

УДК 536.48

В.О. Константинов, В.П. Ревякін, В.В. Саган

Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України

61103, Харків, проспект Леніна, 47

e-mail: sagan@ilt.kharkov.ua

## ІЗОХОРНА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДОГО $C_6H_{12}$

Досліджено ізохорну теплопровідність твердого циклічного вуглеводню – циклогексану ( $C_6H_{12}$ ) для зразків різної щільності в температурному інтервалі від 80К і до початку плавлення, що перебивають область існування низькотемпературної орієнтаційно-впорядкованої фази II і високотемпературної орієнтаційно-розупорядкованої фази I. Показано, що ізохорна теплопровідність  $\Lambda_V$  у фазі I з підвищенням температури плавно зростає. Проводиться порівняння з іншим представником циклічних сполук – бензолом ( $C_6H_6$ ).

**Ключові слова:** ізохорна теплопровідність, циклогексан, фаза I, фаза II, бензол.

### Вступ

Під час обговорення механізмів переносу тепла в молекулярних кристалах необхідно враховувати внесок як трансляційного, так і орієнтаційного руху молекул у вузлах кристалічної ґратки. Залежно від співвідношення сил центральної й нецентральної взаємодії, а також температури орієнтаційний рух може носити коливальний або обертальний характер. За рідкісними винятками (квантові кристали) при досить низьких температурах молекули роблять малі коливання (лібрації) навколо вибраних осей. При підвищенні температури середньоквадратичні амплітуди лібрацій збільшуються, у результаті орієнтація молекули, локалізованої в даному вузлі кристалічної ґратки, може стрибкоподібно змінюватися. Граничним випадком такого «переорієнтаційного руху» є вільне обертання молекул у вузлах ґратки. Обираючи кристали з різними типами міжмолекулярної взаємодії і варіюючи температуру зразка, можна змінювати ступінь орієнтаційного впорядкування молекул та вивчати вплив обертового руху молекул на теплові властивості, зокрема, на теплопровідність.

При побудові теорії транспортних явищ у кристалах зазвичай припускають, що щільність, тобто молярний об'єм зразка, не залежить від температури, і вивчають температурну залежність тепло-

провідності кристалів при постійному об'ємі  $\Lambda_V(T)$ . У той же час у більшості експериментів зручніше проводити виміри при постійному тиску, тобто досліджувати поведінку  $\Lambda_P(T)$ . Тому при порівнянні теорії з експериментом необхідно враховувати вплив теплового розширення на теплопровідність зразків, що особливо суттєво при вивченні теплопровідності молекулярних кристалів при температурах, порівнянних з температурою плавлення зразка.

Для молекулярних кристалів, що складаються з циклічних молекул, теплопровідність при постійному об'ємі досліджувалася раніше тільки на зразках бензолу [1, 2]. Твердий бензол під тиском власної насиченої пари існує тільки в одній кристалографічній модифікації і має орторомбічну структуру просторової симетрії  $Pbca$  ( $D_{2h}^{15}$ ) з чотирма молекулами на комірку [3, 4]. Бензол плавиться при 278,5К зі зміною ентропії при плавленні  $\Delta S_f/R = 4,22$  [5], що значно вище критерію Тиммерманнса для ОР фаз. Високотемпературне значення температури Дебая  $C_6H_6$  рівне 120 К [6].

В інтервалі температур 90-120 К другий момент ЯМР  $C_6H_6$  зазнає значного спаду, причина якого полягає в появі переорієнтацій молекул у площині кільця навколо осі шостого порядку [7]. Енергія активації реорієнтаційного руху, оцінена за часом спін-ґраткової релаксації, рівна 0,88 кДж/моль. Частота переорієнтацій

молекул при 85 К становить  $10^4 \text{ сек}^{-1}$  і при підвищенні температури значно зростає, досягаючи поблизу точки плавлення величин порядку  $10^{11} \text{ сек}^{-1}$ , у той час як основна частота осциляцій молекули бензолу навколо осі шостого порядку при 273 К рівна  $1,05 \times 10^{12} \text{ сек}^{-1}$  [8].

Уперше теплопровідність твердого бензолу під тиском власної насиченої пари була досліджена Ейкеном і Шредером [9]. У температурному інтервалі 90-270 К отримано десять експериментальних точок. В області температур 90-140 К, де, як відзначалося вище, з'являються молекулярні переорієнтації, було всього два значення теплопровідності, що викликало необхідність додаткових, більш докладних досліджень теплопровідності твердого  $\text{C}_6\text{H}_6$  при  $T > 80 \text{ К}$  [10].

Виявлено, що ізохорна теплопровідність спочатку зменшується при підвищенні температури, проходить через мінімум при 200 К і потім поступово збільшується (див. рис. 1). Така поведінка була приписана ослабленню трансляційно-орієнтаційної взаємодії внаслідок розгальмовування обертового руху молекул бензолу в площині кільця [1].

Дана робота присвячена дослідженню ізохорної теплопровідності твердого циклогексану –  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  у широкому інтервалі температур вище 80 К. Раніше теплопровідність циклогексану вивчалася під тиском насиченої пари [11], під тисками 30 і 280 МПа [12]. Температурні залежності теплопровідності, взятих робіт, якісно узгоджуються між собою, однак, абсолютні величини розходяться приблизно на 40 %.

На відміну від бензолу, молекули якого мають форму кілець, атоми, що утворюють молекулу циклогексану, не лежать в одній площині: при температурах нижче кімнатної переважає конформер у формі «крісла». Згідно з калориметричними даними при тиску насичених парів циклогексан здійснює фазовий перехід при 186.1 К і плавиться при 279.8 К [13, 14]. Високотемпературна фаза I циклогексану є типово пластичною фазою з низькою

ентропією плавлення  $\Delta S_m/R=1.14$  ( $R$ -газова постійна). Рентгенівські дані вказують на ГЦК структуру просторової групи  $Fm\bar{3}m$  з  $Z=4$  молекулами на комірку [15, 16]. Перехід у фазу II при 186.1 К ізотермічний, зі значною зміною ентропії  $\Delta S_f/R=4.33$ . Фаза II моноклінна, просторової групи  $C2/c$  з  $Z=4$  молекулами на комірку [16]. Спостерігалася також метастабільна фаза III, яка може бути отримана швидким охолодженням зразка до температури рідкого азоту [16]. Ця фаза стає стійкою при тисках вище 30 МПа [17].

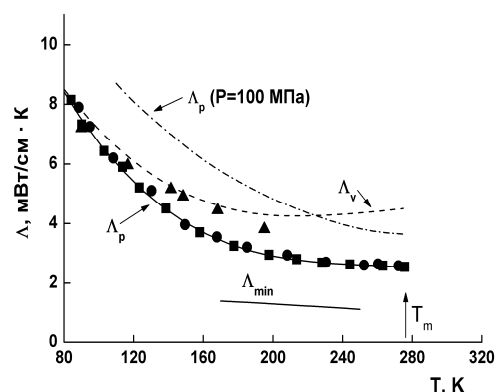


Рис. 1. Теплопровідність твердого  $\text{C}_6\text{H}_6$ , виміряна при тиску насиченої пари: (●) – зразок №1, (■) – зразок №2 [10]; (▲) – дані роботи [9]. Штриховою лінією показана теплопровідність, перелічена до постійного об'єму  $V_m = 70,5 \text{ см}^3/\text{моль}$  ( $T_0 = 80 \text{ К}$ ). Штрих-пунктирною лінією показана теплопровідність під тиском 100 МПа [24]. Знизу показана нижня межа теплопровідності  $\Lambda_{min}$ , розрахована для ізобарного випадку ( $P=0$ ) без врахування внеску обертових ступенів свободи.

Температуру Дебая  $\Theta_D$  циклогексану розраховували за швидкістю звуку й щільністю [10]. Вона рівна 50 К у пластичній фазі I і 71 К у низькотемпературній моноклінній фазі II. Ці величини добре узгоджуються зі значеннями, отриманими з вимірів Мессбауерівського розсіювання:  $\Theta_D = 56 \pm 6 \text{ К}$  безпосередньо вище фазового переходу й  $\Theta_D = 70 \pm 4 \text{ К}$  нижче переходу [18]. При нагріванні від 155 до 180 К у низькотемпературній фазі другий момент ЯМР різко зменшується від значення  $26 \text{ Гс}^2$  до  $6 \text{ Гс}^2$  (Гс-Гаусс), що вказує на появу внеску стрибкоподібної зміни орієнтації молекул щодо осі третього

порядку [19]. З аналізу часу спін-граткової релаксації можна оцінити, що висота бар'єра, який перешкоджає перескокам, становить порядку  $46 \pm 4$  кДж/моль. Поліморфне перетворення супроводжується безперервною зміною другого моменту й часу релаксації. Звідси робиться висновок, що у високотемпературній фазі I молекули мають значну орієнтаційну свободу, так що міжмолекулярний внесок у другий момент стає надзвичайно малим. Безпосередньо вище температури поліморфного переходу середня частота переорієнтацій перевищує  $3 \times 10^7$  с<sup>-1</sup>. Експериментальні дані свідчать, що орієнтаційний рух молекул у рідкій і пластичній фазі циклогексану близький за характером. У циклогексані відсутні розриви на кривій часу переорієнтаційної кореляції  $\tau_2$ , отриманої з розширення ІЧ ліній і ліній комбінаційного розсіювання [20, 21]. Характер температурної залежності фононних спектрів комбінаційного розсіювання вказує на те, що переорієнтації навколо осі C<sub>3</sub> у циклогексані активуються задовго до переходу в пластичну фазу [22].

### Експериментальні результати і їх обговорення

Виміри ізохорної теплопровідності проводилися на установці коаксіальної геометрії стаціонарним методом. Тиск, при якому вирощувалися зразки, варіювався від 5 МПа (зразок №1) до 25 МПа (зразок №3) при градієнті температури уздовж виміральної комірки до 2.5 К/см. Максимальний тиск вирощування обмежувався тим, що циклогексан затвердіває при кімнатній температурі при тисках вище 25 МПа. По закінченню вирощування капіляр напуску блокувався шляхом заморожування його рідким азотом, і зраз-

ки відпалювалися 1-2 години для зняття градієнтів щільності. Більш детально методика вимірів описана в [23]. У всіх вимірах використовувався циклогексан чистоти 99,9 %. Похибка вимірів становила  $\pm 4$  %.

Виміри ізохорної теплопровідності  $\Lambda_V(T)$  циклогексану були проведені в області існування орієнтаційно-розупорядкованої фази I на трьох зразках різної щільності. Молярні об'єми зразків  $V_m$ , температури  $T_0$  початку виконання в експерименті умови  $V = \text{const}$ , а також температури початку плавлення зразків  $T_m$  наведено в таблиці 1. Результати вимірів  $\Lambda_V(T)$  у фазі I показані на рис. 2. Тут же для наочності наведена теплопровідність  $\Lambda_V(T)$  низькотемпературної фази II (суцільна крива), перерахована до молярного об'єму  $V_m = 83.9$  см<sup>3</sup>/моль. Такий молярний об'єм має зразок, умова ізохоричності для якого починає виконуватися починаючи від 100К і вище. Ізохорна теплопровідність  $\Lambda_V$  в «пластичній» фазі I циклогексану збільшується з ростом температури, як це спостерігалось раніше в пластичних фазах інших молекулярних кристалів [2]. Зростання теплопровідності може бути пояснене розгальмовуванням обертового руху молекул у вузлах кристалічної ґратки й, як наслідок, ослабленням фонон-обертального розсіювання [2]. На відміну від бензолу, де обертання відбувається навколо осі шостого порядку, фаза I циклогексану характеризується високим ступенем орієнтаційного розупорядкування [19 – 21]. Деяке збільшення теплопровідності при зниженні температури нижче 200 К для найщільнішого зразка №3 може бути пов'язане наявністю двофазної області, де співіснують фаза I і фаза II з високою теплопровідністю.

Таблиця 1

Молярні об'єми зразків ( $V_m$ ), температури ( $T_0$ ) початку виконання в експерименті умови  $V = \text{const}$ , а також температури початку плавлення зразків ( $T_m$ )

номер зразка	$V_m$ , см <sup>3</sup> /моль	$T_0$ , К	$T_m$ , К
1	99.8	255	293
2	96.9	206	330
3	95.0	186	355

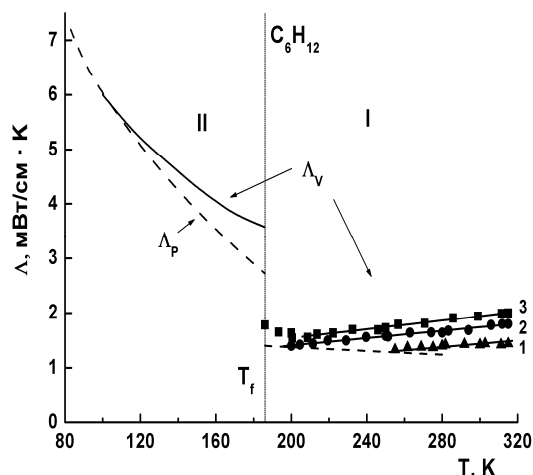


Рис. 2. Ізохорна теплопровідність трьох зразків циклогексану різної щільності в орієнтаційно-розупорядкованій фазі I. Згладжені значення теплопровідності показані суцільними лініями. Штриховою лінією показані згладжені значення ізобарної ( $P=0$ ) теплопровідності. Суцільною лінією ліворуч показана теплопровідність низькотемпературної фази II, перерахована до молярного об'єму  $V_m=83.9 \text{ см}^3/\text{моль}$  з використанням значення  $g=5.8$ .

## Висновки

Досліджена теплопровідність твердого циклогексану в орієнтаційно-впорядкованій та орієнтаційно-розупорядкованій фазах. Виявлено, що в орієнтаційно-впорядкованій фазі  $C_6H_{12}$  – II ізохорна теплопровідність змінюється повільніше, ніж за залежності  $\lambda \propto 1/T$ . В орієнтаційно-розупорядкованій фазі I ізохорна теплопровідність зростає з температурою. Подібна поведінка визначається декількома конкуруючими факторами, а саме:

- наближенням теплопровідності до своєї нижньої межі;
- розгальмовуванням обертового руху молекул у вузлах кристалічної ґратки й, як наслідок, ослабленням фонон-обертального розсіювання;
- впливом теплового розширення.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Константинов В.А., Манжелий В.Г., Смирнов С.А. // УФЖ. – 1992. – 37. – Р. 757.
- Pursky O.I., Zholonko N.N., Konstantinov V.A. // ФНТ. – 2003. – 29. – Р. 1021.
- Cox E.G. Cruickshank D.W.J., Smith J.A. // Proc. Roy. Soc. – 1958. – Vol. 247. – № 1248. – Р. 1–21.
- Bacon G.E., Curry N.A., Wilson S.A. // Proc. Roy. Soc. – 1964. – Vol. 279. – № 1376. – Р. 98–110.
- Уббеллоде А. Плавление и кристаллическая структура: Пер с англ. – М.: Мир. – 1969. – 420 с.
- Китайгородский А.И. Дебаевское приближение для органических кристаллов // Кристаллография. – 1962. – Т. 7, № 2. – С. 195–198.
- Andrew E.R., Eades R.G. // Proc. Roy. Soc. – 1953. – Vol. 218A. – Р. 537–552.
- Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1982. – Т. 1. – 434 с., Т. 2. – 335 с.
- Euken A., Schröder E. // Ann. Phys. – 1939. – Vol. 36. – № 5. – Р. 609–620.
- Пурський О.І., Жолонко М.М., Константинов В.А. // Вісник ХНУ. Серія “Фізика”. – 2001. – Вип. 5. – №516 – С. 145–148.
- Могилевский М., Сурин В.Г., Чудновский А.Ф. // ИФЖ. – 1970. – 19. – 705.
- Andersson P. // J. Phys. Chem. Solids. – 1978. – 39. – 65.
- Aston J.G., Szasz G.J., Fink H.L. // J. Am. Chem. Soc. – 1943. – 65. – 1135.
- Ruehrwein R.A., Huffman H.M. // J. Am. Chem. Soc. – 1943. – 65. – 1620.
- Green J.R., Wheelles D.R. // Molec. Cryst. Lig. Cryst. – 1969. – 6. – 13.
- Wisotzki K.D., Wurflinger A. // J. Phys. Chem. Solids. – 1982. – 43. – 13.
- Green J.R., Scheie C.E. // J. Phys. Chem. Solids. – 1967. – 28. – 383.
- Champeny D.C., Sedgwick D.F. // J. Phys. C: Solid St. Phys. – 1971. – 4. – 2220.
- Andrew E.R., Eades R.G. // Proc. Roy. Soc. – 1953. – A 216. – 398.
- Bartoli F.J., Litovitz T.A. // J. Chem. Phys. – 1972. – 56. – 404.

21. De Graaf L.A. // Physica. – 1969. – 40. – 497.
22. Жижин Г.Н., Красюков Ю.Н., Мухтаров Э.И., Роговой В.Н. // Письма в ЖЭТФ. – 1978. – 28. – 465.
23. Константинов В.А., Смирнов С.А., Ревякин В.П. // ПТЭ. – 1999. – 42. – 145.
24. Wisotzki K.D., Wurflinger A. // J. Phys. Chem. Solids. – 1982. – 43. – 13.
25. Champeney D.C., Sedgwick D.F. // J. Phys. C: Solid St. Phys. – 1971. – 4. – 2220.
26. Andrew E.R., Eades R.G. // Proc. Roy. Soc. – 1953. – A216. – 398.
27. Bartoli F.J., Litovitz T.A. // J. Chem. Phys. – 1972. – 56. – 404.
28. De Graaf L.A. // Physica. – 1969. – 40. – 497.
29. Жижин Г.Н., Красюков Ю.Н., Мухтаров Э.И., Роговой В.Н. // Письма в ЖЭТФ. – 1978. – 28. – 465.
30. Константинов В.А., Смирнов С.А., Ревякин В.П. // ПТЭ. – 1999. – 42. – 145.
31. Ross R.G., Andersson P., Bäckström G. // Molec. Phys. – 1979. – Vol. 38, № 2. – P. 527–533.

Стаття надійшла до редакції 30.05.2011

V.A. Konstantinov, V.P. Revyakin, V.V. Sagan  
B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering  
61103, Ukraine, Kharkov, 47 Lenin Ave.

## ISOCHORIC THERMAL CONDUCTIVITY OF SOLID C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

In this study the isochoric thermal conductivities of solid cyclic hydrocarbon - cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) have been investigated in a wide temperature interval above T=80K to the onset of melting which overlap the region of existence the low temperature orientationally-ordered phase II and the high-temperature orientationally-disordered phase I. It is shown that in phase I the isochoric thermal conductivity evenly increases with a rising temperature. The results obtained are compared with the thermal conductivities of other representatives of cyclic hydrocarbons – benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

**Key words:** isochoric thermal conductivity, cyclohexane, Phase I, Phase II, benzene.

В.О. Константинов, В.П. Ревякин, В.В. Саган  
Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
61103, Харьков, проспект Ленина, 47

## ИЗОХОРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДОГО C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

Исследована изохорная теплопроводность твердого циклического углеводорода - циклогексана (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) для образцов разной плотности в температурном интервале от 80 К и до точки плавления, перекрывающих область существования низкотемпературной ориентационно-упорядоченной фазы II и высокотемпературной ориентационно-разупорядоченной фазы I. Показано, что изохорная теплопроводность  $\lambda_V$  в фазе I с повышением температуры плавно возрастает. Проводится сравнение с другим представителем циклических соединений – бензолом (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

**Ключевые слова:** изохорная теплопроводность, циклогексан, фаза I, фаза II, бензол.