

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДОГО ЦИКЛОГЕКСАНА В ОРИЕНТАЦИОННО-УПОРЯДОЧЕННОЙ И ОРИЕНТАЦИОННО-РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗАХ

В. А. Константинов^{a*}, В. П. Ревякин^a, В. В. Саган^a, О. И. Пурский^b, В. М. Сысоев^b

^a Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина Национальной академии наук Украины
61103, Харьков, Украина

^b Киевский национальный университет им. Т. Г. Шевченко
03068, Киев, Украина

Поступила в редакцию 18 ноября 2009 г.

Представлены результаты измерений теплопроводности Λ_P твердого циклогексана при постоянном давлении $P = 0.1$ МПа в интервале температур от 80 К и до плавления, перекрывающие область существования низкотемпературной ориентационно-упорядоченной фазы II и высокотемпературной ориентационно-разупорядоченной фазы I, а также теплопроводности при постоянном объеме Λ_V в ориентационно-разупорядоченной фазе I. В фазе II величина $\Lambda_P \propto T^{-1.15}$, а в фазе I теплопроводность, измеренная при атмосферном давлении, уменьшается с ростом температуры гораздо слабее, $\Lambda_P \propto T^{-0.3}$. Изохорная теплопроводность Λ_V в фазе I с повышением температуры плавно возрастает. Для описания экспериментальных данных предлагается использовать модифицированную дебаевскую модель теплопроводности с учетом переноса тепла как фононами, так и «диффузными» модами.

1. ВВЕДЕНИЕ

При обсуждении механизмов переноса тепла в молекулярных кристаллах необходимо учитывать вклад как трансляционного, так и ориентационного движения молекул в узлах кристаллической решетки. В зависимости от соотношения сил центрального и нецентрального взаимодействий, а также от температуры ориентационное движение может носить колебательный или вращательный характер. За редкими исключениями (квантовые кристаллы) при достаточно низких температурах молекулы совершают малые колебания (либрации) вокруг избранных осей. При повышении температуры среднеквадратичные амплитуды либраций увеличиваются, в результате чего ориентация молекулы, локализованной в данном узле кристаллической решетки, может скачкообразно изменяться. Предельным случаем такого «переориентационного движения» является свободное вращение молекул в узлах решетки. Выбирая кристаллы с различными типами межмолекулярного взаимодействия и варьируя температу-

ру образца, можно изменять степень ориентационного упорядочения молекул и изучать влияние вращательного движения молекул на тепловые свойства, в частности на теплопроводность.

При построении теории транспортных явлений в кристаллах обычно предполагают, что плотность, т. е. молярный объем образца, не зависит от температуры, и изучают температурную зависимость теплопроводности кристаллов при постоянном объеме, $\Lambda_V(T)$. В то же время в большинстве экспериментов удобнее проводить измерения при постоянном давлении, т. е. исследовать поведение $\Lambda_P(T)$. Поэтому при сравнении предсказаний теории с экспериментом необходимо учитывать влияние теплового расширения образцов на их теплопроводность, что особенно существенно при изучении теплопроводности молекулярных кристаллов при температурах, сравнимых с температурой плавления образца.

Для молекулярных кристаллов, состоящих из циклических молекул, теплопроводность при постоянном объеме исследовалась ранее только на образцах бензола [1, 2]. Было обнаружено, что величина $\Lambda_V(T)$ уменьшается при повышении температуры, проходит через минимум при $T \approx 220$ К и в даль-

*E-mail: konstantinov@ilt.kharkov.ua

нейшем слабо возрастает вплоть до начала плавления. Наблюдаемое поведение было приписано ослаблению трансляционно-ориентационного взаимодействия вследствие растормаживания вращательного движения молекул бензола в плоскости кольца.

Данная работа посвящена исследованиям изобарной и изохорной теплопроводности твердого циклогексана C_6H_{12} в широком интервале температур выше 80 К. Ранее теплопроводность циклогексана изучалась под давлением насыщенного пара [3] и под давлениями 30 и 280 МПа [4]. Температурные зависимости теплопроводности этих работ качественно согласуются между собой, однако абсолютные величины расходятся приблизительно на 40 %.

В отличие от бензола, молекулы которого имеют форму колец, атомы, образующие молекулу циклогексана, не лежат в одной плоскости: при температурах ниже комнатной преобладает конформер в форме «кресла». Согласно калориметрическим данным, при давлении насыщенных паров циклогексан испытывает фазовый переход при 186.1 К и плавится при 279.8 К [5, 6]. Высокотемпературная фаза I циклогексана относится к типично пластическим фазам с низкой энтропией плавления $\Delta S_m/R = 1.14$, где R — газовая постоянная. Рентгеновские данные указывают на ГЦК-структуру пространственной группы $Fm\bar{3}m$ с $Z = 4$ молекулами на ячейку [7, 8]. Переход в фазу II при 186.1 К изотермический, с большим изменением энтропии $\Delta S_f/R = 4.33$. Фаза II моноклинная, пространственной группы $C2/c$ с $Z = 4$ молекулами на ячейку [8]. Наблюдалась также метастабильная фаза III, которая может быть получена быстрым охлаждением образца до температуры жидкого азота [8]. Эта фаза становится устойчивой при давлениях выше 30 МПа [9].

Температуру Дебая Θ_D циклогексана рассчитывали по скорости звука и плотности [10]. Она равна 50 К в пластической фазе I и 71 К в низкотемпературной моноклинной фазе II. Эти величины хорошо согласуются со значениями, полученными из измерений мессбауэровского рассеяния: $\Theta_D = 56 \pm 6$ К непосредственно выше фазового перехода и $\Theta_D = 70 \pm 4$ К ниже перехода [11]. При нагреве от 155 до 180 К в низкотемпературной фазе второй момент ЯМР резко уменьшается от значения 26 Гс² до 6 Гс², что указывает на появление вклада скачкообразного изменения ориентации молекул относительно оси третьего порядка [12]. Из анализа времени спин-решеточной релаксации можно оценить, что высота барьера, препятствующего перескокам, составляет порядка 46 ± 4 кДж/моль. Полиморфное превращение сопровождается непре-

рывным изменением второго момента и времени релаксации. Отсюда делается вывод, что в высокотемпературной фазе I молекулы обладают значительной ориентационной свободой, так что межмолекулярный вклад во второй момент становится пренебрежимо малым. Непосредственно выше температуры полиморфного перехода средняя частота переориентаций превышает $3 \cdot 10^7$ с⁻¹. Экспериментальные данные свидетельствуют, что ориентационные движения молекул в жидкой и пластической фазах циклогексана близки по характеру. В циклогексане отсутствуют разрывы на кривой времени τ_2 переориентационной корреляции, полученной из уширения ИК-линий и линий комбинационного рассеяния [13, 14]. Характер температурной зависимости фононных спектров комбинационного рассеяния указывает на то, что переориентации вокруг оси C_3 в циклогексане активируются задолго до перехода в пластическую фазу [15].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для измерения изобарной теплопроводности Λ_p твердого циклогексана C_6H_{12} использовали плоские цилиндрические образцы, выращенные при атмосферном давлении непосредственно из жидкой фазы. Изохорные измерения проводились на установке коаксиальной геометрии стационарным методом. Давления выращивания варьировались от 5 МПа (образец № 1) до 25 МПа (образец № 3) при градиенте температуры вдоль измерительной ячейки до 2.5 К/см (характеристики образцов приведены ниже в таблице). Максимальное давление выращивания ограничивалось тем, что циклогексан затвердевает при комнатной температуре при давлениях выше 25 МПа. По окончании выращивания капилляр напуска блокировался путем замораживания его жидким азотом и образцы отжигались 1–2 ч для снятия градиентов плотности. Более детально методика измерений описана в работе [16]. Во всех измерениях использовался циклогексан чистоты 99.9 %. Погрешность измерений составляла ± 4 %.

Теплопроводность циклогексана, измеренная при атмосферном давлении, представлена на рис. 1 совместно с данными работ [3, 4]. Наши результаты в пределах погрешности 5 % согласуются с данными работы [4], пересчитанными к атмосферному давлению. При пересчете мы использовали значения коэффициента Бриджмена $g = -(\partial \ln \Lambda / \partial \ln V)_T$, равные 3.9 ± 0.6 в фазе I и 5.8 ± 0.6 в фазе II, расчи-

Таблица. Молярные объемы V_m образцов, температуры T_0 начала выполнения в эксперименте условия $V = \text{const}$, а также температуры T_m начала плавления образцов

Номер образца	V_m , см ³ /моль	T_0 , К	T_m , К
1	99.8	255	293
2	96.9	206	330
3	95.0	186	355

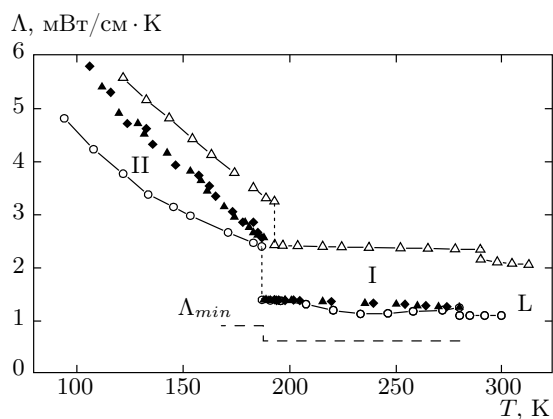


Рис. 1. Изобарная теплопроводность циклогексана (I, II и L — фазы I, II и жидкая): \blacktriangle и \blacklozenge — данные настоящей работы для двух разных образцов, выращенных в одинаковых условиях, но в разное время; \circ — данные работы [3] при атмосферном давлении; \triangle — данные работы [4] при давлении 30 МПа. Штриховой линией внизу показан нижний предел теплопроводности, рассчитанный согласно выражению (1)

танные нами из данных работ [4, 10]. Расхождение наших данных и данных работы [3] составляет около 20 % в фазе II и меньше 7 % в фазе I.

В низкотемпературной фазе II теплопроводность Λ_P убывает с повышением температуры как $T^{-1.15}$, а в высокотемпературной фазе I — как $T^{-0.31}$. Слабая зависимость изобарной теплопроводности от температуры характерна для ориентационно-разупорядоченных фаз молекулярных кристаллов [2]. Как будет показано ниже, на поведение Λ_P оказывают влияние несколько конкурирующих факторов: а) приближение теплопроводности к своему нижнему пределу; б) растормаживание вращательного движения молекул в узлах кристаллической решетки и,

как следствие, ослабление фонон-вращательного рассеяния; в) тепловое расширение.

В рамках дебаевской модели нижнему пределу теплопроводности Λ_{min} соответствует случай, когда преобладает диффузный механизм переноса тепловой энергии между соседними квантово-механическими осцилляторами, время жизни которых принимается равным половине периода колебаний. В этом случае Λ_{min} может быть записано в виде [17]

$$\Lambda_{min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} \times \sum_i v_i \left\{ \left(\frac{T}{\Theta_i}\right)^2 \int_0^{\Theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right\}. \quad (1)$$

Суммирование проводится по трем колебательным модам (две поперечные и одна продольная) со скоростями звука v_i ; $\Theta_i = v_i(\hbar/k_B)(6\pi^2 n)^{1/3}$ — температура Дебая для каждой поляризации, n — количество молекул в единице объема, $x = \hbar\omega/k_B T$.

Штриховая линия в нижней части рис. 1 указывает нижний предел теплопроводности C_6H_{12} , рассчитанный по формуле (1), с использованием данных по скорости звука и плотности из работы [10]. Видно, что в ориентационно-разупорядоченной фазе I теплопроводность образца приближается к своему нижнему пределу. Это хорошо согласуется с наблюдающимся малым изменением теплопроводности при плавлении и относительно большим ее изменением при переходе в упорядоченную фазу.

Измерения изохорной теплопроводности $\Lambda_V(T)$ циклогексана были проведены в области существования ориентационно-разупорядоченной фазы I на трех образцах разной плотности. На рис. 2 показана фазовая $V-T$ -диаграмма циклогексана, построенная нами по $P-V-T$ -данным из работы [9]. Молярные объемы образцов V_m , температуры T_0 начала выполнения в эксперименте условия $V = \text{const}$, а также температуры начала плавления образцов T_m приведены в таблице. Результаты измерений $\Lambda_V(T)$ в фазе I показаны на рис. 3. Здесь же для наглядности приведена теплопроводность $\Lambda_V(T)$ низкотемпературной фазы II (сплошная кривая), пересчитанная к молярному объему $V_m = 83.9$ см³/моль. Такой молярный объем имеет образец, условие изохоричности для которого выполняется при $T \geq 100$ К. Изохорная теплопроводность Λ_V в пластической фазе I циклогексана увеличивается с ростом температуры, как это наблюдалось ранее в пластических фазах других молекулярных кристаллов [2]. Рост теплопроводности может быть объяснен растормаживанием

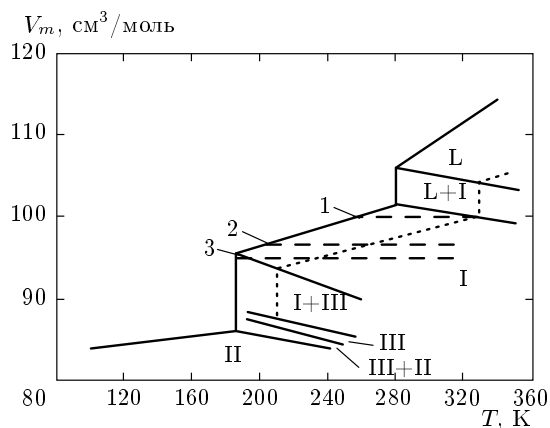


Рис. 2. Фазовая диаграмма циклогексана, построенная из P - V - T -данных работы [9]. Горизонтальными штриховыми линиями показаны молярные объемы исследованных образцов 1, 2, 3. Ломаной штриховой линией показана изобара, соответствующая давлению 100 МПа

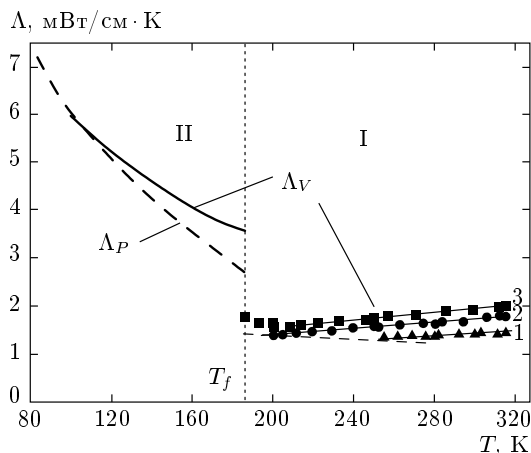


Рис. 3. Изохорная теплопроводность образцов 1, 2, 3 циклогексана разной плотности в ориентационно-разупорядоченной фазе I (T_f — температура плавления при атмосферном давлении). Сглаженные значения теплопроводности показаны сплошными линиями. Штриховой линией показаны сглаженные значения изобарной ($P = 0$) теплопроводности; сплошной линией слева — теплопроводность низкотемпературной фазы II, пересчитанная к молярному объему $V_m = 83.9 \text{ см}^3/\text{моль}$ с использованием значения $g = 5.8$

ванием вращательного движения молекул в узлах кристаллической решетки и, как следствие, ослаблением фонон-вращательного рассеяния [2]. В отличие от бензола, где вращение происходит вокруг оси

шестого порядка, фаза I циклогексана характеризуется высокой степенью ориентационного разупорядочения [12–14]. Некоторое увеличение теплопроводности при понижении температуры ниже 200 К для самого плотного образца № 3 может быть связано с наличием двухфазной области, где сосуществуют фаза I и фаза II с высокой теплопроводностью.

Сглаженные значения изохорной теплопроводности Λ_V показаны сплошными линиями. Штриховой линией показаны сглаженные значения изобарной Λ_P ($P \approx 0.1$ МПа) теплопроводности. Коэффициент Бриджмена, рассчитанный из наших экспериментальных данных, равен $g = 3.5 \pm 0.5$ при $T = 280$ К и хорошо согласуется со значением $g = 3.9 \pm 0.6$, рассчитанным из данных работы [4].

За редким исключением трансляционные и ориентационные виды движения в молекулярных кристаллах не являются независимыми, а реализуются в виде связанных трансляционно-ориентационных колебаний. Так как в этом случае практически невозможно использование каких-либо аналитических выражений, обычно пользуются упрощенным представлением о возможности независимого описания трансляционной и ориентационной подсистем. При таком подходе предполагается, что трансляционно-ориентационное взаимодействие приводит к перенормировке закона дисперсии вращательных возбуждений и скоростей звука [18]. В этом случае может быть использовано обычное дебаевское выражение для теплопроводности [19]:

$$\Lambda = \frac{\hbar^2}{2\pi^2 v^2 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} l_{\Sigma}(\omega) \omega^4 \times \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} d\omega, \quad (2)$$

где v — скорость звука, $\omega_D = v(6\pi^2 n)^{1/3}$ — дебаевская частота, $l_{\Sigma}(\omega)$ — комбинированная длина свободного пробега фона, определяемая совокупностью всех механизмов рассеяния:

$$l_{\Sigma}(\omega) = \left(\sum_i l_i^{-1}(\omega) \right)^{-1}. \quad (3)$$

В ориентационно-упорядоченных фазах молекулярных кристаллов фононы, участвующие в переносе тепла, рассеиваются как на фононах, так и на коллективных вращательных возбуждениях (либронах). Если рассматривать процессы рассеяния с участием только трех квазичастиц, то длина свободного пробега, ограничиваемая процессами переброса,

определится как $l_u(\omega) = v/A\omega^2T$, где A — коэффициент, не зависящий от температуры [19]. Ранее было показано, что дополнительное рассеяние фононов на либранах приводит только к перенормировке коэффициента A [20].

В ориентационно-разупорядоченных фазах молекулярных кристаллов, где дальний ориентационный порядок отсутствует, либрационные моды сильно затухают. Однако непосредственно после фазового перехода корреляционные эффекты все еще достаточно сильны и ближний ориентационный порядок в основном сохраняется [18]. В этой области имеет место сильное рассеяние фононов на флуктуациях ближнего ориентационного порядка, которое ослабевает при дальнейшем повышении температуры. При объяснении аномального поведения теплопроводности в ориентационно-разупорядоченных фазах метана и дейтерометана, авторы работы [21] исходили из аналогии между поведением теплопроводности молекулярного кристалла непосредственно после перехода в пластическую фазу и поведением теплопроводности магнетика выше точки Нееля [22]. В ряде магнетиков после магнитного фазового перехода при температуре T_N наблюдались аномалии теплопроводности с характерным максимумом, подобным тому, что имеет место в CH_4 (фаза I). Воспользуемся предложенными в работе [21] выражениями для длин свободного пробега, определяемых одно- и двухфононными процессами:

$$\begin{aligned} l_I(\omega) &= \rho v^5 / B^2 \Lambda_{rot} T \omega^2, \\ l_{II}(\omega) &= \pi \rho^2 v^8 / C^2 k_B C_{rot} T^2 \omega^4. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь B и C — константы нецентрального межмолекулярного взаимодействия, Λ_{rot} и C_{rot} — теплопроводность и теплоемкость вращательной подсистемы, ρ — плотность. Предполагается, что в первом приближении $B = C^2$ [21]. Коэффициент B может быть найден из зависимости температуры фазового перехода от давления:

$$B = -\chi_T^{-1} \partial(\ln T_f) / \partial P,$$

где χ_T — изотермическая сжимаемость, a — постоянная решетки. В нашем случае $B = 6.9$. Теплопроводность вращательной подсистемы может быть рассчитана из хорошо известного газокинетического выражения

$$\Lambda_{rot} = \frac{1}{3} C_{rot} a^2 \tau^{-1},$$

где τ — характерное время передачи вращательной энергии с узла на узел, которое может быть оценено как средний полупериод колебаний. С учетом выражений (3), (4) длина свободного пробега фононов в

ориентационно-разупорядоченной фазе может быть записана как

$$l_\Sigma(\omega) = \left(\frac{AT\omega^2}{v} + \frac{B^2 \Lambda_{rot} T \omega^2}{\rho v^5} + \frac{C^2 k_B C_{rot} T^2 \omega^4}{\pi \rho^2 v^8} \right)^{-1}. \quad (5)$$

Пригодность, в принципе, подобного подхода была подтверждена более точными расчетами *ab initio* теплопроводностей метана и дейтерометана, выполненными в работе [23].

С повышением температуры длина свободного пробега фононов уменьшается и может стать порядка длины волны. Характер переноса тепла в таких условиях широко обсуждался (см., например, [17, 24–26]). В ряде работ было показано, что в этом случае колебательные моды приобретают «диффузный» характер, и основные черты кинетического подхода могут быть сохранены в том виде, как это трактовалось в работах [17, 27].

Примем, что комбинированная длина свободного пробега ограничена расстоянием порядка половины длины волны фонона: $\alpha\lambda/2 = \alpha\pi v/\omega$, где α — численный коэффициент порядка единицы [28]. Тогда колебательный спектр можно условно разделить на две части: моды, длина свободного пробега которых больше $\alpha\lambda/2$ (фононы), и диффузные моды, длина свободного пробега которых достигла $\alpha\lambda/2$. В ориентационно-упорядоченных фазах граница диффузности ω_0 определится как $\omega_0 = 1/\alpha\pi AT$, а в ориентационно-разупорядоченных фазах как

$$\omega_0 = -u \left(-\eta + \sqrt{u^3 + \eta^2} \right)^{-1/3} + \left(-\eta + \sqrt{u^3 + \eta^2} \right)^{1/3}, \quad (6)$$

где параметры u и η равны

$$\begin{aligned} u &= \frac{\pi \rho^2 v^7}{3C^2 k_B C_{rot} T} \left(A + \frac{B^2 \Lambda_{rot}}{\rho v^4} \right), \\ \eta &= -\frac{\rho^2 v^7}{2\alpha C^2 k_B C_{rot} T^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Интеграл теплопроводности, соответственно, разбивается на две части, описывающие вклады в теплопроводность низкочастотных фононов и диффузных мод:

$$\Lambda = \Lambda_{ph} + \Lambda_{dif}. \quad (8)$$

Соответствующие выражения для Λ_{ph} и Λ_{dif} приведены в работе [28]. Нижний предел теплопроводности в настоящей модели достигается, когда длина

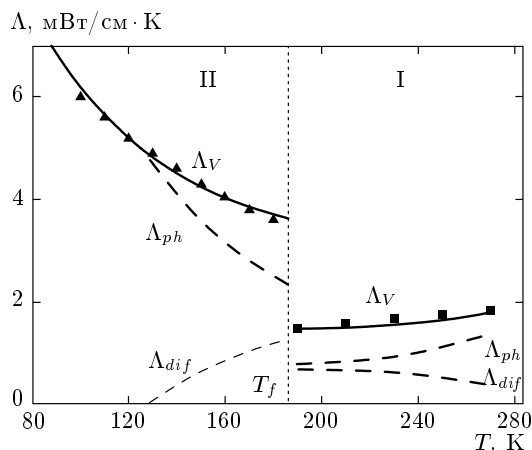


Рис. 4. Подгоночные кривые Λ_V к сглаженным значениям теплопроводности образцов с молярными объемами $V_m = 83.9 \text{ см}^3/\text{моль}$ в низкотемпературной фазе II и $V_m = 95.8 \text{ см}^3/\text{моль}$ в высокотемпературной ориентационно-разупорядоченной фазе I. Штриховыми линиями показаны вклады в теплопроводность низкочастотных фононов Λ_{ph} и диффузных мод Λ_{dif}

свободного пробега всех мод равна $\alpha\lambda/2$. Легко убедиться, что это выражение в точности совпадает с нижним пределом теплопроводности, описываемым выражением (1), если использовать усредненную по поляризациям скорость звука и положить $\alpha = 1$.

Компьютерная подгонка проводилась методом наименьших квадратов к сглаженным значениям изохорной теплопроводности, пересчитанной к молярному объему $V_m = 83.9 \text{ см}^3/\text{моль}$ образца в ориентационно-упорядоченной фазе II и образца с молярным объемом $V_m = 95.8 \text{ см}^3/\text{моль}$ в ориентационно-разупорядоченной фазе I. Усредненные по поляризациям скорости звука, соответствующие этим объемам, равны соответственно 1483 и 1067 м/с [10]. Так как данные по вращательной теплоемкости отсутствуют, предполагалось, что она меняется от $3R$ (потенциальная + кинетическая) до $1.5R$ (только кинетическая, свободное вращение) на протяжении области существования ротационной фазы. Варьровались параметры α и A в фазе II и α , A и B в фазе I (в предположении $C = \sqrt{B}$). Наилучшее согласие с экспериментом было получено при значениях $\alpha = 2.7$, $A = 8.2 \cdot 10^{-17} \text{ с/К}$ в фазе I и $\alpha = 2.0$, $A = 4.5 \cdot 10^{-17} \text{ с/К}$, $B = 6.9$ и $C = 2.6$ в фазе II. Эти величины довольно близки к рассчитанным для других молекулярных кристаллов, например $\alpha = 1.55$, $A = 4.3 \cdot 10^{-16} \text{ с/К}$ в α -СО и $\alpha = 1.45$, $A = 1.0 \cdot 10^{-17} \text{ с/К}$, $B = 7.7$ и $C = 2.8$ в β -СО [28].

Подгоночная кривая к сглаженным значениям теплопроводности, а также рассчитанные вклады в теплопроводность низкочастотных фононов Λ_{ph} и диффузных мод Λ_{dif} показаны на рис. 4. Видно, что вклад диффузных мод начинает проявляться при $T > 120 \text{ К}$. В ориентационно-разупорядоченной фазе непосредственно после фазового перехода вклады фононов и диффузных мод приблизительно равны. При повышении температуры вклад диффузных мод уменьшается, в то время как фононный вклад растет. Такое поведение типично для ориентационно-разупорядоченных фаз молекулярных кристаллов и может быть объяснено ослаблением рассеяния фононов на флуктуациях ближнего ориентационного порядка по мере их затухания [2, 28]. Следует еще раз подчеркнуть, что результаты носят скорее качественный характер и демонстрируют, что предложенная модель способна объяснить особенности поведения теплопроводности как в ориентационно-упорядоченных, так и в ориентационно-разупорядоченных фазах молекулярных кристаллов.

3. ВЫВОДЫ

В настоящей работе теплопроводность твердого циклогексана была исследована при атмосферном давлении в области температур от 80 К и до плавления, а также на изохорах в ориентационно-разупорядоченной фазе I. В низкотемпературной фазе II теплопроводность, измеренная при атмосферном давлении, меняется по зависимости $\Lambda_P \propto T^{-1.15}$, а изохорная — как $\Lambda_V \propto T^{-0.8}$. В фазе I теплопроводность, измеренная при атмосферном давлении, уменьшается с ростом температуры как $\Lambda_P \propto T^{-0.31}$ и растет на изохорах. Такое поведение довольно типично для молекулярных кристаллов и определяется несколькими конкурирующими факторами. В случае рассеяния с участием трех квазичастиц (или трехчастичного рассеяния) должен выполняться закон $\Lambda \propto 1/T$ [21]. (Четырехфононные процессы не играют существенной роли в рассеянии тепла вплоть до соответствующих температур плавления [29].) В низкотемпературной ориентационно-упорядоченной фазе II изохорная теплопроводность меняется по более слабой зависимости вследствие приближения ее к своему нижнему пределу.

Температурная зависимость теплопроводности, измеренная при атмосферном давлении, определяется дополнительно резким смягчением колебатель-

ных мод вследствие теплового расширения образца. Последнее также имеет место в высокотемпературной ориентационно-разупорядоченной фазе I. Рост изохорной теплопроводности при повышении температуры в фазе I может быть объяснен ослаблением фонон-вращательной компоненты теплового рассеяния. В ориентационно-упорядоченных фазах молекулярных кристаллов полное тепловое сопротивление равно сумме фонон-фононной и фонон-вращательной частей: $W_{tot} = W_{ph-ph} + W_{ph-rot}$. Фонон-фононная часть полного теплового сопротивления всегда увеличивается с ростом температуры. Фонон-вращательная часть сравнима по абсолютной величине с фонон-фононной в упорядоченных фазах и стремится к нулю при переходе к свободному вращению молекул. Величина W_{tot} уменьшается, если W_{ph-rot} уменьшается быстрее, чем растет W_{ph-ph} . Показано, что экспериментальные результаты могут быть качественно описаны в рамках дебаевской модели теплопроводности с использованием соответствующих времен релаксации [20, 21] в предположении, что длина свободного пробега фонона не может стать меньше половины длины волны.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Константинов, В. Г. Манжелий, С. А. Смирнов, УФЖ **37**, 757 (1992).
2. O. I. Pursky, N. N. Zholonko, and V. A. Konstantinov, ФНТ **29**, 1021 (2003).
3. Б. М. Могилевский, В. Г. Сурин, А. Ф. Чудновский, Инженерно-физ. ж. **19**, 705 (1970).
4. P. Andersson, J. Phys. Chem. Sol. **39**, 65 (1978).
5. J. G. Aston, G. J. Szasz, and H. L. Fink, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1135 (1943).
6. R. A. Ruehrwein and H. M. Huffman, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1620 (1943).
7. J. R. Green and D. R. Wheelles, Molec. Cryst. Liq. Cryst. **6**, 13 (1969).
8. R. Kahn, R. Fourme, D. Andre, and M. Renaud, Acta Cryst. B **29**, 131 (1973).
9. K. D. Wisotzki and A. Wurfinger, J. Phys. Chem. Sol. **43**, 13 (1982).
10. J. R. Green and C. E. Scheie, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 383 (1967).
11. D. C. Champeney and D. F. Sedgwick, J. Phys. C **4**, 2220 (1971).
12. E. R. Andrew and R. G. Eades, Proc. Roy. Soc. London A **216**, 398 (1953).
13. F. J. Bartoli and T. A. Litovitz, J. Chem. Phys. **56**, 404 (1972).
14. L. A. De Graaf, Physica **40**, 497 (1969).
15. Г. Н. Жижин, Ю. Н. Красюков, Э. И. Мухтаров, В. Н. Роговой, Письма в ЖЭТФ **28**, 465 (1978).
16. В. А. Константинов, С. А. Смирнов, В. П. Ревякин, ПТЭ **42**, 145 (1999).
17. D. G. Cahil, S. K. Watson, and R. O. Pohl, Phys. Rev. B **46**, 6131 (1992).
18. *Physics of Cryocrystals*, ed. by V. G. Manzhelii, M. A. Strzhemechny, Yu. A. Freiman, A. I. Erenburg, and V. A. Slusarev, AIP, New York (1996).
19. R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Clarendon Press, Oxford (1976).
20. В. Г. Манжелий, В. Б. Кокшенев, Л. А. Колоскова, И. Н. Крупский, ФНТ **1**, 1302 (1975).
21. I. N. Krupskii, L. A. Koloskova, and V. G. Manzhelii, J. Low Temp. Phys. **14**, 403 (1974).
22. K. Kawasaki, Progr. Theor. Phys. **29**, 801 (1963).
23. H. Yasuda, J. Low Temp. Phys. **31**, 223 (1978).
24. A. Auerbach and P. B. Allen, Phys. Rev. B **29**, 2884 (1984); P. B. Allen and J. L. Feldman, Phys. Rev. B **48**, 12581 (1993).
25. J. L. Feldman, M. D. Kluge, and P. B. Allen, Phys. Rev. B **48**, 12589 (1993).
26. P. Sheng, M. Zhou, and Z. Q. Zhang, Phys. Rev. Lett. **72**, 234 (1994).
27. M. C. Roufosse and P. G. Klemens, J. Geophys. Res. **79**, 703 (1974).
28. V. A. Konstantinov, V. G. Manzhelii, V. P. Revyakin, V. V. Sagan, and O. I. Pursky, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 9901 (2006).
29. D. J. Ecsedey and P. G. Klemens, Phys. Rev. B **15**, 5957 (1977).