

PACS: 66.70.+f, 63.20. Ls

УДК 536.48, 539.2

Перенос тепла в пластических фазах молекулярных кристаллов

В.П. Ревякин

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины,

Revyakin@ilt.kharkov.ua

Рассмотрена изохорная теплопроводность молекулярных кристаллов в пластической фазе при температурах порядка и выше Дебаевской. Показано, что дополнительной причиной роста изохорной теплопроводности может являться увеличение скорости звука вследствие сильного трансляционно-ориентационного взаимодействия.

Ключевые слова: изохорная теплопроводность, молекулярные кристаллы, фононы.

Розглянута ізохорна теплопровідність молекулярних кристалів у пластичній фазі при температурах порядку й вище Дебаєвської. Показано, що можливою додатковою причиною зростання ізохорної теплопровідності, може бути збільшення швидкості звуку, внаслідок сильної трансляційно-орієнтаційної взаємодії.

Ключові слова: ізохорна теплопровідність, молекулярні кристали, фонони.

It is considered isochoric thermal conductivity of molecular crystals in a plastic phase at temperatures of the order of Debye ones and above them. It is shown that the possible reason of growth isochoric thermal conductivity, can be an increase of speed of sound because of strong transmission-orientation co-operation.

Keywords: isochoric thermal conductivity, molecular crystals, phonons.

Сведения о теплопроводности, с одной стороны, служат источником важной информации о динамике кристаллической решетки а, с другой стороны, необходимы при решении самых разнообразных задач. Поскольку теплопроводность определяется одновременным действием многих факторов и механизмов, истолкование экспериментальных результатов представляет собой довольно сложную задачу. Поэтому для определения общих закономерностей теплопроводности и создания теории важно исследовать, прежде всего, теплопроводность простейших систем. Удобными объектами в этом плане являются молекулярные криокристаллы. В молекулярных кристаллах в зависимости от вещества и температуры характер вращательного движения молекул может меняться в широких пределах: от либраций на малые углы в ориентационно упорядоченных фазах (ОУ) до быстрых реориентационных прыжков и заторможенного или практически свободного вращения в ориентационно-разупорядоченных (ОР или пластических) фазах.

Различные теоретические оценки, выполненные с учётом трёхфононных процессов рассеяния [1, 2, 3] предсказывают, что при температурах порядка и выше Дебаевской

$T \geq \Theta_D$ фононная теплопроводность кристаллической решетки должна быть обратно пропорциональна температуре $\Lambda \sim 1/T$. Для выполнения закона $\Lambda \propto 1/T$ необходимо, чтобы объем кристалла оставался неизменным поскольку параметр решетки, температура Дебая и параметр Грюнайзена – зависят от объема даже при постоянной температуре [4]. Это условие особенно важно учитывать при относительно высоких температурах, когда коэффициенты термического расширения велики. В случае простейших систем, а именно, отвердевших инертных газов изохорная теплопроводность отклоняется от зависимости $\Lambda \propto 1/T$ только на 20-25% при предплавильных температурах, что связано с ангармоническими перенормировками закона дисперсии фононов при фиксированном объеме [5]. Количественное описание отклонений изохорной теплопроводности от зависимости $\Lambda \propto 1/T$ не проводилось из-за сложности предложенной выше модели и по настоящее время отсутствует.

В принципе, трансляционные и ориентационные виды движения в молекулярных кристаллах вообще не являются независимыми, а реализуются в виде связанных трансляционно-ориентационных колебаний. Основная трудность описания ориентационной подсистемы состоит в значительной ангармоничности

либрационных движений. Ангармонические эффекты для вращательной подсистемы существенны даже при температурах, много ниже температур ориентационного упорядочения этих кристаллов, в то время как трансляционные колебания достаточно хорошо могут быть описаны в гармоническом приближении [6]. При низких температурах, когда фононные и либронные ветви достаточно хорошо разделены, перенос тепла коллективными вращательными возбуждениями молекул (либронами) обычно предполагается малым вследствие узости либронных зон, а фононы, формирующие поток тепла, рассеиваются как на фононах, так и на либронах [7], что увеличивает тепловое сопротивление по сравнению, например, с инертными газами. С ростом температуры фонон-либронное взаимодействие усиливается, и тепло начинает переноситься смешанными трансляционно-ориентационными модами. Это приводит, как к дополнительному рассеянию из-за сильного ангармонизма либрационных колебаний, так и добавочному теплопереносу.

В случае сильного рассеяния фононов, теория предсказывает слабую зависимость теплопроводности λ от температуры [8].

Таким образом, существующие теории предсказывают уменьшение решеточной теплопроводности с ростом температуры в области

высоких температур $T \geq \Theta_D$, или же выход ее на постоянную величину.

В исследованиях изохорной теплопроводности было показано, что существует группа диэлектрических кристаллов в которых наблюдается рост изохорной теплопроводности при высоких температурах. Подобное поведение типично для ОР фаз молекулярных кристаллов и обычно связывается с ослаблением рассеяния фононов на вращательных возбуждениях молекул [9,10], однако, это может быть не единственной причиной возрастания теплопроводности. Ориентационно-разупорядоченные или пластические фазы образуют молекулярные кристаллы, состоящие из глобулярных, высоко-симметричных молекул, характерной особенностью которых является высокая ориентационная подвижность молекул в узлах кристаллической решетки. В некоторых случаях (водород, метан) вращение может приближаться к свободному при предплавильных температурах [11].

В современной теории предполагается, что тепло переносится фононами, которые являются квантами энергии каждой моды колебаний. Выражение для решеточной теплопроводности в приближении времен релаксации имеет вид:

$$\Lambda = \frac{1}{3} v \int l(x) C(x) dx \quad (1)$$

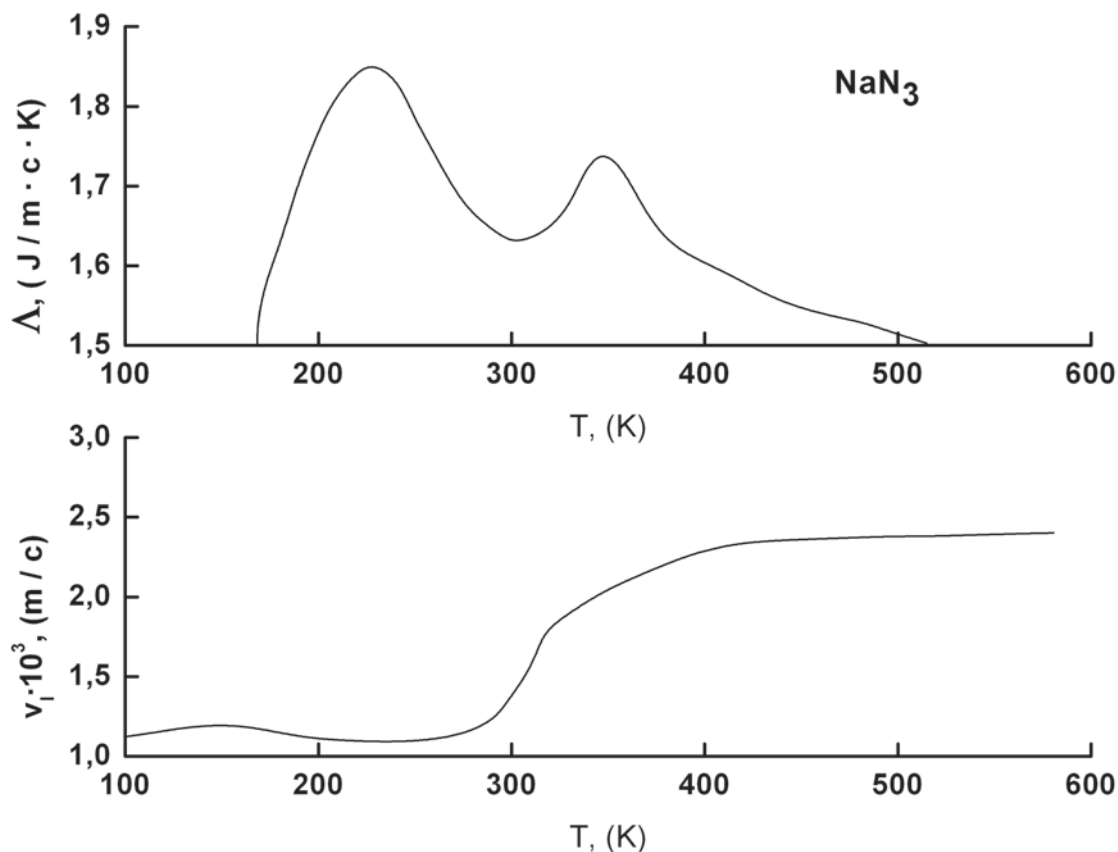


Рис.1 Изобарная теплопроводность и продольная скорость звука азиды натрия NaN₃ данные работы [13]

Где v – скорость звука (считается постоянной величиной), $l(x)$ – длина свободного пробега фононов,

$C(x)$ – теплоемкость, $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ безразмерный

параметр. При температурах выше Дебаевской $T \geq \Theta_D$ теплоемкость $C(x)$ – имеет постоянную величину, а длина свободного пробега фононов $l(x)$ – ограничивается непосредственным взаимодействием между фононами и уменьшается с ростом температуры, однако она не может стать меньше половины длины волны фонона $\lambda/2$ [4]. Из выражения (1) видно, что рост изохорной теплопроводности в пластических фазах молекулярных кристаллов можно описать в рамках существующей теории если предположить, что с ростом температуры увеличивается скорость распространения фононов. Скорость распространения упругих волн в твердой среде – как продольных, так и поперечных определяется упругостью и плотностью среды. На скорость звука влияют особенности молекулярной структуры, силы межмолекулярного взаимодействия и плотность упаковки молекул. Увеличение скорости звука означает – увеличение упругости среды, которое может быть связано с сильным трансляционно-ориентационным взаимодействием в молекулярных кристаллах в пластической фазе.

Следует подчеркнуть, что измерение скорости звука при постоянном объеме в случае молекулярных кристаллов является трудной экспериментальной задачей, поэтому в литературе обычно приводятся данные о скоростях звука полученные при постоянном давлении.

В пользу предположения о возрастании скорости звука в пластических фазах молекулярных кристаллов говорят следующие экспериментальные факты:

1. Аномальная зависимость скорости звука в β - фазе кислорода O_2 (β - фаза предшествует пластической γ – фазе). Температурная зависимость скорости звука практически постоянна для продольных мод и возрастает для поперечных [6, 12]. К сожалению, литературе отсутствуют какие-либо данные о скорости звука в γ - фазе.

2. В работе [13] методом бриллюэновского рассеяния были определены упругие константы в пластической фазе для CCl_4 . Обнаружено аномально высокое соотношение скоростей звука в направлениях $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ по сравнению с отвердевшими инертными газами.

3. Увеличение скорости звука в пластической фазе экспериментально наблюдалось в кристаллах азиды натрия NaN_3 [14].

Кристаллы азиды натрия NaN_3 относятся к группе ионно-ковалентных кристаллов. Ориентационная подвижность молекул в узлах кристаллической решетки

связана с величиной барьеров препятствующих вращению. В ионно-ковалентных кристаллах (в отличие от молекулярных кристаллов) эти барьеры, как правило, достаточно велики, поэтому фазовый переход в пластическую фазу в этих кристаллах происходит при более высоких температурах. На рисунке 1 приведена температурная зависимость теплопроводности и продольной скорости звука для азиды натрия взятые из [14]. Подобная необычная температурная зависимость теплопроводности (второй максимум в ОР фазе) наблюдается и в случае метана [10].

Выводы

Возможной дополнительной причиной роста изохорной теплопроводности в пластических фазах молекулярных кристаллов, может являться увеличение скорости звука вследствие сильного трансляционно-ориентационным взаимодействием, однако, для более определенных выводов необходимы дополнительные эксперименты и более тщательный теоретический анализ.

1. Ахиезер А.И. -ЖЭТФ, 1940, 10, № 12, с. 1354-1362.
2. Roufosse M., Klemens P.G. -Phys. Rev. B, 1973, 7, № 12, p. 5379-5386.
3. Дж. Займан. Принципы теории твёрдого тела.: М. Мир, 1966, 416 С.
4. G.A. Slack, Solid State Phys. 34,1 (1979).
5. В.А. Константинов, В.Г. Манжелий, М.А. Стржемечный, С.А. Смирнов, ФНТ, 14, 1, 90 (1988).
6. Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals, Handbook, edited by V. G. Manzhelii, A. I. Prokhvatilov, V. G. Gavrilko, and A. P. Isakina (Begell house, inc. New York, Walingford, U.K., 1998).
7. В.А. Константинов, В.Г. Манжелий, В.П. Ревякин, С.А. Смирнов, ФНТ, 21, 102 (1995) [Low Temp. Phys., 21, 78 (1995)].
8. D.G. Cahill, S.K. Watson and R.O. Pohl, Phys. Rev.B. 46,6131 (1992).
9. В.А. Константинов, В.Г. Манжелий, С.А. Смирнов, УФЖ., 37, 757 (1992).
10. V. A. Konstantinov, V.G.Manzhelii, S.A.Smirnov, V.P.Revyakin. Physica B., -1999, №3, 262, -P. 421-425.
11. Physics of cryocrystals. Eds. V.G. Manzhelii, Yu. Freiman.- Woodbury, New York: AIP PRESS, (1997).
12. L.M. Tarasenko, Thermophysical Properties of substances and Materials 18, 72 (1981) (in Russian).
13. Zuk J., Kiefte H., Clouter M.J. Elastic constants of the orientationally disordered phase Ib of CCl_4 // J. Chem Phys. – 1991. - Vol. 95, № 3. - P. 1950 – 1953.
14. В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева //Известия Томского политехнического университета. 2004. т. 307. № 6 с. 11-17.