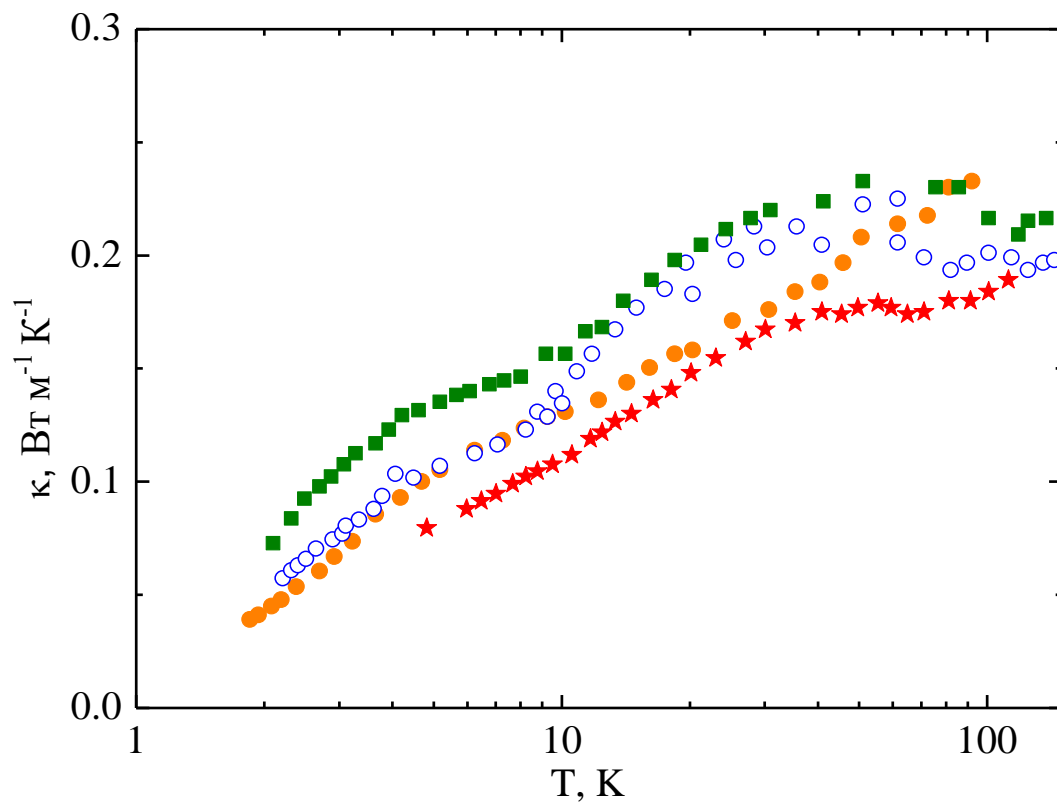


Рис. 4.5. Експериментальні дані теплопровідності пентахлорнітробензолу (PCNB, зірки) в орієнтаційно-розупорядкованій фазі в інтервалі температур 4–110 К та речовин у стані скла: орієнтаційне скло етанолу (суцільні кола), ціаноциклогексана (відкриті кола) і структурне скло ізобутанолу (квадрати).

Аналіз експериментальних даних теплопровідності пентахлорнітробензолу (PCNB) з використанням додаткових досліджень з непружного розсіяння нейтронів показав, що для температур від 4 К до приблизно 40 К теплоперенос здійснюється змішаними збудженнями, які в модифікованій моделі фононного газу називають «дифузонами». В рамках узагальненої теорії теплопровідності такий теплоперенос відбувається за допомогою квазіхвильового тунелювання тепла. Енергетичний спектр з непружного розсіяння нейтронів для пентахлорнітробензолу (PCNB) наведений на рис. 4.6 [3].

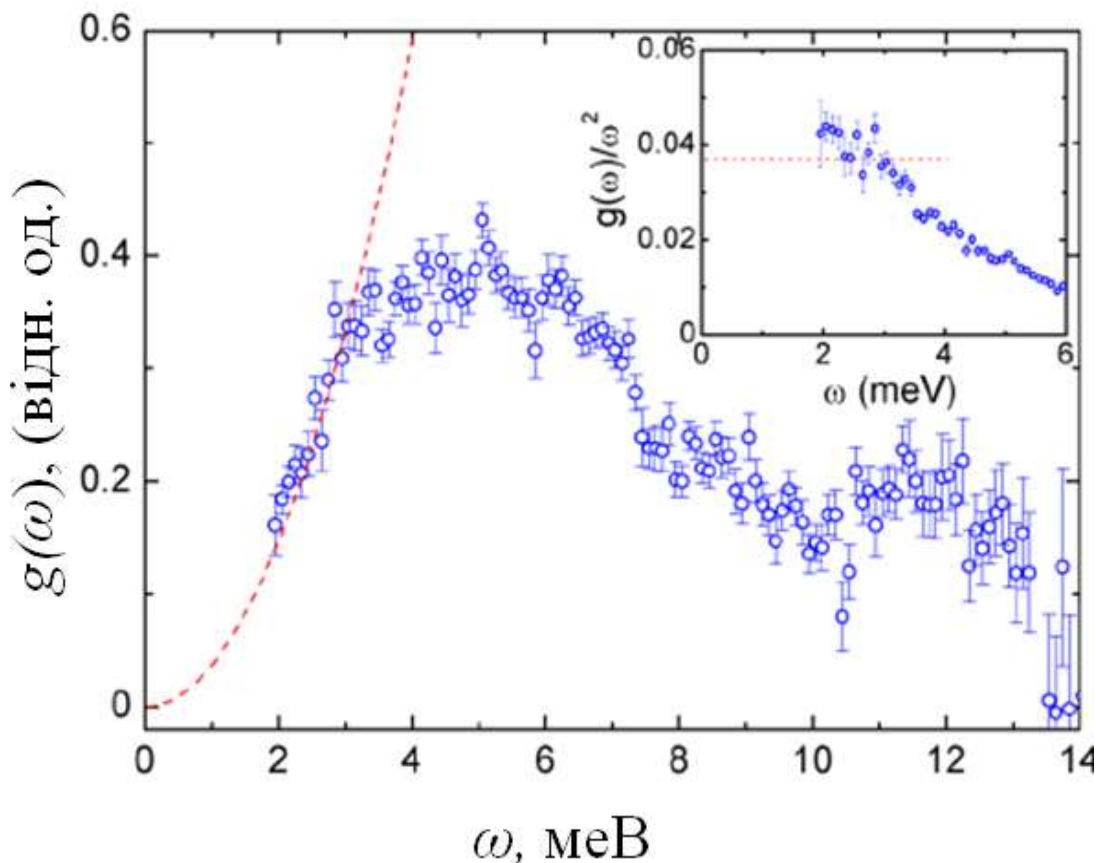


Рис. 4.6. Густина коливальних станів (ГКС) для низькотемпературної кристалічної фази пентахлорнітробензолу (PCNB) із досліджень з непружного розсіяння нейтронів. Штриховою лінією показана апроксимаційна залежність  $g(\omega) \sim \omega^2$ , яка ґрунтується на наближенні Дебая. На вставці наведена густина коливальних станів пентахлорнітробензолу (PCNB) в наведених координатах  $g(\omega)/(\omega^2)$  від частоти в інтервалі частот від 2 до 6 меВ [3].

Якщо знехтувати внеском дефектів, який є визначальним в області температур нижче температури максимуму теплопровідності, тоді температурні залежності теплопровідності  $\kappa(T)$  орієнтаційно-впорядкованого кристала парахлорнітробензолу (p-CNB) при  $T > 15$  К, орієнтаційно-розупорядкованої фази парахлорнітробензолу (p-CNB) при  $T > 77$  К та орієнтаційно-розупорядкованої фази пентахлорнітробензолу (PCNB) при  $T > 30$  К, можна представити за допомогою виразу (3.5), який в рамках модифікованої моделі фононного газу являє собою суму трьох внесків – фононного, дифузного та термоактиваційного, або, в термінах узагальненої теорії теплопровідності – як суму квазічастинкового ( $A/T$ ) і

квазіхвильового ( $B + \kappa_{TA}(T)$ ) внесків. На рис. 4.4 суцільними лініями 2, 3, 4 показані температурні залежності теплопровідності  $\kappa(T)$  похідних нітробензолу з параметрами підгонки  $A$ ,  $B$ ,  $E$  та  $\kappa_0$ , які наведені в таблиці 4.1. Видно, що криві підгонки із заданими параметрами добре описують експериментальні дані в зазначеній області температур.

Таблиця 4.1. Параметри підгонки  $A$ ,  $B$ ,  $\kappa_0$  і  $E$  для опису температурної залежності теплопровідності пара-хлорнітробензолу ( $p$ -CNB) та пентахлорнітробензолу (PCNB) в різних фазах.

Речовина	$\kappa_1(T)$		$\kappa_{TA}(T)$	
	$A$ , Вт/м	$B$ , Вт/(м·К)	$\kappa_0$ , Вт/(м·К)	$E$ , К
$p$ -CNB, орієнтаційно-впорядкована фаза	$52 \pm 1$	$0,02 \pm 0,005$	$1,9 \pm 0,3$	$550 \pm 40$
$p$ -CNB, орієнтаційно-розупорядкована фаза	0	$0,0688 \pm 0,005$	$2 \pm 0,5$	$650 \pm 50$
PCNB, орієнтаційно-розупорядкована фаза	0	$0,181 \pm 0,005$	$8,5 \pm 1,5$	$900 \pm 50$

Величина енергії активації  $E$  у випадку орієнтаційно-впорядкованого кристала пара-хлорнітробензолу ( $p$ -CNB) становить  $550 \pm 40$  К ( $382 \pm 36$  см<sup>-1</sup>). Отримане значення енергії активації можна пов'язати зі значенням енергії, яке знайдено в роботі [112] для торсіонної моди нітрогрупи лабільної молекули пара-хлорнітробензолу ( $p$ -CNB) в твердій фазі ( $E = 401$  см<sup>-1</sup>). В орієнтаційно-розупорядкованій фазі пара-хлорнітробензолу ( $p$ -CNB) значення енергії активації становить  $E = 650 \pm 50$  К або  $451 \pm 35$  см<sup>-1</sup>. Така величина енергії є близькою до значення для моди «гойдання» (wagging) нітрогрупи відносно бензольного кільця молекули пара-хлорнітробензолу ( $E = 461$  см<sup>-1</sup>) [113].

Енергія активації орієнтаційно-розупорядкованого кристала пентахлорнітробензолу (PCNB) становить  $E = 900 \pm 50$  К, що суттєво

відрізняється від енергії активації для пара-хлорнітробензолу (p-CNB). Скоріше за все, це зумовлено тим, що заміна чотирьох атомів водню в молекулі пара-хлорнітробензолу (p-CNB) чотирма атомами хлору, призводить до збільшення міцності зв'язків між найближчими сусідами в кристалі. Це може ефективно зробити молекулу пентахлорнітробензолу (PCNB) менш лабільною, ніж молекула пара-хлорнітробензолу (p-CNB).

Таким чином, феноменологічно аномальне зростання теплопровідності зі збільшенням температури в похідних нітробензолу – пара-хлорнітробензолі і пентахлорнітробензолі – можна трактувати як наслідок взаємодії акустичних фононів з внутрішньомолекулярними збудженнями, які пов'язані з коливаннями нітрогрупи відносно фенільного кільця. З точки зору узагальненої теорії теплопровідності [45] спостережений ефект пояснюється як квазічастинковим поширенням тепла, так і квазіхвильовим тунелюванням тепла. Це означає, що в молекулярних кристалах, утворених лабільними молекулами, при високих температурах, як в орієнтаційно-впорядкованих, так і в орієнтаційно-розупорядкованих фазах результуючий теплоперенос здійснюється за допомогою квазічастинкового (розсіяння) і квазіхвильового (тунелювання) поширення тепла.

## 4.2. Теплопровідність фреонів R-112 і R-113

Фреони належать до молекулярних систем, які демонструють поліморфізм та здатні утворювати різноманітні стабільні та метастабільні стани, що зумовлено конформаційною лабільністю молекул. Для досліджень теплопровідності були обрані речовини фреон-112 (хімічна формула:  $\text{CFCl}_2\text{-CFCl}_2$ ) і фреон-113 (хімічна формула:  $\text{CCl}_2\text{F-CClF}_2$ ). Молекули фреонів R-112 і R-113 мають гантелеподібний вигляд та можуть знаходитися в різних конформаційних станах, що зумовлено їх високою рухливістю – одна частина молекули може здійснювати провороти відносно іншої. У випадку фреону-112 (R-112) це або гош- (*gauche*), або транс- (*trans*) конформації [114-115]; у випадку фреону-113 (R-113) – це стани  $C_1$  та  $C_s$  [116]. Різниця в цих конформаціях полягає в провороті однієї частини молекули відносно іншої приблизно на 120 градусів, при цьому енергетичний бар'єр між

конформерами складає 24-30 кДж/моль, а різниця між їхніми енергіями сягає до 2 кДж/моль. Схематично ці конформації представлені на рис. 4.7.

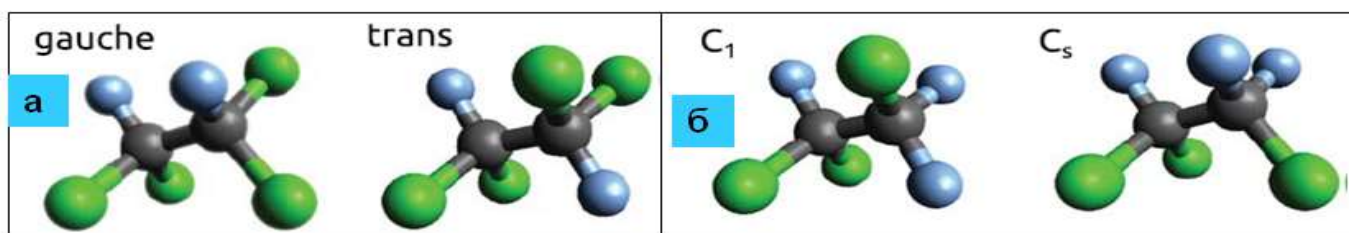


Рис. 4.7. Молекули фреонів: а) R-112 (CFCl<sub>2</sub>-CFCl<sub>2</sub>) – конформери гош- (*gauche*) і транс- (*trans*-); б) R-113 (CCl<sub>2</sub>F-CClF<sub>2</sub>) – конформери C<sub>1</sub> і C<sub>s</sub>. Чорним кольором показано атоми вуглецю, синім – атоми фтору, зеленим – атоми хлору [116].

Фреони R-112 і R-113 являють собою суміш конформерів, орієнтація яких залежить від температури. При охолодженні кристалу фреону R-112 або R-113 в стані з динамічним орієнтаційним розупорядкуванням, вони переходять в стан орієнтаційного скла. Фреон-112 і фреон-113 є крихкими системами, в яких переорієнтаційний час релаксації сильно залежить від температури при наближенні до температури склування [117]. Температури переходу в стан скла для фреонів R-112 і R-113 складають близько  $\approx 90$  К і  $\approx 72$  К, відповідно. Також в цих речовинах на температурній залежності приведеної теплоємності ( $C_p/T^3$ ) спостерігається характерна для стану скла аномалія – калориметричний бозонний пік, який вказує на присутність додаткових збуджень, які виникають в кристалі в результаті орієнтаційного розупорядкування молекул [118-120].

Фреон R-112 при охолодженні із рідини при  $T \approx 300$  К переходить в кубічну фазу (ОЦК), в якій, як і в рідині, є суміш гош- і транс-конформерів. При температурах вище 130 К молекули, які утворюють ОЦК структуру [116, 118] є центросиметричними та зазнають флуктуацій в їх загальній орієнтації, а також при їхньому внутрішньому обертанні. Нижче 130 К конформаційні ступені свободи молекул заморожуються, проте молекули все ще можуть здійснювати переорієнтації як ціле та здійснювати крутильні низькоамплітудні коливання навколо зв'язку С-С в пластичній фазі. При охолодженні орієнтаційно-

розупорядкованої (пластичної) фази фреону-112 при температурах нижче 90 К утворюється стан орієнтаційного скла. В роботі [121] показано, що температурна залежність теплопровідності фреону-112 має нетипову для орієнтаційного скла поведінку: в низькотемпературному інтервалі (2–5 К) абсолютне значення  $\kappa(T)$  є більшим, ніж для інших речовин в стані орієнтаційного скла; характерне для стану орієнтаційного скла плато в фреоні-112 спостерігається в широкому інтервалі температур – від 9 К до 60 К.

Фреон-113 має подібну структуру з фреоном-112 та демонструє явище поліморфізму: нижче температури плавлення  $T_{\text{пл.}}=238$  К він утворює орієнтаційно-розупорядковану кристалічну фазу (ОЦК структура), яка при переохолодженні легко переходить в орієнтаційне скло при  $T_g=72$  К [116]. Вище 120 К молекули фреону-113 можуть здійснювати «великі» флуктуації  $C_1-C_S$  та  $C_S-C_1$ , під час яких відбуваються конформаційні переходи; нижче 120 К молекулярні рухи зводяться до переорієнтацій та малокутових крутильних коливань. В роботі [116] були проведені дослідження теплопровідності фреону-113 в пластичній фазі та в стані орієнтаційного скла в інтервалі температур 2–170 К. Показано, що в інтервалі температур від 2 до 4,5 К температурна залежність теплопровідності  $\kappa(T)$  зростає зі збільшенням температури і при  $T=4,5$  К спостерігається максимум теплопровідності; в діапазоні температур від 5 К до 20 К спостерігається плато, після якого, починаючи з 20 К і до температури склування (72 К), теплопровідність зменшується зі збільшенням температури. Відмінності між  $\kappa(T)$  для R-112 і R-113 в станах орієнтаційного скла полягають в тому, що фреон-112 має істотно менше значення теплопровідності в усьому дослідженому інтервалі температур і більш протяжне плато (від 4,5 до 60 К). Слід зазначити, що величина коефіцієнта  $B$  (0,02 для R-112 і 0,085 для R-113) є нетипово малою для стану орієнтаційного скла [121]. На прикладі фреонів R-112 і R-113 в орієнтаційно-розупорядкованих станах (пластичній фазі) необхідно перевірити чи матиме місце аномальне зростання теплопровідності в високотемпературній області, яке спостерігалось в орієнтаційно-впорядкованих молекулярних кристалах.

На рис. 4.8 в подвійних логарифмічних координатах символами показані експериментальні дані теплопровідності фреонів в станах орієнтаційного скла та в орієнтаційно-розупорядкованих фазах. Дані двох зразків фреону R-112 добре узгоджуються між собою, а також збігаються з літературними даними [116] і [121] для області температур нижче 100 К і 140 К, відповідно. При низьких температурах спостерігається склоподібна поведінка температурної залежності теплопровідності: при підвищенні температури від 20 К до 60 К теплопровідність проходить область "плато"; потім  $\kappa(T)$  зменшується до мінімуму, що відповідає значенню  $\kappa_{\text{мін.}} \approx 0,08 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  при температурі  $T_{\text{мін.}} \approx 112 \text{ К}$  ( $> T_g=91 \text{ К}$ ). Така поведінка є характерною для стану орієнтаційного скла, в якому склоподібна поведінка  $\kappa(T)$ , яка спостерігається при низьких температурах, змінюється на кристалоподібну зі збільшенням температури [121].

При подальшому збільшенні температури вище  $T_{\text{мін.}}$  теплопровідність фреону-112 (R-112) аномально зростає – зростання теплопровідності відбувається до значення  $\approx 0,3 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  при найвищій температурі вимірювань (290 К). Експериментальні дані фреону-113 (R-113) в області температур 14–123 К збігаються з даними роботи [116]. При підвищенні температури від 14 К до 77 К теплопровідність спочатку зменшується до мінімуму, досягаючи значення  $\kappa_{\text{мін.}} \approx 0,16 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , тобто в цій області температур також, як і в випадку з фреоном-112 (R-112), спостерігається кристалоподібна поведінка теплопровідності  $\kappa(T)$ , після чого зі збільшенням температури теплопровідність аномально зростає.

У літературі наведені дані з дослідження теплопровідності інших фреонів: HFC-32, HFC-125 і HFC-134a [122]; в цих речовинах в області їх температур плавлення також було виявлено зростання теплопровідності  $\kappa(T)$ . На рис. 4.8 для порівняння також наведені літературні дані [122] для фреону HFC-134a. Слід зазначити, що теплопровідність фреонів R-112 і R-113 (рис. 4.8) в станах орієнтаційного скла має як нормальну поведінку теплопровідності в області температур 60–112 К і 18–60 К, відповідно, так і аномальне зростання теплопровідності при більш високих температурах.



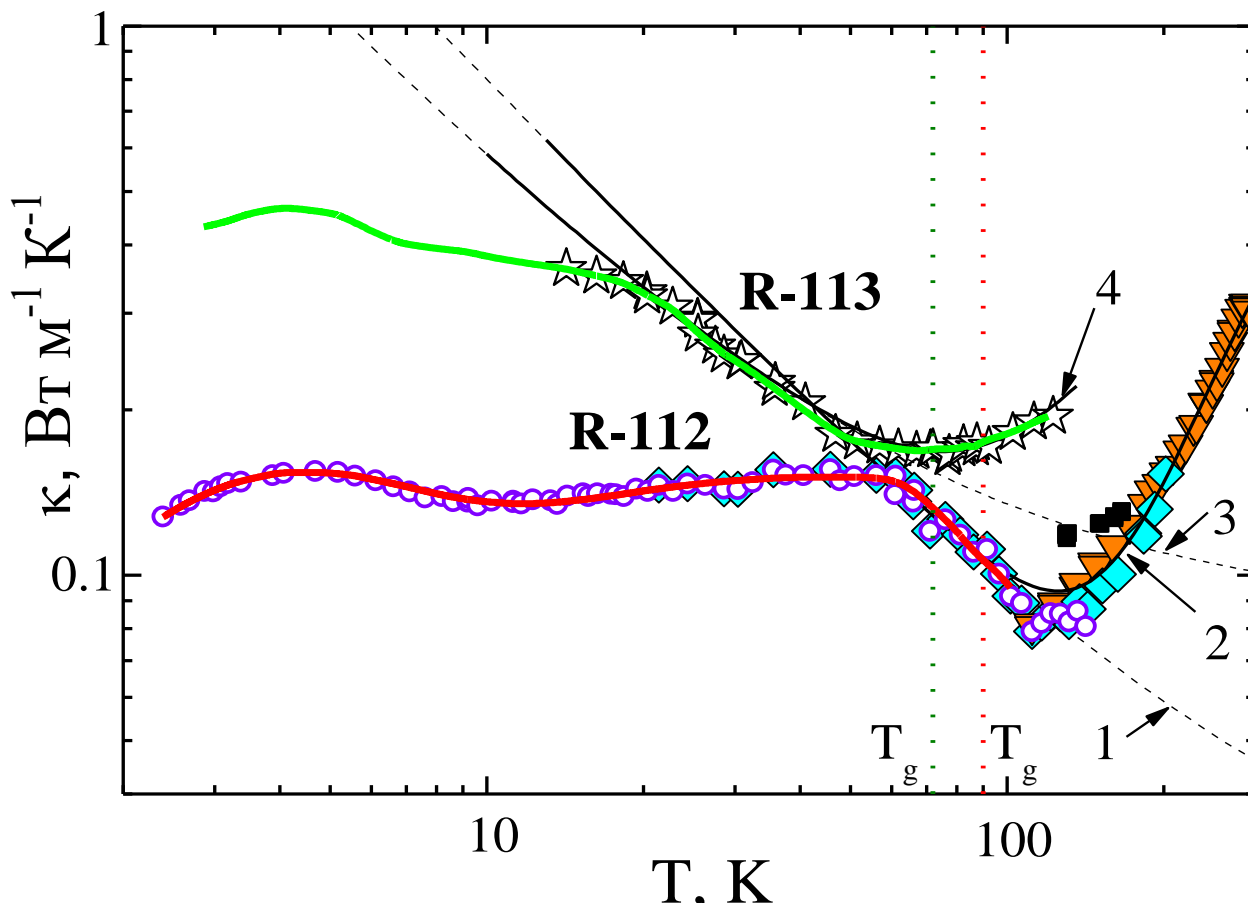


Рис. 4.8. Температурні залежності теплопровідності фреонів R-112 і R-113 в станах орієнтаційного скла та в динамічно орієнтаційно-розупорядкованих фазах. R-112: трикутники – зразок 1, ромби – зразок 2. R-113: зірки. Літературні дані: R-112 – кола та червона лінія[121]; R-113 – зелена лінія[116]; фреон HFC-134a – чорні квадрати. Лінії: 1, 3 – розрахунок за виразом (3.1); 2, 4 – розрахунок за виразом (3.5) для R-112 і R-113, відповідно. Вертикальні пунктирні прямі – температури склування  $T_g=91$  К,  $T_g=72$  К для R-112 і R-113, відповідно. Параметри  $A$ ,  $B$ ,  $E$  і  $\kappa_0$  наведені в таблиці 4.2.

Нормальна поведінка теплопровідності, в основному, визначається процесами фонон-фононного розсіяння, а аномальне зростання теплопровідності пов'язане з новим механізмом переносу тепла високоенергетичними збудженнями, який був запропонований в роботі [66]. Аналіз експериментальних даних показує, що залежність (3.1) добре описує поведінку теплопровідності фреонів R-112 і R-113 в станах орієнтаційного скла в області температур 60–112 К

і 18–60 К, відповідно. Параметри  $A$  і  $B$  були отримані з залежності добутку  $T \cdot \kappa(T)$  від температури і наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Параметри підгонки для опису поведінки температурних залежностей теплопровідності фреонів R-112 і R-113.

Речовина	$\kappa_1(T)$		$\kappa_{TA}(T)$	
	$A, \text{Вт/м}$	$B, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$\kappa_0, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$E, \text{К}$
Фреон-112 (R-112)	$7,8 \pm 0,3$	$0,02 \pm 0,003$	$2,8 \pm 0,5$	$\approx 690$
Фреон-113 (R-113)	$5,0 \pm 0,2$	$0,085 \pm 0,005$	$0,9 \pm 0,2$	$300 \pm 30$

На температурних залежностях теплопровідності, наведених на рис. 4.8, штриховими лініями показані апроксимації відповідно до виразу (3.1). Аналіз температурних залежностей теплопровідності  $\kappa(T)$  в високотемпературній області (вище температури кипіння азоту) фреонів R-112 і R-113 проводився аналогічно до того, як це було описано в підрозділі 3.3: із загальної теплопровідності віднімали внесок  $\kappa_1(T)$ , і в результаті отримали термоактиваційний внесок в теплопровідність.

Нехтуючи внеском дефектів, які діють в області низьких температур (нижче максимуму теплопровідності), теплопровідність фреону R-112 при  $T > 60$  К та фреону R-113 при  $T > 18$  К можна представити у вигляді суми трьох внесків – фонного, дифузного та термоактиваційного (модифікована модель фонного газу), або, в рамках узагальненої теорії теплопровідності, це є сумою квазічастинкового та квазіхвильового внесків. На рис. 4.8 суцільними лініями показані температурні залежності теплопровідності  $\kappa(T)$  з параметрами підгонки  $A$ ,  $B$ ,  $E$  і  $\kappa_0$  (вираз (3.5)). Видно, що обидві криві добре описують експериментальні дані фреонів R-112 та R-113 у заданій області температур. Як уже згадувалося, аномальна поведінка теплопровідності зумовлена проявом нового додаткового внеску в теплопровідність через вплив деяких внутрішньомолекулярних мод і цей внесок має термоактиваційну природу.

На рис. 4.9 показано термоактиваційні внески в теплопровідність в напівлогарифмічних координатах для двох зразків фреону R-112. З цього графіка були отримані значення параметрів  $k_0$  та енергія активації  $E$ . Отримані значення апроксимувалися прямою лінією, яка являє собою залежність логарифма внеску  $k_{TA}$  від оберненої температури; нахил прямої задає величину енергії активації  $E$  в рівнянні Арреніуса. Видно, що експоненціальна функція добре описує експериментальні дані фреону R-112 в високотемпературній області від 135 К до 290 К.

Отримана із досліджень теплопровідності енергія активації фреону R-112 дорівнює  $E \approx 690$  К, що відповідає енергії  $\approx 480$   $\text{cm}^{-1}$ . Значення, яке було знайдене із аналізу експериментальних даних, є близьким до значень частоти поглинання, які відповідають лініям, отриманим в експериментальній роботі [123], в якій було досліджено спектр ІЧ-пропускання (IR - *Infrared spectroscopy transmission*) як в рідкій, так і в твердій фазі фреону R-112 (471 та 482  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно).

У випадку фреону R-113 енергія активації дорівнює  $E \approx 300$  К, що відповідає значенню енергії  $\approx 208$   $\text{cm}^{-1}$ . В теоретичній роботі [124], використовуючи DFT-обчислення для випадку молекул двох конформерів фреону R-113, були розраховані гармонічні частоти та інтенсивності коливань різних зв'язків в молекулі. Було показано, що частоти коливань, які відповідають розгойдуванню (rock) груп  $\text{CFCl}_2$  та  $\text{CF}_2\text{Cl}$ , а також коливанням згину (bend) зв'язків  $\text{Cl-C-C-Cl}$  в молекулі фреону R-113, є близькими за значеннями до тих, які були отримані з експерименту по дослідженню теплопровідності.

Енергія активації фреону-112 (R-112) суттєво перевищує значення енергії активації фреону-113 (330 К). Також привертає увагу той факт, що чим вища температура плавлення групи подібних речовин, тим більша їх енергія активації. Наприклад, енергія активації та температура плавлення  $T_{\text{пл}}$  для фреону-112 були більшими, ніж для фреону-113; така ж тенденція спостерігалася для пентахлорнітробензолу (PCNB) та пара-хлорнітробензолу (p-CNB).

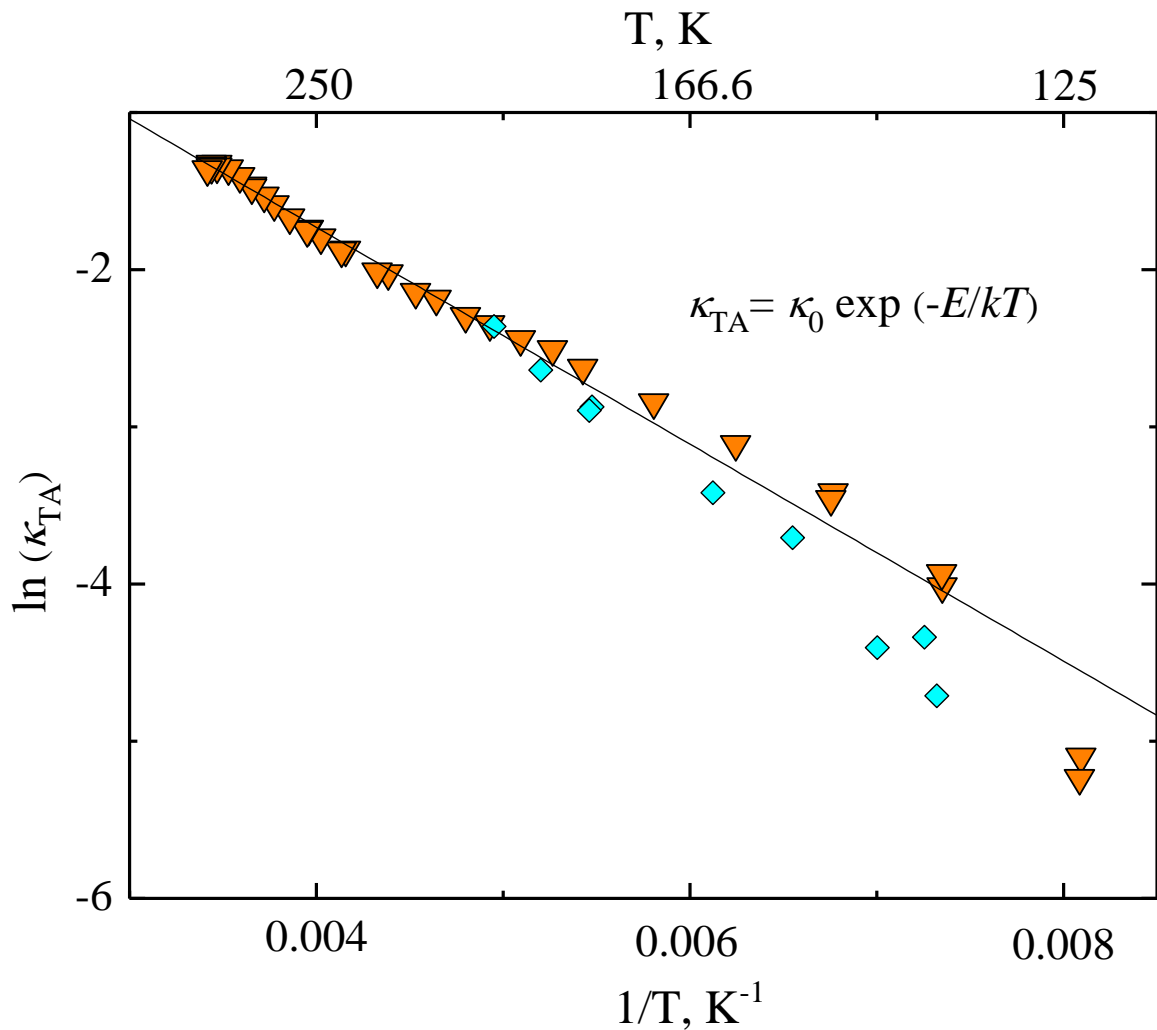


Рис. 4.9. Термоактиваційні внески в теплопровідність в напівлогарифмічних координатах для двох зразків фреону R-112. Лінією показана залежність  $\ln(\kappa_{TA})$  від  $T^{-1}$ ; енергія активації становить  $E=690$  К,  $\kappa_0=2,8$  Вт/м·К.

Таким чином, на прикладі молекулярних кристалів фреону-112 та фреону-113, які були досліджені в орієнтаційно розупорядкованих станах, показано, що їхні температурні залежності теплопровідності демонструють зростання  $\kappa(T)$  вище температури склування і можуть бути описані за допомогою рівняння Арреніуса.

#### 4.3. Аналіз термоактиваційного внеску в теплопровідність

При аналізі термоактиваційного доданку  $\kappa_{TA}$  для всіх досліджених в роботі речовин був виявлений взаємозв'язок між величиною передекспоненціального множника  $\kappa_0$  і енергією активації молекул  $E$ . Це показано на рис. 4.10, де різними

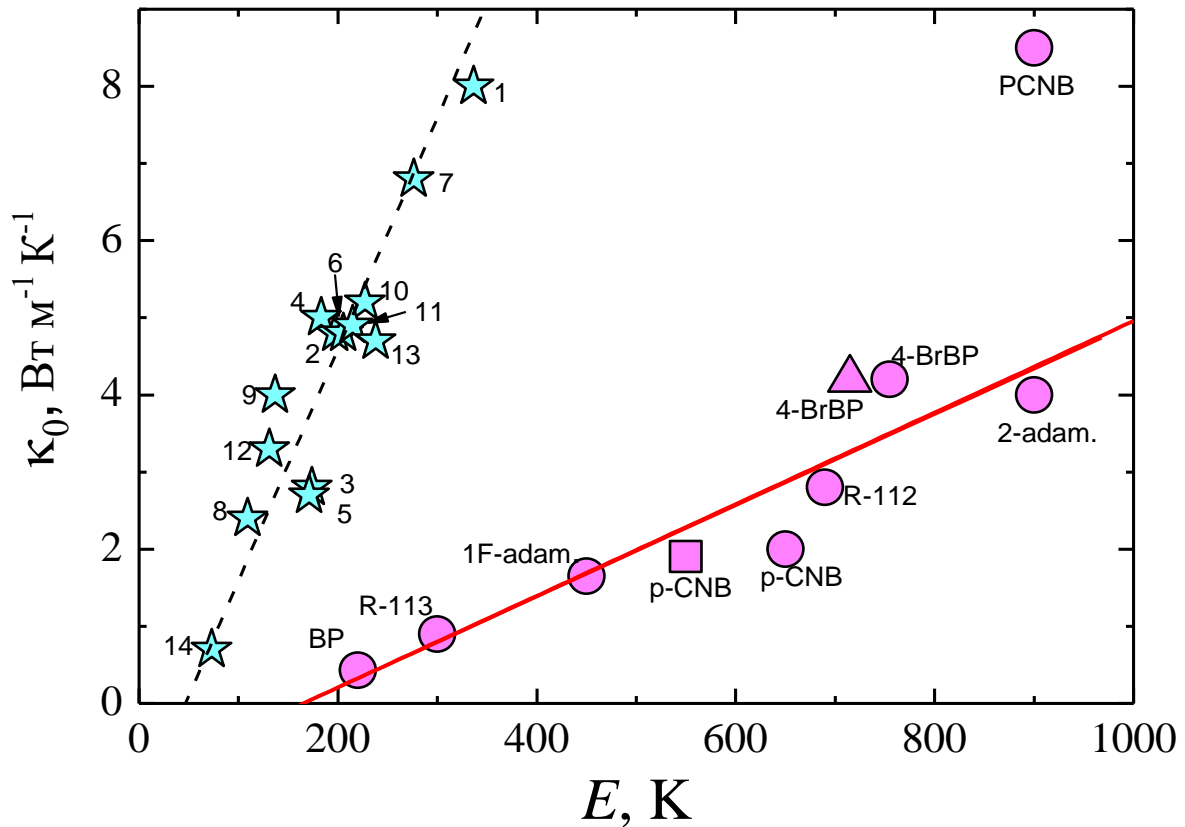


Рис. 4.10. Залежність величини термоактиваційного внеску в теплопровідність від енергії активації молекул  $E$ . Символи: колами показані дані для бензофенону (BP), фреонів (R-112, R-113), адамантану (1F-adam.) і 2-адамантанону (2-adam.); квадратом позначено пара-хлорнітробензол (p-CNB) в орієнтаційно-впорядкованому стані, трикутник – триклінний поліморф 4-бромбензофенону; суцільною лінією показана залежність  $\kappa_0(E) = \beta(E/E_{\text{мін.}} - 1)$  для молекулярних кристалів з параметрами підгонки  $\beta = 0,98 \pm 0,05 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  та  $E_{\text{мін.}} = 165 \pm 10 \text{ К}$ .; зірками показані літературні дані для квазікристалів, цифрами позначені відповідні літературні джерела: (1 –  $i\text{-Al}_{72}\text{Pd}_{19,5}\text{Mn}_{8,5}$  [125]; 2 –  $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27}$  [126]; 3 –  $\text{APFe}_7$  [127]; 4 –  $\text{APCo}_{15,5}$  [127]; 5 –  $\text{ARh}_{24}$  [127]; 6 –  $\text{T-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$  [128]; 7 –  $\text{T-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Pd}_2$  [128]; 8 –  $\text{T-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$  [128]; 9 –  $\text{T-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$  [128]; 10 –  $\text{T-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$  [129]; 11 –  $\text{T-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Fe}_4$  [129]; 12 –  $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$  [129]; 13 –  $\text{APFe}_2$  [127]; 14 –  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  [130]); штриховою лінією показана залежність  $\kappa_0(E) = \beta(E/E_{\text{мін.}} - 1)$  для квазікристалів з параметрами  $\beta = 1,4 \pm 0,1 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  та  $E_{\text{мін.}} = 46,7 \pm 3 \text{ К}$ .

символами представлені дані, які відповідають проаналізованим речовинам: дані для двох поліморфів 4-бромбензофенону, бензофенону, пара-хлорнітробензолу (p-CNB) в різних фазах, фреонів R-112 та R-113, двох поліморфів 2-адамтанону [101] і 1-F-адамтану [131]. Суцільною лінією показана апроксимаційна залежність  $\kappa_0(E) = \beta(E/E_{\text{мін.}} - 1)$  з параметрами підгонки  $\beta = 0,98 \pm 0,05 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  та  $E_{\text{мін.}} = 165 \pm 10 \text{ К}$ . Величина  $E_{\text{мін.}}$  являє собою значення порогової (мінімальної) енергії: якщо значення енергії активації знаходиться нижче порогової енергії, то термоактиваційний механізм не проявляється. Це означає, що для реалізації термоактиваційного механізму теплопереносу необхідно, щоб енергія локалізованих збуджень була більшою, ніж гранична енергія фононного спектра. Значення  $\kappa_0$  та енергій активації для досліджених речовин наведені в таблиці 4.3.

Залежність величини  $\kappa_0$  від енергії активації  $E$  існує не в усьому діапазоні енергій, а починається з деякої граничної енергії  $E_{\text{мін.}}$ , яка, скоріше за все, визначається взаємодією ізольованих локалізованих збуджень лабільних молекул зі збудженнями неперервного акустичного спектру. Припускається, що така взаємодія пов'язана з сильним ангармонізмом деяких мод коливального руху лабільних молекул в кристалі. Слід зазначити, що лінійне наближення  $\kappa_0(E)$  добре описує експериментальні дані досліджених речовин при малих значеннях енергії активації  $E$ .

Проте у випадку орторомбічного кристалу 2-адамтанону і пентахлорнітробензолу (PCNB) з порівняно великими значеннями енергії активації, спостерігається відхилення від цієї лінійної залежності. Таким чином, можна припустити, що моди, які не взаємодіють між собою, або інші коливальні моди, істотно не впливають на теплопровідність. Спостережене аномальне зростання теплопровідності в анізотропному кристалі CsDy (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [100] та в квазікристалах [94-96, 125-130] якісно можна пояснити процесом гібридизації різноманітних типів збуджень. Отримані експериментальні результати підтверджують існування нового механізму теплопереносу термоактиваційної природи, який спостерігається в молекулярних кристалах, утворених лабільними молекулами. Також на рис. 4.10 для порівняння показані залежності нормуючого

множника  $\kappa_0$  від енергії активації  $E$  для деяких квазікристалів (зірки); дані отримані з літературних джерел [95, 125-130].

Таблиця 4.3. Параметри  $A$ ,  $B$ ,  $E$  та  $\kappa_0$  для опису температурної залежності теплопровідності в досліджених речовинах:  $\Delta T$  – інтервал температур, в якому експериментальні результати описуються за допомогою виразу (3.5);  $\Theta_D$  – температура Дебая;  $T_g$  – температура склування;  $T_{\min.}$  – температура, при якій теплопровідність досягає свого мінімального значення.

Речовина	$\Delta T$ , К	$\kappa_1(T)$			$\kappa_{TA}(T)$		$\Theta_D$ , К	$T_g$ , К	$T_{\min.}$ , К
		$A$ , Вт м <sup>-1</sup>	$B$ , Вт м <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\kappa_0$ , Вт м <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$E$ , К				
p-CNB, ор.-вп.	16 – 260	52±1	0,02±0,005	1,9±0,3	550±40			≈ 188	
p-CNB, ор.-розу-пор.[113, 132]	75 – 218	0	0,0688±0,005	2±0,5	650±50		245		
PCNB, ор.-розу-пор.[4, 133]	30 – 259	0	0,181±0,005	8,5±1,5	900±50	66	≈ 191		
R-112 [115, 116, 120]	55 – 290	7,8±0,3	0,02±0,003	2,8±0,5	690±50	76	≈ 90	≈ 112	
R-113 [116]	18 – 123	5,0±0,2	0,085±0,005	0,9±0,2	300±30	80	≈ 72	≈ 75	
4-BrBP, трикл. [66]	8 – 303	29,5±1,0	0,21±0,05	4,2±0,5	715±50			≈ 150	
4-BrBP, монокл.[2]	30 – 320	15±1,0	0,15±0,05	4,2±0,5	755±50			≈ 120	
Бензофенон [4]	11 – 270	12±1,5	0,16±0,06	0,43±0,02	220±20			≈ 100	
2-адамтанон, монокл. [101]	35 – 200	15±0,5	0,355±0,01	4±0,5	900±50	124,4	≈ 132	≈ 160	
2-адамтанон, орторомб. [101]	29 – 185	0	0,12±0,003	9±0,5	700	124,4	–	–	
1-F-адамтан. [131]	20 – 210	4,5±0,1	0,19±0,005	1,65±0,3	450±30		92,3	≈ 90	

З точки зору «класичної» кристалографії квазікристали являють собою об'єкти, в яких реалізується новий тип порядку – ні кристалічний, ні аморфний. Це дозволило виділити їх в окремий клас твердих тіл, які знаходяться в проміжному стані між кристалічним та аморфним. Суттєва різниця між кристалом та квазікристалом полягає в тому, що через відсутність трансляційної симетрії в його структурі неможливо виділити елементарну комірку. Квазікристалічний стан характеризується специфічним характером розміщення структурних елементів: в ньому спостерігається особливий тип упаковки атомів, що описується ікосаедричною симетрією з осями 5-ого порядку, дальнім орієнтаційним порядком та відсутністю трансляційної симетрії, яка характерна для кристалічного стану. В даний час окрім квазікристалів з ікосаедричною симетрією були отримані квазікристали, симетрія яких описується за допомогою осей 8-ого, 10-ого та 12-ого порядку [134].

Як видно з рис. 4.10 для квазікристалів зв'язок між  $\kappa_0$  та енергією активації  $E$  також добре описуються лінійною залежністю  $\kappa_0(E) = \beta(E/E_{\text{мін.}} - 1)$ , але з іншими параметрами підгонки  $\beta = 1,4 \pm 0,1 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  та  $E_{\text{мін.}} = 46,7 \pm 3 \text{ К}$ : на рис. 4.10 крива підгонки для квазікристалів позначена штриховою лінією. З цього рисунку випливає, що в області низьких енергій активації як для молекулярних кристалів, так і для квазікристалів виконуються аналогічні лінійні залежності  $\kappa_0$  від енергії активації  $E$ .

Таким чином, у всіх досліджених молекулярних кристалах в високотемпературній області спостерігалось зростання теплопровідності зі збільшенням температури. Така поведінка теплопровідності свідчить про існування додаткового термоактиваційного механізму теплопереносу, який неможливо пояснити в рамках моделі фононного газу. З іншого боку, зростання теплопровідності можна пояснити з точки зору узагальненої теорії теплопровідності [45, 135, 136], яка ґрунтується на квантово-механічному підході, пояснює різні механізми теплопереносу проявом як квазічастинкового розсіяння (фононний механізм), так і квазіхвильового тунелювання (дифузний та



термоактиваційний механізми), тим самим враховуючи як квазічастинкову, так і хвильову природу теплоносіїв.

## Висновки

У даному розділі представлені експериментальні результати дослідження температурних залежностей теплопровідності  $\kappa(T)$  спеціально підібраних молекулярних полікристалів, які складаються із лабільних молекул: парахлорнітробензолу (p-CNB,  $C_6H_4ClNO_2$ ) в орієнтаційно-розупорядкованій (досліджений інтервал температур  $T=30\text{ К}–220\text{ К}$ ,  $T_g=245\text{ К}$ ) та в орієнтаційно-впорядкованій (досліджений інтервал температур  $T=9\text{ К}–260\text{ К}$ ) фазах; пентахлорнітробензолу (PCNB,  $C_6Cl_5NO_2$ ) в орієнтаційно-розупорядкованій фазі в інтервалі температур  $5\text{ К}–260\text{ К}$  ( $T_g=191\text{ К}$ ); і фреонів – фреону-112 ( $CFCl_2-CFCl_2$ , досліджений інтервал температур  $21–290\text{ К}$ ,  $T_g=90\text{ К}$ ) і фреону-113 ( $CCl_2F-CClF_2$ , досліджений інтервал температур  $14–123\text{ К}$ ,  $T_g=72\text{ К}$ ) в станах орієнтаційного скла та в динамічно орієнтаційно-розупорядкованих (пластичних) фазах.

1. Було виявлено, що в пара- і пентахлорнітробензолі в області переважання фонон-фононних процесів розсіяння теплопровідність збільшується зі зростанням температури як в орієнтаційно-впорядкованих, так і в орієнтаційно-розупорядкованих фазах цих кристалів, з різними структурами. Таке зростання теплопровідності зумовлено термостимульованими стрибковими збудженнями, що є типовим для термоактиваційного механізму теплопереносу низькоенергетичними локалізованими молекулярними збудженнями, які пов'язані з внутрішньомолекулярними коливаннями і/або сильно ангармонічними збудженнями лабільних молекул.

2. В області переважання фонон-фононних процесів розсіяння температурна залежність теплопровідності може бути представлена у вигляді суми трьох внесків:  $\kappa(T)=A/T+B+\kappa_{TA}(T)$  – фононного ( $A/T$ ), дифузного ( $B$ ) та термоактиваційного  $\kappa_{TA}$ , який описується за допомогою рівняння Арреніуса.

3. Проведено порівняльний аналіз теплопровідностей інших молекулярних кристалів, в яких спостерігалось аномальне зростання теплопровідності зі

збільшенням температури та отримані значення енергії активації молекул  $E$ . Було виявлено, що передекспоненціальний множник  $k_0$  лінійно залежить від енергії активації молекул  $E$  при її малих значеннях; аналогічна лінійна залежність спостерігалася для квазікристалів, і цей результат був отриманий вперше.

## 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, параклорнітробензол), так і в орієнтаційно-розупорядкованих кристалах (параклорнітробензол, 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.

Наприкінці хочу виразити вдячність моїм колегам по лабораторії: науковому керівнику Олександру Івановичу Кривчікову, Олесі Олегівні Романцовій та Оксані Олексіївні Королук за допомогу і підтримку протягом всього періоду роботи в науковій групі; а також Максиму Сергійовичу Барабашко; рецензентам, які читали дисертацію на початковій стадії: В'ячеславу Олександровичу Константинову, Володимирі Андрійовичу Майданову, Віктору Григоровичу Гаврилко – дякую за увагу до дисертаційної роботи та цінні поради.

Також виражаю подяку відділу «Теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем» за плідну співпрацю, семінари, цікаві дискусії, а також цінні зауваження, які сприяли покращенню дисертаційної роботи.

Щиро вдячна своїй родині, друзям та всім, хто допомагав та підтримував під час написання цієї роботи.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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. Strzhemechny, 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 Ll 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 Triphenyl-phosphite / **Horbatenko Yu. V**, A. I. Krivchikov, O. O. Romantsova, O. A. Korolyuk // 43<sup>rd</sup> 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: 5<sup>th</sup> 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. Королук // 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. Королук // XIV Міжнародна наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах", 3–5 грудня, 2019: тези доповідей. – Україна, Харків, 2019. – С. 96.

17. Quantum effects in the thermal conductivity of solid krypton-methane solutions / A. I. Krivchikov, B. Ya. Gorodilov, V. G. Manzhelii [et al.] // Low Temp. Phys. – 2003. – V. 29, № 9-10. – P. 763–767.

18. Королук О.А. Квантовые эффекты в теплопроводности твердых растворов водовода и дейтерия: автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. физ.-мат. наук: спец. 01.04.09 „физика низких температур” / Королук ОксанаАлексеевна. – Х., 2001. – 15 с.

19. Phonon scattering by quantum rotor and spin conversion in solid Kr-CH<sub>4</sub> solutions / A. I. Krivchikov, B. Ya. Gorodilov, O. A. Korolyuk [et al.] // phys. stat. sol. (c). – 2004. – V. 1, № 11. – P. 2959 – 2962.

20. Low-temperature thermal conductivity of cryocrystals formed by linear three-atom molecules / V. V. Sumarokov, P. Stachowiak, J. Mucha [et al.] // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 74, № 22. – P. 224302-1–224302-8.

21. High thermal conductivity of solid nitrous oxide at low temperatures / P. Stachowiak, V. V. Sumarokov, J. Mucha [et al.] // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67, № 17. – P. 172102-1–172102-4.

22. Phonon-libron interaction and thermal conductivity of simplest molecular crystals / V. G. Manzhelii, V. B. Kokshenev; L. A. Koloskova [et al.] // ФНТ. – 1975. – Т. 1, № 10. – С. 1302–1310.

23. Thermal conductivity of solid nitrogen / P. Stachowiak, V. V. Sumarokov, J. Mucha [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50, № 1. – P. 543–546.
24. Кривчіков О. І. Перенос тепла в простих молекулярних твердих тілах з різними типами безладу при низьких температурах: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.09 „фізика низьких температур” // Кривчіков Олександр Іванович. – Х., 2013. – 34 с.
25. Изохорная теплопроводность Kr и Ar. Перенос тепла вакансиями / А. И. Бондаренко, В. Г. Манжелей, В. А. Попов [и др.] // *ФНТ.* – 1982. – Т. 8, № 11. – С. 1215–1224.
26. Закон  $\Lambda \propto 1/T$  и изохорная теплопроводность отвердевших инертных газов / В. А. Константинов, В. Г. Манжелей, М. А. Стржемечный [и др.] // *ФНТ.* – 1988. – Т. 14, № 1. – С. 90–100.
27. Experimental evidence of the role of quasilocalized phonons in the thermal conductivity of simple alcohols in orientationally ordered crystalline phases / A. I. Krivchikov, F. J. Bermejo, I. V. Sharapova [et al.] // *Fizika Nizkikh Temperatur* – 2009. – V. 35, № 11. – P. 1143–1150.
28. Effects of internal molecular degrees of freedom on the thermal conductivity of some glasses and disordered crystals / A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk, I. V. Sharapova [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85, №1. – P. 014206-1–014206-10.
29. Паршин Д. А. Модель мягких потенциалов и универсальные свойства стекол (Обзор) / Д. А. Паршин // *ФТТ.* – 1994. – Т. 36, № 7. – С. 1809–1880.
30. Вдовиченко Г. О. Низькотемпературна теплопровідність молекулярних кристалів сформованих з простих циклічних та глобулярних молекул в станах орієнтаційного безладу: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.09 „фізика низьких температур”. – Х., 2016. – 22 с.
31. Криокристаллы / [Прихотько А.Ф., Манжелей В.Г., Фуголь И.Я.и др.]; под ред. Б. И. Веркина, А. Ф. Прихотько. – К.: Наукова Думка, 1983. – 526 с.
32. Берман Р. Теплопроводность твёрдых тел. / Р. Берман.; пер. с англ. Л.Г. Асламазова; под ред. В.З. Креси́на. – М.: Мир, 1979. – 148 с.



33. Thermal phonon engineering by tailored nanostructures / Masahiro Nomura, Junichiro Shiomi, Takuma Shiga [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics* – 2018. – V. 57, № 8. – P. 080101-1–080101-11.
34. Маттук Р. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел / Маттук Р.Д.; пер. с англ. Г.Л Краско, Р.А Сурис; под ред.В.Л. Бонч-Бруевича. – М.: Мир, 1969. – 366 с.
35. [https://studfiles.net/html/2706/635/html\\_gyZCTbwzIL.FACi/img-wu8aaU.png](https://studfiles.net/html/2706/635/html_gyZCTbwzIL.FACi/img-wu8aaU.png)
36. Klemens P. G The Scattering of Low-Frequency Lattice Waves by Static Imperfections / P. G. Klemens // *Proc. Phys. Soc.* – 1955. – V. 68, № 12. – P. 1113.
37. Role of Disorder and Anharmonicity in the Thermal Conductivity of Silicon-Germanium Alloys: A First-Principles Study / J. Garg, N. Bonini, B. Kozinsky [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 106, № 4. – P. 045901-1–045901-4.
38. Cahill D.G. Heat flow and lattice vibrations in glasses / D. G. Cahill and R. Pohl // *Solid State Commun.* – 1989. – V. 70, № 10. – P. 927–930.
39. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses / P.W. Anderson, B.I. Halperin, and C.M. Varma // *Philos. Mag.* – 1972. – V. 25, № 1. – P. 1–9.
40. Sheng P. Heat Conductivity of Amorphous Solids: Simulation Results on Model Structures / P. Sheng and M. Zhou // *Science.* – 1991. – V. 253, № 5019. – P. 539–542.
41. Diffusons, locons and propagons: Character of atomic vibrations in amorphous Si / P. B. Allen, J. L. Feldman, J. Fabian [et al.] // *Philos. Mag.* – 1999. – V. 79, № 11-12. – P. 1715–1731.
42. Cahill D.G. Lower limit to thermal conductivity of disordered crystals / D. G Cahill., S. K. Watson, R. O. Pohl // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46, № 10. – P. 6131–6140.
43. Ramos M. A. Beyond the Standart Tunneling Model: The Soft-Potential Model / M. A. Ramos and U. Buchenau // *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids.* – Springer Berlin Heidelberg, 1998. – P. 527–569.
44. W. Lv. A correlation based theory for phonon transport: PhD Dissertation / Wei Lv – Georgia Inst. of Technology, 2017. – 189 p.

45. Unified theory of thermal transport in crystals and glasses / Michele Simoncelli, Nicola Marzari, Francesco Mauri // *Nature Physics*. – 2019. – V. 15, № 8. – P. 809–813.
46. Степаньян С. Г. Молекулярна структура конформаційно лабільних біологічних сполук ізольованих в низькотемпературних матрицях інертних газів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.14 „теплофізика та молекулярна фізика” // Степаньян Степан Григорович – Х., 2018. – 38 с.
47. Городилов Б. Я. Теплопроводность твердых водорода и дейтерия: автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. физ.-мат. наук: спец. 01.04.09 „физика низких температур” / Городилов Борис Яковлевич.– Х., 1987. – 15 с.
48. Anisotropy of the Thermal Conductivity of Parahydrogen Crystals / O. A. Korolyuk, B. Ya. Gorodilov, A. I. Krivchikov [et al.] // *JLTP*. – 1998. – V. 111, № 3/4. – P. 515–520.
49. Influence of an orthodeuterium impurity on the thermal conductivity of solid parahydrogen / O. A. Korolyuk, B. Ya. Gorodilov, A. I. Krivchikov [et al.] // *ФНТ*. – 1999. – Т. 25, № 8/9. – С. 944–949.
50. Jeżowski A. Thermal conductivity of the amorphous alloy  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  between 80 and 300 K / A. Jeżowski, J. Mucha and G. Pompe // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1987. – V. 20, № 11. – P. 1500–1506.
51. Thermal conductivity of GaN crystals in 4.2–300 K range / A. Jeżowski, B. A. Danilchenko, M. Woćkowski [et al.] // *Solid State Communications*. – 2003. – V. 128, № 2-3. – P. 69–73.
52. Polymorphism of 4-bromobenzophenone / M. A. Strzhemechny, V. N. Baumer, A. A. Avdeenko [et al.] // *Acta Cryst. B*. – 2007. – V. 63, № 2. – P. 296–302.
53. Meriles C. A. Order-disorder phase transition in p-chloronitrobenzene studied by NQR and DTA / C. A. Meriles, S. C. Perez, A. H. Brunetti // *Phys. Rev. B*. – 1996. – V. 54, № 10. – P. 7090–7093.
54. <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:%D0%94%D0%B8%D1%84%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%BB%D0%BA%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%BD.png>

55. Lobanova G. M. Molecular and crystal structure of benzophenone / G. M. Lobanova. // *Kristallografiya*. – 1968. – V. 13, № 6. – С. 984–986.
56. Fleischer E. B. Crystal structure of benzophenone / E. B. Fleischer, N. Sung, and S. Hawkinson // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1968. – V. 72, № 12. – P. 4311–4312.
57. The metastable  $\beta$ -phase of benzophenone: independent structure determinations via X-ray powder diffraction and single crystal studies / H. Kutzke, H. Klapper, R. B. Hammond [et al.] // *Acta Crystallogr. B*. – 2000. – V. 56, № 3. – P. 486–496.
58. Raman spectra of metastable phase of benzophenone / L. Babkov, J. Baran, N.A. Davydova [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2006. – V. 792. – P. 73–77.
59. Structural phase transitions and phosphorescence spectra in benzophenone / N.A. Davydova, V.I. Mel'nik, K.I. Nelipovitch [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2000. – V. 555, № 1-3. – P. 187–190.
60. Oriented growth of benzophenone crystals from undercooled melts / W. L. Wang, W. D. Huang, Y. H. Ma [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 2004. – V. 270, № 3-4. – P. 469–474.
61. The important role of the bromo group in improving the properties of organic nonlinear optical materials / B. Zhao, W.-Q. Lu, Z.-H. Zhou [et al.] // *Mater. Chem.* – 2000. – V. 10, № 7. – P. 1513–1517.
62. Параметры решетки и тепловое расширение кристаллов 2-бромбензофенона в области 90–300 К / А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Н.Н. Гальцов [и др.] // *ФНТ*. – 2016. – Т. 42, № 4. – С. 407–411.
63. Kinetics of arylation of 3-bromobenzophenone with *n*-butylacrylate using NC palladacycle catalyst / S.B. Atla, K.B. Rajurkar, A.A. Kelkar [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2009. – V. 309, № 1-2. – P. 111–116.
64. Константинов В. А. . Перенос тепла низкочастотными фононами и "диффузными" модами в молекулярных кристаллах / В. А. Константинов // *ФНТ*. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 567–576.

65. Isochoric thermal conductivity of solid carbon oxide: the role of phonons and 'diffusive' modes / V.G. Manzhelii, V.A. Konstantinov, V.P. Revyakin [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – V. 18, № 43. – P. 9901–9909.
66. New thermal conductivity mechanism in triclinic 4-bromobenzophenone crystal / M.A. Strzhemechny, A.I. Krivchikov, A. Jeżowski [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2016. – V. 647. – P. 55–58.
67. Roufosse M.C. Lattice thermal conductivity of minerals at high temperatures / M.C. Roufosse, P. G. Klemens // *J. Geophys. Res.* – 1974. – V. 79, № 5. – P. 703–705.
68. Thermal conductivity of single- and multi-phase compositions in the  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $Ta_2O_5$  system / A. M. Limarga, S. Shian, R. M. Leckie [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 34, № 12. – P. 3085–3094.
69. Polymorphism in cyclohexanol / R. M. Ibberson, S. Parsons, D. R. Allan [et al.] // *Acta Cryst. B.* – 2008. – V. 64, № 5. – P. 573–582.
- 70 Ibberson R. M. Crystal Structures and Glassy Phase Transition Behavior of Cyclohexene / R. M. Ibberson, M. T. F. Telling, S. Parson // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8, № 2. – P. 512–518.
71. Heat transfer in different phases of solid cyclohexene / V. A. Konstantinov, A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk [et al.] // *Physica B.* – 2013. – V. 424. – P. 54–59.
72. Emergence of glassy-like dynamics in an orientationally ordered phase / M. Romanini, Ph. Negrier, J. Ll. Tamarit [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85, № 13. – P. 134201-1–134201-7.
73. Effects of site-occupation disorder on the low-temperature thermal conductivity of molecular crystals / A. I. Krivchikov, G. A. Vdovichenko, O. A. Korolyuk [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids* – 2015. – V. 407. – P. 141–148.
74. Polymorphism of 2-Adamantanone / Ph. Negrier, M. Barrio, M. Romanini [et al.] // *Cryst. Growth & Des.* – 2014. – V. 14, № 5. – P. 2626–2632.
75. Thermodynamic properties of 2-adamantanone in the condensed and ideal gaseous states / A.B. Bazyleva, A.V. Blokhin, G.J. Kabo [et al.] // *Thermochim. Acta* – 2006. – V. 451, № 1-2. – P. 65–72.

76. Thermal properties and Brillouin-scattering study of glass, crystal, and “glacial” states in *n*-butanol / M. Hassaine, R. J. Jiménez-Riobóo, I. V. Sharapova [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 131, № 17. – P. 174508.
77. Structure determination of the crystalline phase of *n*-butanol by powder X-ray diffraction and study of intermolecular associations by Raman spectroscopy / P. Derollez, A. Hédoux, Y. Guinet [et al.] // *Acta Cryst. B.* – 2013. – V. 69, № 3. – P. 195–202.
78. Low-temperature thermal and elastoacoustic properties of butanol glasses: Study of position isomerism effects around the boson peak / Merzak Hassaine, Miguel A. Ramos, A. I. Krivchikov [et al.] // *Phys. Rev. B* – 2012. – V. 85, № 10. – P. 104206.
79. Korolyuk O. A. Thermal conductivity of molecular crystals of monoatomic alcohols: from methanol to butanol / O. A. Korolyuk // *Low Temperature Physics.* – 2011. – V. 37, № 5. – P. 416-419.
80. Heat transfer in solid methyl alcohol / O. A. Korolyuk, A. I. Krivchikov, I. V. Sharapova [et al.] // *ФНТ.* – 2009. – Т. 35, № 4. – С. 380–384.
81. Phase Transitions in Solid Methanol / B.H. Torrie, O.S. Binbrek, M. Strauss [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2002. – V. 166, № 4. – P. 415–420.
82. Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals: handbook / V.G. Manzhelii, A.I. Prokvatilov, V.G. Gavrillko [et al.]. – Begell House Inc. NY, Wallingford, UK, 1999. – 316 p.
83. Теплопроводность твердых  $N_2O$  и  $CO_2$  / Л.А. Колоскова, И.Н. Крупский, В. Г. Манжелей [и др.] // *Физика конд. сост.* – 1974. – Т. 31. – С. 69.
84. Structural correlations in disordered matter: An experimental separation of orientational and positional contributions / F. J. Bermejo, A. Criado, R. Fayos [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56, № 18. – P. 11536.
85. Effects of resonant phonon scattering from internal molecular modes on the thermal conductivity of molecular glasses / A.I. Krivchikov, A.N. Yushchenko, O. A. Korolyuk [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77, № 2. – P.024202.

86. Chemical Isomerism as a Key to Explore Free-Energy Landscapes in Disordered Matter / C. Talón, F. J Bermejo, C. Cabrillo [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 88, № 11. – P. 115506.
87. Hexamer formation in tertiary butyl alcohol (2-methyl-2-propanol,  $C_4H_{10}O$ ) / P. A. McGregor, D. R. Allan, S. Parsons [et al.] // Acta Cryst. B. – 2006. – V. 62, № 4. – P. 599–605.
88. Polymorphism of  $CBrCl_3$  / B. Parat, L. C. Pardo, M. Barrio [et al.] // Chem. Mater. – 2005. – V. 17, № 13. – P. 3359–3365;
89. Polymorphism of  $CBr_2Cl_2$  / M. Barrio, J. Ll. Tamarit, P. Negrier [et al.] // New J. Chem. – 2008. – V. 32, № 2. – P. 232–239.
90. Atake T. Heat capacity of solid carbon tetrachloride from 3 to 50 K / T. Atake, H. Chihaha // J. Chem. Thermodyn. – 1971. – V.3, №1. – P. 51–60.
91. Ohta T. Heat Capacities and Phase Transitions of  $CBrCl_3$  and  $CBr_2Cl_2$  // T. Ohta, O. Yamamuro, T. Matsuo // J. Phys.Chem. – 1995. – V. 99, №7. – P. 2403–2406.
92. Могилевский Б. М. Теплопроводность поликристаллических  $CBr_4$  и  $CCl_4$  / Б. М. Могилевский, В. Г. Сурин // ФТТ. – 1971. – Т. 13, № 1. – С. 993–995.
93. Andersson P. Thermal resistivity, heat capacity, and phase diagram of carbon tetrabromide under pressure / P. Andersson, R. G. Ross // Molec. Phys. – 1980. – V. 39, №6. – P. 1359–1368.
94. Janot C. Conductivity in quasicrystals via hierarchically variable-range hopping / C. Janot // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53, № 1. – P. 181–191.
95. Alexander S. Phonon-fracton anharmonic interactions: The thermal conductivity of amorphous materials / S. Alexander, O. Entin-Wohlman, R. Orbach // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 34, № 4. – P. 2726–2734.
96. Heat Transport in Aluminum-Based Quasicrystals  $i-AlPdMn$ ,  $i-AlCuFe$ , and  $d-AlCoNi$  / P. Popčević, D. Stanić, Ž. Bihar [et al.] // J. Chem. – 2011. – V. 51, № 11-12. – P. 1340–1348.
97. Phonon scattering in quasicrystalline  $i-Al_{72}Pd_{19.5}Mn_{8.5}$ : A study of the low-temperature thermal conductivity / A. Bilusic, A. Smontara, J. Dolinsek [et al.] // J. Alloys Comp. – 2007. – V. 432, № 1-2. – P. 1–6.

98. Banwell C.N. . Fundamentals of molecular spectroscopy / C. N. Banwell, Elaine M. McCash. – McGraw-Hill, 1994. – 308 c.
99. C. W. Lee. Time-resolved Resonance Raman and Density Functional Theory Investigation of the T1 Triplet States and Radical Cations of Substituted Biphenyl Compounds / Christopher W Lee – Hong Kong University of Science and Technology, 2001.
100. Thermal conductivity anomalies in the CsDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> layered crystal / E. E. Anders, I. V. Volchok, A. I. Zvyagin [et al.] // Fiz. Nizk. Temp. – 1985. – V. 11, № 7. – P. 769–774 (in Russian).
101. Glassy dynamics versus thermodynamics: the case of 2-adamantanone / D. Szewczyk, A. Jezowski, A. I. Krivchikov [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2015. – V. 119, № 26. – P. 8468–8474.
102. Thermal conductivity of a metal-organic framework (MOF-5): Part II. Measurement / B. L. Huang, Z. Ni, A. Millward [et al.] // Int. J. Heat and Mass Transf. – 2007. – V. 50, № 3-4. – P. 405–411.
103. DFT calculation and Raman excitation profile studies of benzophenone molecule / P. Sett, T. Misra, S. Chattopadhyay [et al.] // Vibrational Spectroscopy – 2007. – V. 44, № 2. – P. 331–342.
104. Thomas L H. Orientational disorder in 4-chloronitrobenzene / L. H. Thomas, J. M. Cole, C. C. Wilson // Acta Cryst. C. – 2008. – V. 64, № 5. – P. o296–o302.
105. X-ray diffraction study of polycrystalline p-chloronitrobenzene / C. A. Meriles, J. F. Schneider, Y. P. Mascarenhas [et al.] // J. Appl. Cryst. – 2000. – V. 33, № 1. – P. 71–81.
106. <https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrobenzene>
107. <https://en.wikipedia.org/wiki/Pentachloronitrobenzene>
108. Correia N. T. The orientational glass transition in pentachloronitrobenzene: a study by differential scanning calorimetry and thermally stimulated currents / N. T. Correia, J. J. M. Ramos, H. P. Diogo // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2002. – V. 63, № 9. – P. 1717–1722.

109. Disorder in pentachloronitrobenzene,  $C_6Cl_5NO_2$ : a diffuse scattering study / L. H. Thomas, T. R. Welberry, D. J. Goossens [et al.] // *Acta Cryst. B.* – 2007. – V. 63, № 4. – P. 663–673.
110. The reorientational motion of substituted benzenes in the crystalline state: phase transition and dielectric relaxation of nitropentachlorobenzene and tetrachlorometaxylene / H. A. Kolodziej, P. Freundlich, S. Sorriso [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 305, № 5-6. – P. 375–380.
111. Shahin M. Glass transition phenomena in the crystalline phase of hexa-substituted benzenes / M. Shahin, S. S. N. Murthy // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118, № 16. – P. 7495–7503.
112. Thermodynamic study of a phase transition between the ordered and disordered phases and orientational disorder in crystalline p-chloronitrobenzene / Y. Tozuka, Y. Yamamura, K. Saito [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112, № 5. – P. 2355–2360.
113. Vibrational spectra of benzene derivatives – X: Monosubstituted nitrobenzenes / J. H. S. Green and D. J. Hurison // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.* – 1970. – V. 26, № 9. – P. 1925–1937.
114. Interplay between intramolecular and intermolecular structures of 1,1,2,2-tetrachloro-1,2-difluoroethane / M. Rovira-Esteva, N.A. Murugan, L.C. Pardo [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84, № 6. – P. 064202-1–064202-12.
115. Kishimoto K. Calorimetric Study of the Glassy State. XIV. Calorimetric Study on Unusual Glass Transition Phenomena in  $CFCl_2-CFCl_2$  / K. Kishimoto, H. Suga, S. Seki // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1978. – V. 51, № 6. – P. 1691–1696.
116. Thermal properties of halogen-ethane glassy crystals: Effects of orientational disorder and the role of internal molecular degrees of freedom / G. A. Vdovichenko, A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2015. – V. 143, № 8. – P. 084510-1–084510-10.
117. Pardo L. C.  $\alpha$  and  $\beta$  relaxation dynamics of a fragile plastic crystal / L. C. Pardo, P. Lunkenheimer, A. Loidl // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124, № 12. – P. 124911-1–124911-20.



118. Neutron Diffraction as a Tool to Explore the Free Energy Landscape in Orientationally Disordered Phases / M. Rovira-Esteva, L.C. Pardo, J. Ll. Tamarit [et al.] // *Metastable Systems under Pressure*, NATO Science for Peace and Security Series: A. Chemistry and Biology, edited by S. J. Rzoska, A. Drozd-Rzoska, and V. Mazur (Springer, Netherlands, 2010), pp. 63–77.
119. Heat capacities, phase transitions, and thermodynamic functions of 1,1,2,2-tetrafluoro-1,2-dichloroethane and 1,1,2-trifluoro-1,2,2-trichloroethane / V. P. Kolesov, E. A. Kosarukina, D. Yu. Zhogin [et al.] // *J. Chem. Thermodyn.* – 1981. – V. 13, № 2. – P. 115–129.
120. Kolesov V. The order-disorder transitions in some organic crystals / V. Kolesov // *Thermochim. Acta.* – 1995. – V. 266. – P. 129–145.
121. Disorder effects on heat transport properties of orientationally disordered crystals / I. V. Sharapova, A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81, № 9. – P. 094205-1–094205-6.
122. Gao X. Thermal conductivity of HFC-32, HFC-125, and HFC-134a in the solid phase / X. Gao, Y. Nagasaka, A. Nagashima // *Int. J. Thermophys.* – 1998. – V. 19, № 2. – P. 415–425.
123. Unconventional orientational glass transitions in symmetrical difluorotetrachloroethane / K. Kruger, J. Schreiber, R. Jimenez [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1994. – V. 6, № 35. – P. 6947–6964.
124. Structure and conformational analysis of CFC-113 by density functional theory calculations and FTIR spectroscopy / K. Le Bris, K. Strong, S. M. L. Melo [et al.] // *J. Mol. Spectrosc.* – 2007. – V. 243, № 2. – P. 142–147.
125. Phonon scattering in quasicrystalline  $i\text{-Al}_{72}\text{Pd}_{19.5}\text{Mn}_{8.5}$ : a study of the low-temperature thermal conductivity / A. Bilušić, A. Smontara, J. Dolinšek [et al.] // *J. Alloy. Comp.* – 2007. – V. 432, № 1-2. – P. 1–6.
126. Thermal conductivity of Taylor phase  $\text{T-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$  complex metallic alloy / D. Stanić, P. Popčević, I. Smiljanić [et al.] // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2010. – V. 226, № 1. – P. 012034 (IOP Publishing).

127. Thermal and electrical conductivities in Al-based complex metallic alloys / I. Smiljanić, A. Smontara, A. Bilušić [et al.] // *Philos. Mag. A.* – 2008. – V. 88, № 13–15. – P. 2155–2162.
128. Thermal conductivity of Taylor phase  $\text{Al}_3(\text{Mn}, \text{Pd})$  complex metallic alloys / D. Stanić, P. Popčević, I. Smiljanić [et al.] // *Croat. Chem. Acta.* – 2010. – V. 83, № 1. – P. 81–86.
129. D. Stanić. Charge Transport and Heat of Complex Metal Compounds  $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27}(\text{Pd}, \text{Fe})_x$ : Diss. / Prirodoslovno-matematički Fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2009. – 115 p.
130. Intrinsic electrical, magnetic, and thermal properties of single-crystalline  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  icosahedral quasicrystal: experiment and modeling / J. Dolinšek, S. Vrtnik, M. Klanjšek [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76, № 5. – P. 054201-1–054201-9.
131. Structure and reorientational dynamics of 1-F-adamantane / B. Ben Hassine, Ph. Negrier, M. Romanini [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18, № 16. – P. 10924–10930.
132. Anomalous lattice heat capacity of orientationally glassy crystal of p-chloronitrobenzene at low temperatures / K. Saito, H. Kobayashi, Y. Miyazaki [et al.] // *Solid State Commun.* – 2001. – V. 118, № 12. – P. 611–614.
133. Brand R. Relaxation dynamics in plastic crystals / R. Brand, P. Lunkenheimer, A. Loidl // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116, № 23. – P. 10386–10401.
134. Мычко Д. И. Квазикристаллическое состояние вещества: изменение парадигмы в кристаллохимии / Д. И. Мычко // Проблемы і метади сучаснай науки. – 2011. – Т. 11 – С. 9–18.
135. Transition from crystal-like to amorphous-like heat conduction in structurally-complex crystals / R. Hanus, J. George, M. Wood [et al.] // Preprint by Riley Hanus, Janine George.
136. Vibrational hierarchy leads to dual-phonon transport in low thermal conductivity crystals / Y. Luo, X. Yang, T. Feng [et al.] // *Nature communications.* – 2020. – V. 11, №1. – P. 1–10.

## ДОДАТОК А

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА 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. Strzhemechny, 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 Ll 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 Triphenyl-phosphite / **Horbatenko Yu. V**, A. I. Krivchikov, O. O. Romantsova, O. A. Korolyuk // 43<sup>rd</sup> 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: 5<sup>th</sup> 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. Кривчиков, 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/ Wojańów, 2018. – P. 10.
15. Аномальний теплоперенос в молекулярних речовинах зі складною структурою / **Ю. В. Горбатенко**, О. О. Романцова, О. І. Кривчіков, О. О. Королюк // 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. Королюк // XIV Міжнародна наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах", 3–5 грудня, 2019: тези доповідей. – Україна, Харків, 2019. – С. 96.

## ДОДАТОК Б

### ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

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