

## ТЕРМІЧНИЙ ТИСК ТА ІЗОХОРНА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДОГО CO<sub>2</sub>

О. І. Пурський

*Черкаський державний технологічний університет  
бул. Шевченка, 460, Черкаси, 18006, Україна  
(Отримано 24 березня 2004 р.)*

Проаналізовано вплив термічного тиску на ізохорну теплопровідність твердого CO<sub>2</sub>. Отримано температурні залежності термічного тиску й ізохорної теплопровідності для різних молярних об'ємів зразків. Розраховані ізотермічні залежності теплопровідності твердого CO<sub>2</sub> від тиску. Установлено вигляд функціональної залежності ізохорної теплопровідності від термічного тиску. Характер температурної залежності ізохорної теплопровідності твердого CO<sub>2</sub> пояснюється фонон-фононною взаємодією та додатковим впливом термічного тиску.

**Ключові слова:** ізохорна теплопровідність, термічний тиск, фонони, молекулярні кристали, ізобарна теплопровідність.

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

### І. ВСТУП

Відповідно до теорії трифононного розсіяння [1] фононна теплопровідність твердих діелектриків при  $T \geq \Theta_D/4$  ( $\Theta_D$  — температура Дебая) повинна зменшуватися з підвищенням температури за законом  $\lambda = f(1/T)$ . Але вже в перших експериментальних працях з дослідження теплопровідності молекулярних кристалів отримано результати, які неможливо описати в межах класичних теоретичних моделей теплопереносу [1]. Як ізобарна, так і ізохорна теплопровідності молекулярних кристалів мають залежності, що суттєво відрізняються від характерної для цієї температурної ділянки залежності  $\lambda \sim 1/T$ . Відхилення теплопровідності від закону  $1/T$  в ізобарному випадку спричинені, як це показали Клейтон і Батчельдер [2], передусім процесами, пов'язаними з тепловим розширенням дослідних зразків. Причини відхилення ізохорної теплопровідності від залежності  $1/T$  пов'язують з наявністю в молекулярних кристалах додаткових, порівняно з атомарними кристалами, видів теплового руху молекул, здатних впливати на температурну залежність теплопровідності, зокрема орієнтаційного руху молекул у вузлах кристалічної ґратки [3–5].

Якщо сили нецентральної взаємодії відносно незначні, а температури досить високі, то молекули такої речовини мають значну орієнтаційну рухливість. Залежно від конкретної речовини й температури характер орієнтаційного руху молекул може змінюватися від лібрацій і незначних переорієнтацій в орієнтаційно-впорядкованих фазах до практично вільного обертання в орієнтаційно-невпорядкованих фазах. Перехід молекул із зміною температури до неперервного обертання супроводжується збільшенням ізохорної теплопровідності [6,7]. Внесок обертального руху молекул у теплопровідність унаслідок низької групової швидкості лібронів незначний, тоді як розсіяння фононів на обертальних збудженнях кристалічної ґратки може бути того ж порядку, що й розсіяння на фонах. Якщо ж з підвищенням температури зменшення фонон-обертального теплового опору,

внаслідок поступового переходу молекул до сповільненого обертання, буде перевищувати наростання теплового опору, пов'язаного з фонон-фононною взаємодією, загальна теплопровідність може збільшуватися. Але необхідно відзначити, що слабкіша залежність, ніж  $\lambda \sim 1/T$ , спостерігається також у кристалах інертних газів, що характеризуються відсутністю орієнтаційного руху, та деяких молекулярних кристалів, що складаються із сильно асиметричних молекул і орієнтаційна впорядкованість яких зберігається протягом усєї ділянки існування твердої фази [8–10]. Ця обставина вказує, що в цьому випадку причини відхилення ізохорної теплопровідності від класичної залежності  $1/T$  неможливо пояснити тільки впливом фонон-обертальної взаємодії. У праці [11] для опису поведінки ізохорної теплопровідності молекулярних кристалів в орієнтаційно-впорядкованих фазах запропоновано модель, у якій тепло переноситься низькочастотними фонами й “дифузними” модами, що здатні переміщуватися в кристалі. У цій моделі при розрахунках використано декілька узгоджувальних параметрів, значення яких варіювалися відповідно до критерію найліпшого узгодження з експериментом.

Як уже згадувалося, на характер температурної залежності ізобарної теплопровідності впливають процеси, пов'язані з тепловим розширенням дослідних зразків, тому для коректного зіставлення результатів експерименту з теорією використовують ізохорну теплопровідність. Однак при проведенні ізохорного експерименту з підвищенням температури вимірнувальна ампула практично постійного об'єму перешкоджає тепловому розширенню зразка, внаслідок чого в досліджуваних кристалічних структурах відбувається наростання термічного тиску [8,12,13]. Цей чинник може впливати на поведінку теплофізичних властивостей досліджуваних кристалів і, зокрема, теплопровідності. У нашій роботі на прикладі твердого CO<sub>2</sub> проаналізовано вплив термічного тиску на ізохорну теплопровідність. Досі такий аналіз не проводили і вважали, що термічний тиск будь-якого суттєвого впливу на ізохорну теплопровідність не має. Твердий CO<sub>2</sub> має порівняно широкий температурний

інтервал існування у твердій фазі і належить до кристалів, що утворені лінійними молекулами [1]. У результаті структурних досліджень [14] установлено, що твердий CO<sub>2</sub> під тиском власних насичених парів існує тільки в одній кристалічній модифікації і плавиться при температурі  $T_m = 216.5$  К. У цьому інтервалі температур твердий CO<sub>2</sub> має кубічну ГЦК структуру просторової симетрії Pa3 з чотирма орієнтованими вздовж просторової діагоналі куба молекулами на елементарну комірку [15]. Сильна нецентральна взаємодія в кристалічному CO<sub>2</sub>, зумовлена, в основному, квадруполь-квадрупольною взаємодією, дає змогу зберігати орієнтаційну впорядкованість до температури плавлення [16]. Твердий CO<sub>2</sub> має досить високу ентропію плавлення ( $\Delta S = 9.23$  cal/mole · K), оскільки при плавленні руйнація трансляційної й орієнтаційної впорядкованості відбувається одночасно [14]. Високотемпературна характеристична температура Дебая є значно нижчою від температури фазового переходу й дорівнює  $\Theta_D = 128$  К [1].

## II. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На сьогодні проведено експериментальні дослідження ізобарної  $\lambda$  та ізохорної  $\lambda_v$  теплопровідностей твердого CO<sub>2</sub> практично протягом всієї ділянки існування твердої фази [12,13]. Ізобарна та ізохорна теплопровідності кристалічного CO<sub>2</sub> мають температурні залежності ( $\lambda_p \sim T^{-1}$ ,  $\lambda_v \sim T^{-0.8}$ ), що відрізняються від класичної залежності теплопровідності  $\lambda \sim 1/T$  [1]. Результати експериментальних досліджень ізохорної теплопровідності (чорні трикутники) для зразків з молярним об'ємом  $V_{mol} = 25.8$  cm<sup>3</sup>/mole наведено на рис. 1.

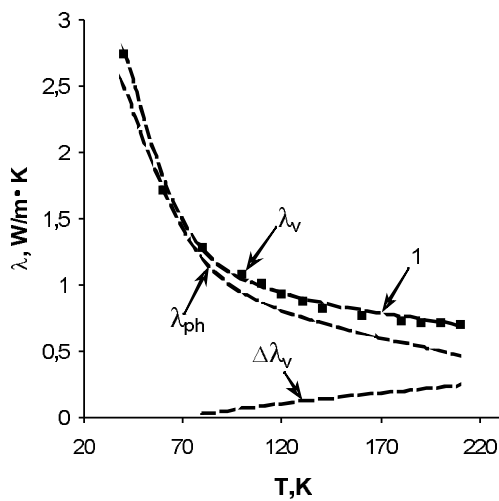


Рис. 1. Температурна залежність ізохорної теплопровідності  $\lambda_v$  [3] та результати розрахунків фоновної теплопровідності  $\lambda_{ph}$  й додаткового внеску термічного тиску в ізохорну теплопровідність  $\Delta\lambda_v$  для зразків твердого CO<sub>2</sub> молярного об'єму  $V_{mol} = 25.85$  cm<sup>3</sup>/mole. Пунктирна лінія 1 — теплопровідність, розрахована за формулою (7).

Температурну залежність термічного тиску  $P(T)$  твердого CO<sub>2</sub> (рис. 2) для ізохорного випадку отримано з використанням формули [10]:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\gamma C_V}{V_{mol}}, \quad (1)$$

де  $\gamma$  — параметр Грюнайзена,  $C_V$  — ізохорна теплоємність,  $V_{mol}$  — молярний об'єм [1]. Як видно з рис. 2, в ізохорному зразку з молярним об'ємом  $V_{mol} = 25.85$  cm<sup>3</sup>/mole термічний тиск зростає з температурою більше ніж на три порядки. Значення молярних об'ємів (рис. 2) залежать від температури вирошування зразків. Результати розрахунків добре узгоджуються з даними прямих досліджень термічного тиску твердого CO<sub>2</sub> [12], які отримали для зразків з молярним об'ємом  $V_{mol} = 27.78$  cm<sup>3</sup>/mole, що наведені на рис. 2 суцільною лінією 1.

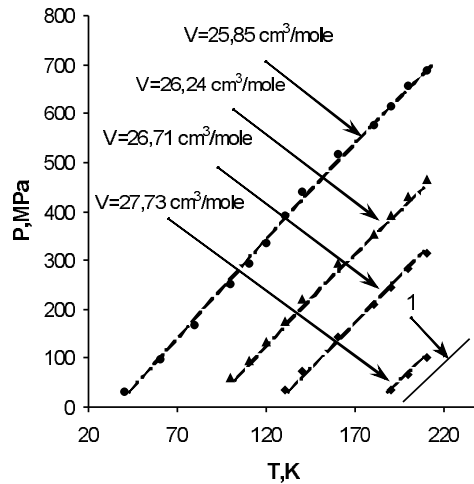


Рис. 2. Температурні залежності термічного тиску для зразків твердого CO<sub>2</sub> різних молярних об'ємів. Лінія 1 — експериментальні дані [12].

Температурні залежності ізохорної теплопровідності  $\lambda_v$  (рис. 3) для зразків різних молярних об'ємів, які далі будуть потрібними для отримання залежності ізотермічної теплопровідності від тиску  $\lambda(P)$ , розраховано за формулою [4]:

$$\lambda_v = \lambda_p \left(\frac{V_{mol}(T)}{V_{m0}}\right)^g, \quad (2)$$

де  $V_{mol}(T)$  — молярний об'єм вільного зразка залежно від температури,  $V_{m0}$  — молярний об'єм зразка, до якого здійснювався перерахунок,  $g = -(\partial \ln \lambda / \partial \ln V)_T$  — коефіцієнт Бріджмена відповідно до даних праці [11] приймався рівним 5.7.

Молекулярні кристали мають великі коефіцієнти теплового розширення, тому з підвищенням температури при ізохорному експерименті в дослідних зразках відбувається наростання термічного тиску [8,10].

Кристалічний зразок сталої густини перебуває під постійно наростаючим тиском з боку вимірювальної ампули, яка має на декілька порядків менший, порівняно з молекулярними кристалами, коефіцієнт теплового розширення. Цей процес аналогічний до процесу рівномірного всебічного стискування з від'ємним знаком, оскільки термічний тиск у цьому випадку виникає внаслідок неможливості теплового розширення дослідного зразка. При такому стискуванні на кожну одиницю поверхні кристала діє однаковий за величиною, направлений завжди по нормалі до поверхні тиск, це якраз і відповідає умовам, що виникають під час проведення ізохорного експерименту.

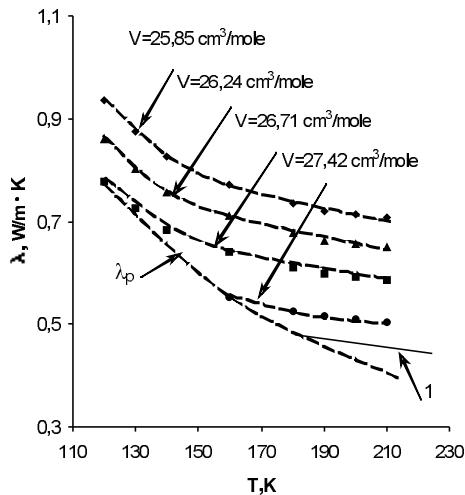


Рис. 3. Температурні криві ізохорної теплопровідності твердого CO<sub>2</sub> залежно від значень молярного об'єму. Лінія 1 — дані прямих досліджень ізохорної теплопровідності [12].

Зроблені за формулою (2) розрахунки показують (рис. 3), що ізохорна теплопровідність при заданих постійних значеннях температури має різні значення, які залежать від молярного об'єму кристала. Цю залежність можна пояснити впливом термічного тиску, який збільшується в дослідних зразках пропорційно до збільшення температурного інтервалу виконання умови ізохорності експерименту, що підтверджується безпосередніми розрахунками (рис. 2) та прямими дослідженнями залежності теплопровідності від тиску, виконаними, наприклад, для твердих C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> та CCl<sub>4</sub> [17,18].

Використовуючи залежності термічного тиску  $P(T)$  (рис. 2) та ізохорної теплопровідності  $\lambda_v$  (рис. 3), отримали ізотермічні залежності теплопровідності твердого CO<sub>2</sub> від тиску  $\lambda_T(P)$ . Результати подано на рис. 4.

Із використанням засобів комп'ютерного моделювання встановлено, що ізотермічна теплопровідність  $\lambda_T$  з підвищенням тиску збільшується відповідно до залежності:

$$\lambda_T = A(T) + B(T)P + C(T)P^2, \quad (3)$$

де  $A, B, C$  — відповідні числові коефіцієнти, значення яких, залежно від температури, подано в табл. 1. Із збільшенням термічного тиску теплопровідність при сталій температурі також збільшується (рис. 4). У табл. 1 наведено зміни значень теплопровідності  $\Delta\lambda_T$ , що визначаються додатковим впливом тиску  $\Delta P$ . Якщо нормувати перший коефіцієнт залежності (3) до температури та молярного об'єму, отримаємо, що значення першого, вже нормованого коефіцієнта  $A^*$ , є практично постійними для різних температур (табл. 1). Коефіцієнт  $A$  в рівнянні (3) є не що інше, як значення ізобарної теплопровідності. Те, що цей коефіцієнт, нормований до температури й молярного об'єму, є сталим, указує на додаткову залежність ізобарної теплопровідності від теплового розширення дослідних зразків, але питання впливу теплового розширення на ізобарну теплопровідність молекулярних кристалів у цій статті не розглядаємо, тому обмежимося лише констатацією цієї залежності.

$T, K$	$A$	$B, 10^{-3}$	$C, 10^{-6}$	$A^*, 10^6$	$\Delta\lambda_T, W/m \cdot K$	$\Delta P, MPa$
80	1.15	1.7	-6	2.433	0.11	167.5
100	0.93	1.1	-2	2.435	0.14	250.1
140	0.64	0.7	-6	2.432	0.18	440.2
200	0.43	0.6	-3	2.436	0.26	655.3

Таблиця 1. Значення теплопровідності  $\Delta\lambda_T$ , тиску  $\Delta P$ , коефіцієнта  $A^*$  та коефіцієнтів  $A, B, C$  ізотермічної залежності  $\lambda_T = A(T) + B(T)P + C(T)P^2$  при заданих сталих температурах.

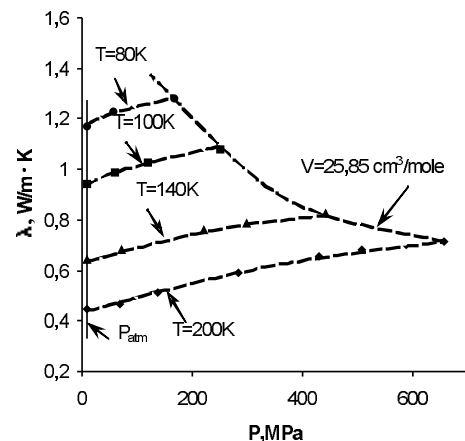


Рис. 4. Ізотермічні залежності теплопровідності  $\lambda_T(P)$  твердого CO<sub>2</sub> від тиску.  $P_{atm}$  — значення теплопровідності, що відповідають атмосферному тиску.

Уважаючи, що в діелектричних кристалах тепло переносять, в основному, фонони, при температурах, близьких і вищих від температури Дебая ( $T \geq \Theta_D$ ), для визначення фононної теплопровідності використовуємо таку залежність [19]:

$$\lambda_{ph} = K \frac{ma\Theta_D^3}{\gamma^2 T}, \quad (4)$$

$$\Delta\lambda_v(P) = A_1 P^n, \quad (6)$$

де  $m$  — молекулярна маса,  $a^3$  — об'єм одного атома (молекули),  $K$  — структурний коефіцієнт. Розрахунки, виконані в межах залежності (4), дають класичний закон теплопровідності  $\lambda_{ph} \sim T^{-1}$  (рис. 1). У формулі (4) не враховано залежності ізохорної теплопровідності від термічного тиску  $\lambda_v(P)$ . Беручи до уваги термічний тиск, ізохорну теплопровідність можна записати як суму фононної теплопровідності та додаткової складової, що визначається впливом термічного тиску:

$$\lambda_v = \lambda_{ph} + \Delta\lambda_v, \quad (5)$$

де  $\lambda_{ph}$  — фононна теплопровідність,  $\Delta\lambda_v$  — визначає додатковий внесок термічного тиску в ізохорну теплопровідність.

Залежності  $\Delta\lambda_v(T)$  в цьому випадку визначали як різницю між ізохорною та фононною теплопровідностями. Значення ізохорної теплопровідності брали з експерименту [12], фононну теплопровідність розраховували за формулою (4).

На рис. 1 показано результати розрахунків фононної теплопровідності  $\lambda_{ph}$  і додаткового внеску термічного тиску  $\Delta\lambda_v$  для зразків твердого  $\text{CO}_2$  молярного об'єму  $V_{mol} = 25.85 \text{ cm}^3/\text{mole}$ . Як видно (рис. 1), з підвищенням температури додаткова теплопровідність, спричинена термічним тиском, збільшується й набуває значень, що перевищують похибку експерименту (5%) при температурах, близьких до 80 К. Тобто можна сказати, що ця температура визначає порогове значення термічного тиску, починаючи з якого можна говорити про істотний вплив термічного тиску на ізохорну теплопровідність. Для зразків твердого  $\text{CO}_2$  з молярним об'ємом  $V_{mol} = 25.85 \text{ cm}^3/\text{mole}$  таке порогове значення дорівнює  $P_{thr} = 167 \text{ MPa}$  (див. рис. 2). Розраховані значення  $\Delta\lambda_v(T)$  також дали змогу оцінити порогові значення термічного тиску для зразків різних молярних об'ємів (табл. 2).

$V_{mol}, \text{ cm}^3/\text{mole}$	$A_1$	$n$	$P_{thr}, \text{ MPa}$
25.85	3.4E-07	2.05	167.5
26.05	9.0E-06	1.61	142.6
26.24	3.8E-05	1.41	138.2
26.71	1.4E-04	1.23	136.4

Таблиця 2. Коефіцієнт  $A_1$ , показник  $n$  та порогові значення термічного тиску  $P_{thr}$  залежно від молярного об'єму.

Із використанням значень  $\Delta\lambda_v(T)$  та  $P(T)$  (рис. 2) отримано залежності  $\Delta\lambda_v(P)$  (рис. 5), що дозволило встановити вигляд функціональної залежності  $\Delta\lambda_v$  від термічного тиску:

Відповідні значення коефіцієнта  $A_1$  та показника степеня  $n$  залежно від молярного об'єму наведені в табл. 2. Після встановлення залежності  $\Delta\lambda_v(P)$  формула (5) набирає такого вигляду:

$$\lambda_v = K \frac{ma\Theta_D^3}{\gamma^2 T} + A_1 P^n. \quad (7)$$

Отримана в результаті розрахунків за формулою (7) крива, що зображена на рис. 1 пунктирною лінією 1, добре описує поведінку ізохорної теплопровідності твердого  $\text{CO}_2$ . Значення показника  $n$  залежать від молярного об'єму зразків і визначають нахил кривої. Установлення загальніших закономірностей поведінки ізохорної теплопровідності при температурах, близьких і вищих від температури Дебая, вимагає додаткових досліджень впливу термічного тиску на ізохорну теплопровідність інших молекулярних кристалів.

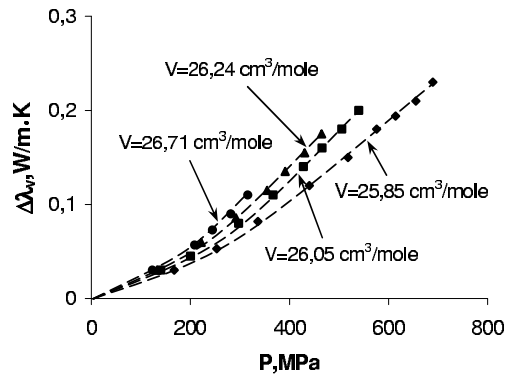


Рис. 5. Результати розрахунків залежності  $\Delta\lambda_v$  твердого  $\text{CO}_2$  від термічного тиску та молярного об'єму.

### III. ВИСНОВКИ

У нашій статті на прикладі твердого  $\text{CO}_2$  показано, що температурну залежність ізохорної теплопровідності можна описати моделлю, у якій теплопровідності визначається фонон-фононною взаємодією й додатковим внеском термічного тиску. Отримані залежності  $\lambda(P)$ ,  $\Delta\lambda_v(T)$  та  $P(T)$  дали змогу визначити порогові значення термічного тиску, починаючи з якого можна говорити про істотний вплив термічного тиску на ізохорну теплопровідність твердого  $\text{CO}_2$  ( $P_{thr} \approx 150 \text{ MPa}$ ) і встановити вигляд функціональної залежності ізохорної теплопровідності з урахуванням впливу термічного тиску. Необхідно зазначити, що цю модель можна застосовувати для розрахунку значень ізохорної теплопровідності тільки в орієнтаційно-впорядкованих фазах молекулярних

кристалів, оскільки в орієнтаційно-неупорядкованих фазах молекулярних кристалів теплопровідність також суттєво залежить від характеру орієнтаційного руху молекул. Також викликає додаткову зацікавленість питання про вплив на ізохорну теплопровідність

фазових перетворень, адже при ізохорних дослідженнях, як відомо [20], унаслідок термічного тиску відбувається зміщення температур фазових переходів  $T_m$  в бік вищих температур. Як наслідок це може вплинути на трансляційну теплопровідність.

- 
- [1] V. G. Manzhelii, A. I. Prokhvatilov, V. G. Gavrilko, A. P. Isakina, *Handbook for structure and thermodynamic properties of cryocrystal* (Begell House Inc. NY, Wallingford, 1999).
- [2] F. Clayton, D. Batchelder, *J. Phys. Chem.* **6**, 1213 (1973).
- [3] О. І. Пурський, *Укр. фіз. журн.* **45**, 1076 (2000).
- [4] В. А. Константинов, В. Г. Манжелей, С. А. Смирнов, *Физ. низк. темп.* **17**, 883 (1991).
- [5] О. І. Pursky, N. N. Zholonko, V. A. Konstantinov, *Физ. низк. темп.* **29**, 1021 (2003).
- [6] О. І. Pursky, N. N. Zholonko, V. A. Konstantinov, *Low Temp. Phys.* **26**, 278 (2000).
- [7] О. І. Пурський, М. М. Жолонко, В. А. Константинов, *Укр. фіз. журн.* **46**, 740 (2001).
- [8] В. А. Константинов, В. Г. Манжелей, М. Л. Стржемечный, С. А. Смирнов, *Физ. низк. темп.* **14**, 90 (1988).
- [9] О. І. Пурський, М. М. Жолонко, В. В. Цибулін, *Укр. фіз. журн.* **46**, 337 (2001).
- [10] В. А. Константинов, В. Г. Манжелей, В. П. Ревакин, С. А. Смирнов, *Физ. низк. темп.* **21**, 102 (1995).
- [11] В. А. Константинов, *Физ. низк. темп.* **29**, 567 (2003).
- [12] В. А. Константинов, В. Г. Манжелей, С. А. Смирнов, А. М. Толкачев, *Физ. низк. темп.* **14**, 189 (1988).
- [13] В. Г. Манжелей, В. Б. Кокшенев, Л. А. Колоскова, И. Н. Крупский, *Физ. низк. темп.* **1**, 993 (1971).
- [14] В. П. Глушко, *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* (Наука, Москва, 1978).
- [15] И. Н. Крупский, А. И. Прохвятилов, Ф. И. Эринбург, *Физ. низк. темп.* **1**, 359 (1975).
- [16] V. A. Slusarev, I. A. Freiman, I. N. Krupskii, I. A. Burakhovich, *Phys. Status Solidi (b)* **54**, 745 (1972).
- [17] R. Ross, P. Andersson, *Mol. Phys.* **36**, 39 (1978).
- [18] R. Ross, P. Andersson, G. Backstrom, *Mol. Phys.* **38**, 377 (1979).
- [19] Р. Берман, *Теплопроводность твердых тел* (Мир, Москва, 1979).
- [20] V. G. Manzhelii, Yu. Freiman, *Physics of cryocrystals* (AIP Press, Woodbury, New York, 1997).

## THERMAL PRESSURE AND ISOCHORIC THERMAL CONDUCTIVITY OF SOLID CO<sub>2</sub>

O. I. Pursky

*Technological State University of Cherkassy  
460 Shevchenko Blvd., Cherkassy, UA-18006, Ukraine*

The analysis of the correlation between the thermal pressure and the isochoric thermal conductivity of solid CO<sub>2</sub> has been carried out. The temperature dependences of the thermal pressure and the isochoric thermal conductivity for samples with various molar volumes have been obtained. The isothermal pressure dependences of the thermal conductivity of solid CO<sub>2</sub> have been calculated. The form of the temperature dependence of the isochoric thermal conductivity taking the thermal pressure into account has been revealed. Behaviour of the isochoric thermal conductivity is explained by phonon-phonon interaction and additional influence of the thermal pressure.