

УДК : 536.48

PACS number(s): 66.70.+f, 63.20.Ls

ІЗОХОРНА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ ФРЕОНІВ ЕТАНОВОГО РЯДУ: C_2F_6

В. Константинов, В. Ревякін, В. Саган

*Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна
НАН України, пр. Леніна, 47, 61103 Харків, Україна
e-mail: konstantinov@ilt.kharkov.ua*

Досліджено ізохорну теплопровідність твердого фреону – 116 (C_2F_6) для зразків різної щільності в температурному інтервалі від 90K і до початку плавлення. Ізохорна теплопровідність у β -фазі C_2F_6 постійна безпосередньо після $\alpha \rightarrow \beta$ переходу, і надалі слабо зростає зі збільшенням температури аж до початку плавлення. Таку поведінку приписують послабленню трансляційно-орієнтаційної взаємодії під час розгальмовування обертального руху молекул C_2F_6 навколо осі С-С. Порівнюють теплопровідність Ф-116 із теплопровідністю інших фреонів етанового ряду.

Ключові слова: теплопровідність, гексафторетан, трансляційно-орієнтаційна взаємодія, фреони.

Теплові й механічні властивості простих молекулярних кристалів значною мірою визначаються характером обертального руху молекул. З підвищенням температури воно може проходити такі етапи: зростання амплітуди лібрацій – виникнення стрибкоподібних переорієнтацій молекул – збільшення частоти реорієнтацій – загальмоване обертання молекул і, врешті решт, – близьке до вільного обертання молекул.

Дослідження ізохорної та ізобарної теплопровідностей простих молекулярних кристалів [1–3] дали змогу визначити загальні закономірності перенесення тепла, пов'язані з наявністю обертальних ступенів свободи молекул, за температурах порядку і вище дебаєвських ($T \geq \Theta_D$). Сильна трансляційно-орієнтаційна взаємодія зумовлює значний внесок молекулярних лібрацій у тепловий опір $W=1/\Lambda$ кристала. Своєю чергою це спричинює значні відхилення ізохорної теплопровідності від залежності $\Lambda \propto 1/T$ унаслідок наближення її до своєї нижньої межі Λ_{\min} [4]. Під час переходу до слабкозагальмованого обертання лібраційна складового повного теплового опору різко зменшується, так, що ізохорна теплопровідність, як правило, зростає з підвищенням температури [3].

Більш специфічним прикладом орієнтаційно-розупорядкованої фази є обертання молекул навколо обраної осі або обертання фрагментів молекул. Вплив такого роду руху на теплопровідність порівняно мало вивчений. У дійсній статті як об'єкт дослідження було обрано твердий гексафторетан – C_2F_6 .

Калориметричні дослідження свідчать про структурний фазовий перехід при $T_f=103,97$ К і плавлення при $T_m=173,09$ К [5]. У ЯМР дослідженнях простежено різку зміну ширини лінії при $\alpha \rightarrow \beta$ переході [6]. Передбачено, реорієнтація CF_3 груп у низькотемпературній фазі з енергією активації 21,6 кДж/моль, а у високотемпературній фазі – реорієнтація молекули як цілого навколо осі С-С з енергією активації 2 кДж/моль. У діелектричних вимірах [7] також було виявлено різкий стрибок діелектричної проникності при 104 К.

Структуру низькотемпературної фази C_2F_6 визначали за допомогою Рамановського і рентгенівського методів [8]. Запропоновано просторову групу $C2_1/m$ із двома молекулами на осередок. Структуру високотемпературної фази визначено методом нейтронної дифракції. Вона мала ОЦК структуру і зберігалася до 70 К, а в області 70–40 К простежено дві фази [9]. Для високотемпературної фази був характерний високий ступінь молекулярного безладдя. У пізніших дослідженнях нейтронної дифракції C_2F_6 , виконаних в інтервалі температур 70–170 К, було підтверджено наявність фазового перетворення поблизу 103 К, за якого високотемпературна розупорядкована ОЦК фаза перетворюється у низькотемпературну більш упорядковану фазу [10]. Області співіснування двох фаз, як це простежено у попередній нейтронографічній праці [9] не було виявлено. Автори проводять аналогію також із гексахлоретаном – C_2Cl_6 , де рентгенівським методом було показано, що у високотемпературній ОЦК фазі симетрії $Im\bar{3}m$ спостерігається одномірний орієнтаційний порядок з орієнтацією осей молекул уздовж об'ємної діагоналі куба [11]. Зроблено припущення, що схожа орієнтаційна структура реалізується також у високотемпературній фазі C_2F_6 . Дані щодо пружних констант орієнтаційно розупорядкованої фази гексафторетану C_2F_6 були отримані з використанням методу Брилюєнівської спектроскопії [12]. Було з'ясовано, що величини відношень акустичних швидкостей у різних напрямках кристала свідчать про сильну трансляційно-орієнтаційну взаємодію в $\beta\text{-C}_2\text{F}_6$.

Було досліджено теплопровідність твердого C_2F_6 для трьох зразків різної щільності в інтервалі температур від 90 К і до початку плавлення. Чистота досліджуваного газу була не менше 99,9%. Виміри проводили на установці коаксіальної геометрії стаціонарним методом [13]. Тиск вирощування варіювався від 110 до 40 МПа при градієнті температури вздовж вимірювального осередку порядку 1,5 К/см. Після закінчення вирощування капіляр напуску блокували шляхом заморожування його рідким азотом, і зразки відпалювали 1–2 год за передплавильних температур для зняття градієнтів щільності. Після вимірів зразки випаровувалися в тонкостінну судину, і їхня маса вимірювалася через зважування. Молярні об'єми зразків визначали за відомим об'ємом вимірювального осередку й масою зразка. Сумарна систематична похибка вимірів домінувала і не перевищувала 4% для теплопровідності і 0,2% для об'єму.

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) подано в таблиці.

Таблиця

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

| N зразка | V_m см ³ /моль | T_0 К | T_m К |
|----------|-----------------------------|---------|---------|
| 1 | 70,0 | 114 | 199 |
| 2 | 71,4 | 132 | 193 |
| 3 | 73,4 | 156 | 178 |

Експериментальні результати показано на рис. 1 різними символами. Згладжені значення теплопровідності передано суцільними лініями, а стрілками – температури (T_0) початку виконання в експерименті умови $V=\text{const}$ і температури початку плавлення зразків (T_m).

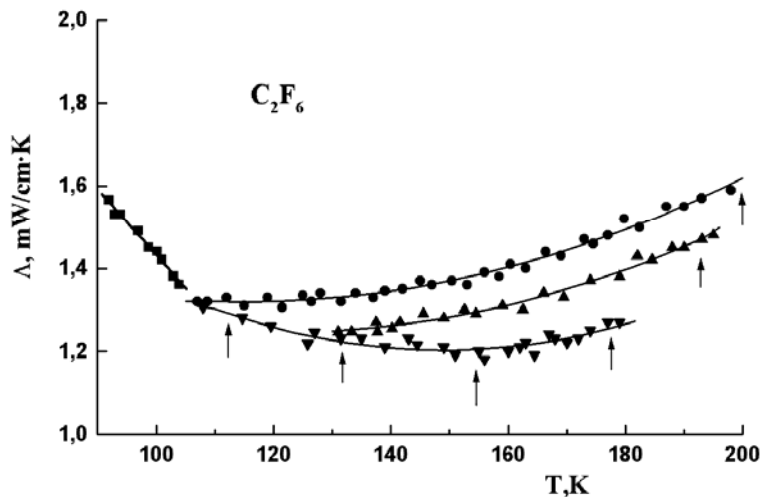


Рис. 1. Теплопровідність трьох зразків твердого гексафторетану різної щільності (див. табл.). Суцільною лінією показані згладжені значення теплопровідності. Стрілки вказують на початок виконання в експерименті умови $V=\text{const}$ і початок плавлення зразків

Найщільніший зразок, вирощений під тиском 110 МПа, досягав умови ізохоричності при 114 К; нижче цієї температури теплопровідність відповідає ізобарному випадкові ($P=0$). Простежено невеликий стрибок ізобарної теплопровідності за температурою 104 К, що відповідає $\alpha \rightarrow \beta$ переходу в C_2F_6 . У низькотемпературній α -фазі ізобарна теплопровідність зменшується у разі збільшення температури, що характерно для орієнтаційно упорядкованих фаз. Ізохорна теплопровідність у β -фазі постійна безпосередньо після $\alpha \rightarrow \beta$ переходу,

і слабо зростає зі збільшенням температури аж до початку плавлення. Коефіцієнт Бриджмена $g = -(\partial \ln \rho / \partial \ln V)_T$, розрахований з експериментальних даних, дорівнює $4,5 \pm 0,5$ при $T=170$ К.

Вважаємо, що відношення поздовжньої швидкості звуку до поперечної (v_l/v_t) у напрямку $\langle 110 \rangle$ є мірою трансляційно-орієнтаційної взаємодії [11]. Це відношення помітно зменшується у β - фазі C_2F_6 з підвищенням температури, що може свідчити про ослаблення трансляційно-орієнтаційної взаємодії. Своєю чергою, це може призводити до значного зменшення розсіювання трансляційних мод, що переносять тепло на колективних обертальних збудженнях, так, що теплопровідність зростає у разі підвищення температури.

Цікаво простежити, як змінюється теплопровідність у певних фреонах етанового ряду, коли характер орієнтаційного руху молекул суттєво змінюється. Експериментальні дані з теплопровідності за постійного тиску є для 1,1,1-трихлоретану [13], 1,1,2-трихлоретану [14] і 1,2-дихлоретану [15]. 1,1,2- трихлоретан не має пластичної фази, і його теплопровідність зменшується аж до плавлення. 1,1,1-трихлоретан (метилхлороформ) є прикладом “глобулярної” молекули. Він має перехід першого роду при 224,8 К з відносною ентропією переходу $\Delta S_f/R=4,01$ і плавиться при 243,1 К зі зміною ентропії $\Delta S_f/R=1,16$. Гувовський і Мак-Колл [16] виявили, що лінії чистого квадрупольного резонансу на ядрах ^{35}Cl згасають і простежуються в метилхлороформі лише до 150 К, що є свідченням появи молекулярних переорієнтацій. Оскільки молекула має “глобулярну” форму, переорієнтації передбачаються багатоосьовими, тобто молекули як цілого. В орієнтаційно-розупорядкованій високотемпературній фазі ізобарна теплопровідність майже постійна, і отже, повинна зростати у разі перерахування до постійної щільності.

1,2-дихлоретан кристалізується у моноклінній ґратці і містить дві молекули в елементарному осередку [17]. Результати рентгенографічних досліджень і дані з ядерного магнітного резонансу [17–18] свідчать про безперервний перехід до 175 К, що пов'язують із переходом до загальмованого обертання навколо осі, яка розміщена на 1ϵ від напрямку Cl-Cl. Відносна зміна ентропії під час фазового переходу становить $\Delta S_f/R=1,95$; плавиться 1,2-дихлоретан при 237,6 К, із відносною зміною ентропії $\Delta S_f/R=4,42$. У низькотемпературній фазі (II) теплопровідність змінюється приблизно пропорційно $T^{1,25}$, а у високотемпературній фазі (I) вона майже постійна, і повинна збільшуватися з температурою в разі перерахування до постійної щільності (ϵ у “пластичних” фазах інших молекулярних кристалів).

Результати дослідження підтверджують висновок про те, що розгальмовування обертального руху молекул навколо вибраної осі, подібно розгальмовуванню обертання молекули як цілого, спричинює ріст ізохорної теплопровідності зі збільшенням температури.

1. *Konstantinov V. A., Manzheli V. G.*, Phonon scattering and heat transfer in simple molecular crystals / in "Die Kunst of Phonons" ed. by T. Paskiewicz, T. Rapsewicz, New York, London: Plenum Press. 1994. P.321–332.
2. *Константинов В. А.* Перенос тепла низкочастотными фононами и "диффузными" модами в молекулярных кристаллах // Физ. низ. температур. 2003. Т.29. №5. С. 567–576.
3. *Purskii O. I., Zholonko N. N., Konstantinov V. A.* Influence of rotational motion of molecules on the thermal conductivity of solid SF₆, CHCl₃, C₆H₆ and CCl₄ // ФНТ. 2003. Т. 29. № 9–10. С. 1021–1026.
4. *Cahill D. G., Watson S. K., Pohl R. O.* Lower limit to thermal conductivity of disordered crystals // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. N 10. P. 6131–6140.
5. *Pace E. L., Aston J. G.* The thermodynamics of hexafluoroethane from calorimetric and spectroscopic data // J. Am. Chem. Soc. 1948. Vol. 70. P. 566–568.
6. *Asunama T., Nakayama H., Eguchi T., Nakamura N.* Molecular motion and plastic phase transition of crystalline C₂F₆ as studied by ¹⁹F NMR // Molec. Cryst. Liq. Cryst. A. 1999. Vol. 326. P. 395–407.
7. *Bohmer R., Loidl A.* Relaxation dynamics in molecular alloys. I. Annealed (C₂F₆)_{1-x}(CClF₃)_x mixtures // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 94. N 3. P. 2143–2148.
8. *Powell B. M., Press W., Dolling G., Sears V. F.* Orientational disorder and phase transition in hexafluoroethane // Molec. Phys. 1984. Vol. 53. N 4. P. 941–949.
9. *Zeng S. X., Simmons R. O., Timms D. N., Evans A. C.* Dynamics and structure of solid hexafluoroethane // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. N 3. P. 1650–1661.
10. *Gerlach P., Hohlwein D., Prandl W., Schulz F. W.* The plastic phase of hexachloroethane, C₂Cl₆: A neutron powder and single-crystal investigation // Acta Cryst. A. 1981. Vol. 37. P. 904–908.
11. *Andrews G. T., Kiefte H., Clouter M. J., Zuk J.* Elastic constants of the orientationally disordered phase of C₂F₆ by Brillouin spectroscopy // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99. N 7. P. 5430–5437.
12. *Константинов В. А., Смирнов С. А., Ревякин В. П.* Установка для исследования изохорной теплопроводности отвердевших газов и жидкостей // Прибор. техн. экспер. 1999. Т. 42. № 1. С. 145–147.
13. *Ross R. G., Andersson P.* Thermal conductivity, heat capacity and phase diagrams of trichloroethanes under pressure. I: 1,1,1-trichloroethane // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1981. Vol. 69. P. 145–156.
14. *Andersson P., Ross R. G.* Thermal conductivity, heat capacity and phase diagrams of trichloroethanes under pressure II: 1,1,2-trichloroethane // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1981. Vol. 69. P. 157–166.
15. *Могилевский Б. М., Сурин В. Г.* Теплопроводность органических соединений с фазовыми переходами в твердом состоянии // Физ. тверд. тела. 1971. Т. 13. № 5. С.1345–1348.
16. *Gutowsky H. S., McCall D. W.* Temperature dependence of the chlorine pure quadrupole resonance frequency in molecular crystals // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32, № 2. P.548–522.
17. *Ragle J. L., Caron A. P.* Molecular motion in solid 1,2-dichloroethane // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40. N 12. P. 3497–3502.
18. *Tokuhiro T.* Effect of hindered rotation on the nuclear quadrupole resonance frequency and the line width in Trans-1,2-dichloroethane // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 41. N 2. P. 338–444.

**ISOTHERMAL THERMAL CONDUCTIVITY OF SOLID FREONS OF ETHANE
SERIES: C₂F₆****V. Konstantinov, V. Revyakin, V. Sagan***Institute for Low Temperature Physics & Engineering of NASU,
47 Lenin avenue, 61103 Kharkov, Ukraine*

Isochoric thermal conductivity of solid freon-116 (C₂F₆) is studied on samples of different density in the temperature interval from 90K to the onset of melting. Isochoric thermal conductivity of β -C₂F₆ is practically constant immediately above $\alpha \rightarrow \beta$ transition and then increases steadily with increasing temperature up to melting. Such behavior is attributed to weakening of translation-rotation coupling whereas the rotation of C₂F₆ molecules about C-C axis becomes less retarded. A comparison has been done with another freons of ethane series.

Key words: thermal conductivity, hexafluoroethane, translation-rotation coupling, freons.

Стаття надійшла до редколегії 18.06.2007

Прийнята до друку 08.07.2008