

## Изохорная теплопроводность кристаллического 2-пропанола

В.А. Константинов, В.В. Саган, А.В. Карачевцева

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: konstantinov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 2 февраля 2018 г., опубликована онлайн 27 июня 2018 г.

Исследована изохорная теплопроводность кристаллического 2-пропанола  $C_3H_7OH$  на образцах разной плотности в температурном интервале от 140 К и до начала плавления. Обнаружено, что тепловое расширение значительно влияет на температурную зависимость теплопроводности в исследованных одноатомных спиртах при предплавильных температурах. Изохорная теплопроводность всех образцов уменьшалась с ростом температуры слабее, чем при давлении насыщенного пара, и сильно отклонялась от зависимости  $\kappa \propto 1/T$ . Экспериментальные результаты описываются в рамках модели, предполагающей перенос тепла пропанами и диффузонами; обсуждается ее принципиальное отличие от простой дебаевской модели, не учитывающей дисперсию и реальную плотность состояний фононов. Рассчитаны вклады пропанов и диффузона в теплопроводность 1-, 2-пропанола, а также выполнено сравнение теплопроводности изомеров. Обнаружено, что диффузонный вклад значительно превышает пропановый, причем в 2-пропаноле оба вклада заметно меньше, чем в 1-пропаноле. Показано, что коэффициенты  $A_i$ , ответственные за пропановый вклад, существенно зависят от плотности, в то время как коэффициенты  $B_i$ , описывающие диффузонный вклад, практически постоянны.

Досліджено ізохорну теплопровідність кристалічного 2-пропанолу  $C_3H_7OH$  на зразках різної густини в температурному інтервалі від 140 К і до початку плавлення. Знайдено, що теплове розширення помітно впливає на температурну залежність теплопровідності в досліджених одноатомних спиртах при передплавильних температурах. Ізохорна теплопровідність всіх зразків зменшується зі зростанням температури слабкіше, ніж при тиску насиченої пари, та сильно відхиляється від залежності  $\kappa \propto 1/T$ . Експериментальні результати описуються в рамках моделі, що передбачає перенесення тепла пропанами і диффузонами; обговорюється її принципова відмінність від простої дебаєвської моделі, котра не враховує дисперсію та реальну щільність станів фононів. Розраховано вклади пропанів і диффузонів в теплопровідність 1-, 2-пропанолу та виконано порівняння теплопровідності ізомерів. Виявлено, що диффузонний внесок значно перевищує фононний, причому у 2-пропанолі обидва вклади помітно менші, ніж в 1-пропанолі. Показано, що коефіцієнти  $A_i$ , відповідальні за пропановий внесок, істотно залежать від густини, в той час як коефіцієнти  $B_i$ , що описують диффузонний внесок, практично постійні.

PACS: 66.70.-f Неэлектронная теплопроводность и распространение тепловых импульсов в твердых телах, тепловые волны.

Ключевые слова: теплопроводность, кристаллический пропанол, пропаны, диффузоны.

### Введение

Спирты интересны как объекты, в которых можно относительно просто получать различные твердотельные состояния как со структурным, так и с ориентационным беспорядком [1,2]. Теплопроводность ряда спиртов в аморфном и кристаллическом состояниях была

исследована в широком интервале температур при давлении насыщенного пара [3–6]. В то же время для корректного сопоставления с теорией при температурах порядка и выше дебаевских ( $T \geq \Theta_D$ ), где коэффициенты теплового расширения велики, предпочтительнее использовать изохорные данные. Такие исследования дают также дополнительные сведения о зависимости

теплопроводности от плотности. Изохорная теплопроводность кристаллов с водородными связями, в частности простых одноатомных спиртов, практически не изучалась, за исключением 1-пропанола [7]. В представленной работе исследована изохорная теплопроводность кристаллического 2-пропанола ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ). Измерения изохорной теплопроводности спиртов в аморфном состоянии в этой температурной области трудно реализуемы из-за интенсивных процессов рекристаллизации.

При охлаждении ниже температуры плавления  $T_m = 185 \text{ K}$  2-пропанол спонтанно переходит в стеклообразное состояние, которое сохраняется вплоть до самых низких температур. При последующем отогреве и продолжительном отжиге выше  $130 \text{ K}$  2-пропанол трансформируется в ориентационно упорядоченный кристалл [1,2]. Большое изменение энтропии при плавлении  $\Delta S_f/R = 3,51$  ( $R$  — газовая постоянная) указывает на высокую степень упорядочения в кристаллическом 2-пропаноле. Температура Дебая  $\Theta_D$  2-пропанола равна  $140 \text{ K}$  [5]. Кристаллический 2-пропанол имеет триклинную решетку пространственной группы  $P\bar{1}$  с четырьмя молекулами в элементарной ячейке [1,2,6]. Теплопроводность при давлении насыщенного пара была измерена для 2-пропанола в температурном интервале от  $2 \text{ K}$  и до температуры плавления как аморфной, так и кристаллической фазы [3,4].

В настоящем исследовании ставилась задача измерить изохорную теплопроводность кристаллического 2-пропанола на образцах разной плотности с целью исключить влияние теплового расширения и получить дополнительные сведения о зависимости теплопроводности от плотности. Предполагалось также сравнить ее с теплопроводностью изомера 1-пропанола и подобрать соответствующую модель для ее описания.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования проводились методом стационарного потока тепла в ячейке коаксиальной геометрии [8]. Образцы выращивались при различных давлениях от  $40$  до  $110 \text{ МПа}$ , при этом температурный градиент вдоль ячейки составлял порядка  $1,5 \text{ K/см}$ . По окончании выращивания образцов (температура ячейки составляла  $90\text{--}100 \text{ K}$ ) капилляр напуска блокировался путем замораживания жидким азотом, и образцы отжигались при температуре около  $170 \text{ K}$  в течение  $10\text{--}12$  часов. В процессе отжига периодически измеряли теплопроводность образца; в начале отжига она заметно возрастала, а затем практически не менялась после  $5\text{--}6$  часов отжига, что, наиболее вероятно, указывает на завершение процесса кристаллизации. Поскольку при кристаллизации образца его плотность могла меняться, капилляр напуска разблокировался и добавлялась очередная порция. Эта процедура повторялась несколько раз до тех пор, пока после разблокировки капилляра давление в

нем не менялось. После проведения измерений образцы переконденсировались в тонкостенный сосуд, и массы образцов определялись взвешиванием. Молярные объемы образцов рассчитывали по известному объему измерительной ячейки и массе образцов. Чистота 2-пропанола (Sigma-Aldrich) была не ниже  $99,9\%$ . Систематическая ошибка измерений составляла  $\pm 4\%$ .

Изохорная теплопроводность кристаллического 2-пропанола была исследована на нескольких образцах разной плотности в температурном интервале от  $140 \text{ K}$  и до начала плавления. На рис. 1 сплошными линиями показаны сглаженные значения изохорной теплопроводности, а штриховой линией — теплопроводность, соответствующая давлению насыщенного пара. Стрелками обозначены температуры  $T^*$  начала выполнения условия изохоричности ( $V = \text{const}$ ). Ниже  $T^*$  данные соответствуют изобарной теплопроводности. При повышении плотности образцов начало их плавления сдвигается в сторону более высоких температур. Значения теплопроводности 2-пропанола, полученные при одних и тех же условиях эксперимента ( $P, T$ ), совпадают в пределах суммарной систематической ошибки с данными работы [6].

Изохорная теплопроводность всех образцов уменьшается с ростом температуры слабее, чем при давлении насыщенного пара, и сильно отклоняется от зависимости  $\kappa \propto 1/T$ . Молярные объемы  $V_m$  образцов, температуры  $T^*$  и ориентировочные температуры начала плавления образцов приведены в табл. 1. Коэффици-

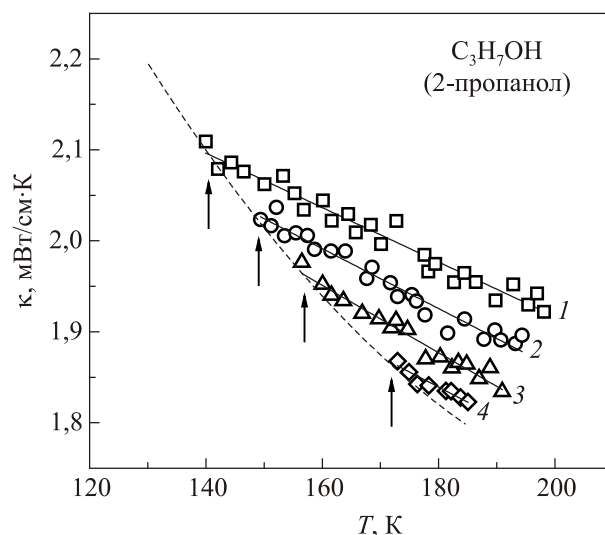


Рис. 1. Изохорная теплопроводность четырех образцов кристаллического 2-пропанола разной плотности: (□) — №1 ( $V_m = 64,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ ), (○) — №2 ( $V_m = 65,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ ), (Δ) — №3 ( $V_m = 65,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ ), (◇) — №4 ( $V_m = 66,1 \text{ см}^3/\text{моль}$ ), см. табл. 1. Штриховой линией показана теплопроводность при давлении насыщенного пара. Сплошными линиями показаны сглаженные значения изохорной теплопроводности. Стрелки указывают на начало выполнения в эксперименте условия  $V = \text{const}$ .

Таблица 1. Молярные объемы  $V_m$  образцов, температуры  $T^*$  начала выполнения в эксперименте условия  $V = \text{const}$  и температуры  $T_m$  начала плавления образцов

Номер образца	$V_m$ , см <sup>3</sup> /моль	$T^*$ , К	$T_m$ , К
1	64,8	142	208
2	65,3	152	201
3	65,8	158	196
4	66,1	177	188

циент Бриджмена  $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$ , рассчитанный по нашим экспериментальным данным, равен  $6,0 \pm 0,5$  при 180 К, что близко к значению  $5,2 \pm 0,5$  при 145 К для 1-пропанола [1].

В работах [7,9,10] более слабую, чем  $\kappa \propto 1/T$ , температурную зависимость изохорной теплопроводности ряда молекулярных кристаллов в ориентационно упорядоченных фазах мы описывали в рамках простой дебаевской модели суммой вкладов фоновых и «диффузных» мод:  $\kappa = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_{\text{dif}}$ . Впервые такой подход был предложен Роуфоссом и Клеменсом [11]. В последнее время с развитием новых представлений о механизмах переноса тепла в сильно разупорядоченных системах, в первую очередь, аморфных телах и стеклах, изменился взгляд на роль оптических мод и ангармонизма в процессах переноса тепла.

Приведем основные положения используемой ранее дебаевской модели теплопроводности с целью показать ее ограничения и продемонстрировать, насколько отличаются расчетные вклады фоновых и «диффузных» мод в разных моделях. Известно, что в высокотемпературном пределе  $T \geq \Theta_D$  теплопроводность диэлектриков определяется выражением [11,12]

$$\kappa = \frac{k_B}{2\pi^2 v^2} \int_0^{\omega_D} l(\omega) \omega^2 d\omega, \quad (1)$$

где  $\omega_D = (6\pi^2)^{1/3} v/a$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $a$  — параметр решетки,  $v$  — скорость звука,  $l$  — длина свободного пробега:  $l(\omega) = v/K\omega^2 T$ , коэффициент  $K$  равен  $18\pi^3 k_B \gamma^2 / \sqrt{2ma^2 \omega_D^3}$  [12],  $\gamma$  — параметр Грюнайзена:  $\gamma = -(\partial \ln \omega_D / \partial \ln V)_T$ ,  $m$  — масса атома или молекулы. Длина свободного пробега фононов (в первую очередь высокочастотных, поскольку  $l(\omega) \propto \omega^{-2}$ ) уменьшается при повышении температуры, но не может стать меньше половины длины волны фонона  $\lambda/2$ , или постоянной решетки  $a$  [11,13]. С учетом этого интеграл теплопроводности (1) разбивается на две части, описывающие вклады в перенос тепла от низкочастотных подвижных фононов и высокочастотных «локализованных» мод. В высокотемпературном ( $T \geq \Theta_D$ ) пределе эти вклады составляют

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{k_B \omega_0}{2\pi^2 v K T}, \quad (2)$$

$$\kappa_{\text{dif}} = \frac{k_B}{4\pi v} (\omega_D^2 - \omega_0^2), \quad (3)$$

где частота  $\omega_0$ , при которой длина свободного пробега акустических фононов становится равной половине длины волны, равна  $1/\pi K T$ . Легко показать, что в этом случае теплопроводность описывается выражением

$$\kappa(T) = A_1 / T^2 + B_1, \quad (4)$$

где вклады фононов и диффузных мод равны соответственно  $\kappa_{\text{ph}} = 2A_1/T^2$ ,  $\kappa_{\text{dif}} = B_1 - A_1/T^2$ . Температура  $T_0$ , при которой  $\omega_0 = \omega_D$ , находится из условия  $\kappa_{\text{dif}} = 0$ , откуда  $T_0 = \sqrt{A_1/B_1}$ . Коэффициенты  $A_1$  и  $B_1$  находятся из графика теплопроводности в координатах  $(\kappa T^2)$  от  $T^2$ . Коэффициенты Бриджмена  $g_A = -(\partial \ln A / \partial \ln V)_T$  и  $g_B = -(\partial \ln B / \partial \ln V)_T$ , определяющие объемную зависимость вкладов фононов и диффузных мод, равны соответственно  $g_A = 5\gamma + 4q - 1$  и  $g_B = \gamma + 1/3$ , где  $q = (\partial \ln \gamma / \partial \ln V)_T$ . Обычно при  $T \geq \Theta_D$  предполагается, что  $\gamma \propto V$  и второй коэффициент Грюнайзена  $q \approx 1$  [13].

При  $l \geq a$   $\omega_0 = \sqrt{v/aKT}$ , а температурная зависимость теплопроводности описывается выражением

$$\kappa(T) = A_2 / T^{3/2} + B_2. \quad (5)$$

Соответствующие вклады равны  $\kappa_{\text{ph}} = 3A_2/2T^{3/2}$  и  $\kappa_{\text{dif}} = B_2 - A_2/2T^{3/2}$ , а  $T_0 = (A_2/2B_2)^{3/2}$ . Коэффициенты  $A_2$  и  $B_2$  находятся из графика теплопроводности в координатах  $(\kappa T^{3/2})$  от  $T^{3/2}$ . Соответствующие коэффициенты Бриджмена в этом случае равны  $g_A = 4\gamma + 3q - 2/3$  и  $g_B = \gamma + 1/3$ .

Отметим, что в обоих случаях фоновый вклад в теплопроводность меняется по более сильной, чем  $1/T$ , зависимости, из-за того, что  $\omega_0$  уменьшается при повышении температуры и, следовательно, часть фоновых мод, расположенных выше  $\omega_0$ , становятся «диффузными». Описанная выше модель основывается на линейном законе дисперсии фононов и дебаевском (квадратичном) распределении их плотности состояний. Однако в действительности из-за дискретности кристаллической решетки закон дисперсии фононов с ростом их частоты отклоняется от линейного. Кроме того, дополнительная дисперсия фононов может быть обусловлена сложностью кристаллической решетки или наличием дефектов. В этих случаях в фоновом спектре могут возникать малодисперсные квазилокализованные состояния (диффузоны), на которых происходит рассеяние быстрых акустических фононов (пропагонов) [14]. Причем, начиная с некоторой частоты, для ряда выбранных направлений и поляризаций распространение фононов прекращается. Эту частоту называют частотой пропагон-диффузонной границы (ПДГ). В отличие от дебаевской модели ПДГ не зависит от температуры, и ее положение совпадает с первой особенностью Ван Хова [14].

В ориентационно упорядоченных фазах молекулярных кристаллов помимо трех акустических мод имеется

ряд высокочастотных оптических (либрационных) мод, число которых определяется количеством молекул в элементарной ячейке. Обычно принято считать, что низколежащие оптические моды не дают вклад в перенос тепла вследствие их малой групповой скорости, однако они могут приводить к дополнительному рассеянию фононов. Кроме того, считается, что любые процессы рассеяния с участием трех квазичастиц (фононов и либронов) приводят лишь к перенормировке коэффициента  $K$  в выражении для длины свободного пробега фононов, при этом закон  $\kappa \propto 1/T$  должен выполняться в пределе слабого рассеяния квазичастиц (слабого ангармонизма) [15]. Очевидно, что картина заметно усложняется в случае сильного ангармонизма, когда происходит существенное перемешивание фононных и либрационных (оптических) мод. Ориентационные колебания в молекулярных кристаллах сильно ангармоничны [16], и в этом случае само описание процессов переноса тепла в рамках модели фононного газа становится некорректным.

В последние годы с развитием вычислительных методов были реализованы *ab initio* расчеты тепловых свойств неупорядоченных систем на основе подхода Грина–Кубо с использованием методов молекулярной или решеточной динамики [17,18]. Это позволило корректно, исходя из первых принципов, рассчитать теплопроводность аморфных кремния, углерода и отдельных полимерных цепей [17]. С применением данного метода было обнаружено, что перенос тепла оптическими фононами в кристаллах может быть весьма значительным при корректном учете ангармонизма [19–24]. В работах [3–6,23,24] было показано, что теплопроводность большого ряда молекулярных и диэлектрических кристаллов со сложной зонной структурой при  $T \geq \Theta_D$  хорошо описывается выражением

$$\kappa(T) = A_3 / T + B_3, \quad (6)$$

где член  $A_3/T$  описывает трехфононные процессы переброса, а  $B_3$  — дополнительный теплоперенос локализованными возбуждениями, диффузонами, который не

зависит от температуры при  $T \geq \Theta_D$ . Чисто формально в дебаевской модели это соответствует случаю, когда к длине свободного пробега фонона  $l(\omega) = v/K\omega^2 T$  добавляется величина, пропорциональная половине длины волны фонона  $\lambda/2$ , либо постоянной решетки  $a$ . Без учета вклада оптических мод соответствующие коэффициенты Бриджмена должны равняться  $g_A = 3\gamma + 2q - 1/3$  и  $g_B = \gamma + 1/3$ .

В модели, предлагаемой в работах [3–6,23,24], в это выражение вкладывается несколько иной смысл. Предполагается, что в высокотемпературной области активизируются все высокочастотные моды, как локализованные коротковолновые оптические, включая либрационные, так и акустические фононы с предельно малой длиной свободного пробега. Коэффициенты  $A_3$  и  $B_3$  легко определить из графика теплопроводности в координатах  $(\kappa T)$  от  $T$ . Коэффициент Бриджмена  $g_B$  в этом случае определяется коллективным вкладом всех диффузных мод. Последняя модель в настоящее время широко используется при анализе теплопроводности кристаллических веществ со сложной зонной структурой [23,24]. В работе [6] было обнаружено, что в общем случае вклад локализованных «диффузных» мод обратно пропорционален числу молекул в элементарной ячейке  $Z$ . Было высказано предположение, что причиной этого является сильная гибридизация акустических и оптических фононов в упорядоченном молекулярном кристалле.

Сильным доводом в пользу универсальности последней модели стало бы надежное установление факта, что температурная зависимость изохорной теплопроводности простых молекулярных кристаллов следует закону  $1/T + \text{const}$ . Во всех представленных выше моделях теплопроводность меняется по зависимости  $\kappa(T) = A_i/T^n + B_i$ , где показатель степени  $n$  равен 1, 1,5 и 2. Чтобы как можно точнее определить температурную зависимость теплопроводности, экспериментальные данные были представлены в соответствующих приведенных координатах. Все они достаточно хорошо укладывались на прямые линии, что дало воз-

Таблица 2. Молярные объемы  $V_m$  образцов 1- и 2-пропанола и соответствующие подгоночные коэффициенты  $A_i$  и  $B_i$  для всех моделей

Вещество	$V_m$ , см <sup>3</sup> /моль	$A_1$ , мВт·К/см	$B_1$ , мВт/см·К	$A_2$ , мВт·К <sup>1/2</sup> /см	$B_2$ , мВт/см·К	$A_3$ , мВт/см	$B_3$ , мВт/см·К
1-Pr [6,7]	изобара					216	1,0
1-Pr	59,3	8100	2,45	1110	2,25	142	1,9
1-Pr	59,9	6500	2,45	950	2,25	130	1,9
1-Pr	60,4	5050	2,4	810	2,25	108	1,95
2-Pr [6,7]	изобара					185	1,0
2-Pr	64,8	6300	1,8	690	1,65	114	1,3
2-Pr	65,3	5200	1,85	600	1,7	98	1,45
2-Pr	65,8	3800	1,85	490	1,75	86	1,5

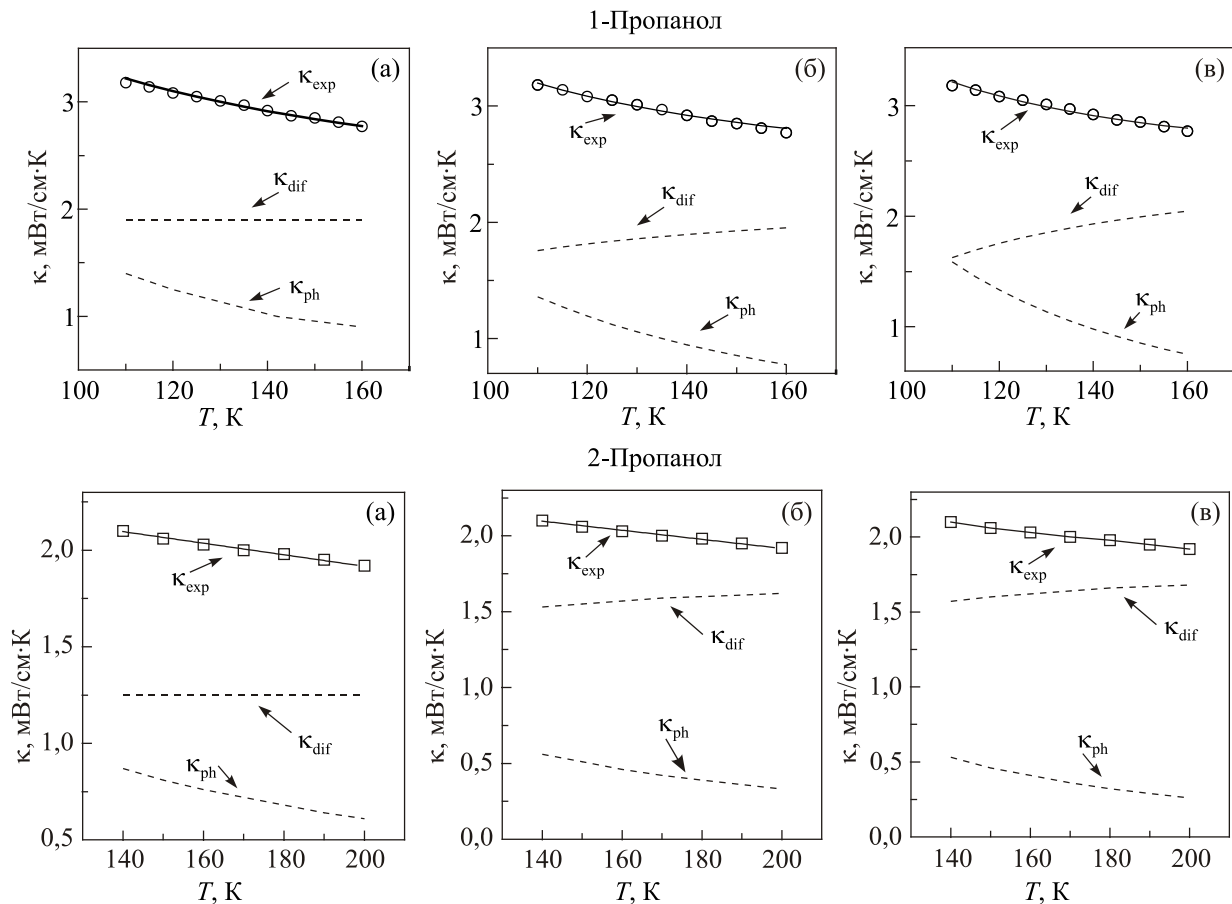


Рис. 2. Подгоночные кривые к сглаженным значениям изохорной теплопроводности 1- и 2-пропанола для наиболее плотных образцов, и рассчитанные вклады в теплопроводность низкочастотных фононов  $\kappa_{ph}$  и «диффузных» мод  $\kappa_{dif}$  согласно подгонке по зависимостям:  $\kappa(T) = A_3/T + B_3$  (а),  $\kappa(T) = A_2/T^{3/2} + B_2$  (б),  $\kappa(T) = A_1/T^2 + B_1$  (в).

возможность определить коэффициенты  $A_i$  и  $B_i$ , входящие в выражения (4)–(6), где  $i = 1, 2, 3$  (см. табл. 2). Видно, что во всех случаях коэффициент  $A_i$ , ответственный за фоновый вклад, сильно зависит от плотности, в то время как коэффициент  $B_i$ , описывающий диффузный вклад, практически постоянен. В настоящем эксперименте плотность исследуемых кристаллов менялась на 1–1,5%, что не дает возможности надежно определить коэффициенты Бриджмена для диффузных мод. Максимальная оценка  $g_B$  для 1- и 2-пропанола дает  $3,5 \pm 2$ . Коэффициенты  $A_3$  и  $B_3$  для изобарного и изохорного случая отличаются приблизительно в 2 раза при предплавильных температурах, что указывает на важность учета теплового расширения образцов, но не меняет принципиальной картины разделения теплопроводности на фоновый и диффузный вклады.

На рис. 2 приведены подгоночные кривые и вклады в теплопроводность низкочастотных фононов ( $\kappa_{ph}$ ) и короткоживущих «диффузных» мод ( $\kappa_{dif}$ ), рассчитанные в рамках всех трех вариантов для образца 2-пропанола с молярным объемом  $V_m = 64,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Здесь же для сравнения показаны соответствующие кривые для образца 1-пропанола с молярным объемом  $V_m = 59,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Видно, что теплопроводность при соответствующем

выборе параметров достаточно хорошо описывается в рамках всех предложенных моделей, однако вклады фононов и «диффузных» мод заметно отличаются. Как для 1-, так и для 2-пропанола диффузный вклад заметно превышает фоновый, причем в 2-пропаноле оба вклада заметно меньше, чем в 1-пропаноле. В первых двух моделях фоновый вклад в теплопроводность уменьшается с ростом температуры, а «диффузный» вклад растет, в последней модели «диффузный» вклад постоянен.

Одной из причин того, что экспериментальные результаты хорошо описываются всеми зависимостями  $\kappa(T) = A_i/T^n + B_i$  при соответствующем выборе параметров  $A_i$  и  $B_i$  и  $n$ , может быть то обстоятельство, что измерения изохорной теплопроводности изомеров кристаллического пропанола были выполнены в относительно узком температурном интервале вблизи температуры плавления. Для более точного определения степени  $n$  в работе [7] были проанализированы данные по теплопроводности  $\text{Ag}$  и  $\text{CO}_2$  для широкой области температур. В настоящей работе мы провели дополнительный анализ температурной зависимости изохорной теплопроводности ряда молекулярных кристаллов в ориентационно упорядоченных фазах. Прямые исследования изохорной теплопроводности в широком температур-

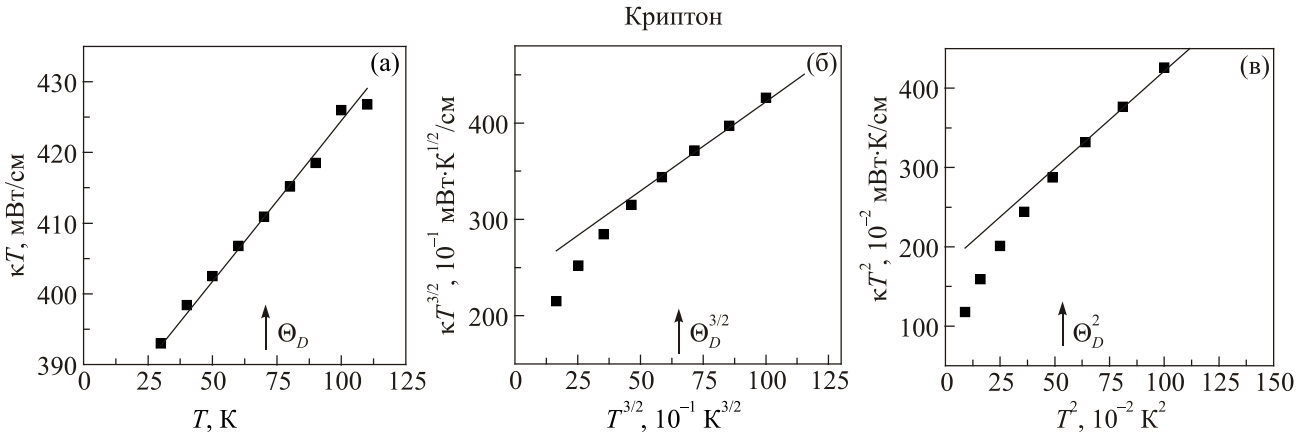


Рис. 3. Изохорная теплопроводность Кг ( $V_m = 27,1 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) в координатах: (а)  $\kappa T(T)$ , (б)  $\kappa T^{3/2}(T^{3/2})$ , (в)  $\kappa T^2(T^2)$ .

ном интервале выполнены только для Аг [25]. Однако теплопроводность, измеренная при постоянном давлении, может быть пересчитана к постоянной плотности при известном коэффициенте Бриджмена и коэффициенте теплового расширения [9,10,13]. Подобные расчеты были проведены для Кг и Хе [26,27],  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  [28], а также нафталина ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ), антрацена ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ) и гексаметилентетрамина ( $\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  [9].

Изохорная теплопроводность этих веществ показана на рис. 3–8 в соответствующих приведенных координатах, а полученные аппроксимацией коэффициенты

$A_i$  и  $B_i$  представлены в табл. 3. Видно, что, как и в случае изомеров пропанола, экспериментальные результаты хорошо описываются зависимостью  $\kappa(T) = A_i/T^n + B_i$  при соответствующем выборе параметров  $A_i$  и  $B_i$  для  $n = 1; 1,5; 2$ , что не позволяет отдать предпочтение той или иной модели, исходя из анализа только температурной зависимости изохорной теплопроводности. В то же время модель с фиксированной пропагон-дифузионной границей исходит из более точных физических представлений и подтверждается прямыми *ab initio* расчетами. Для ее надежного подтверждения

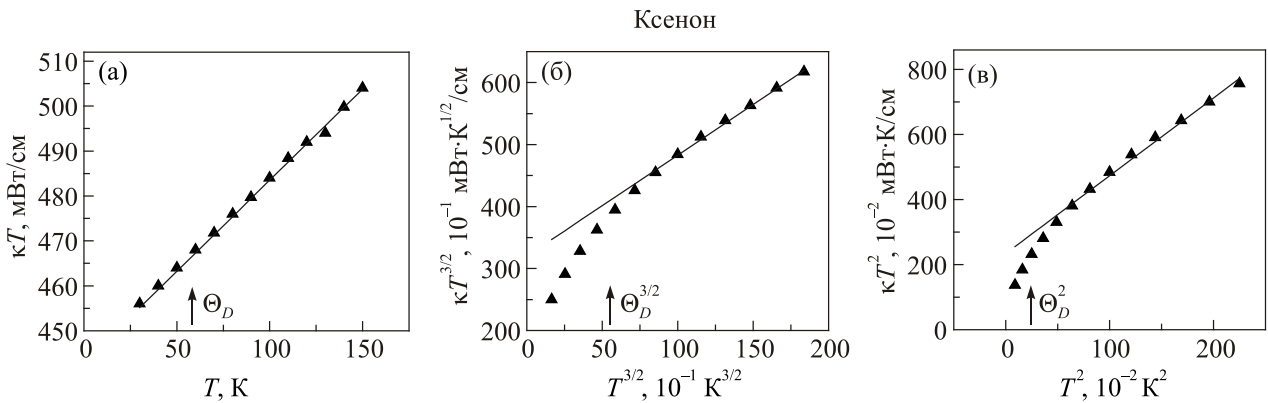


Рис. 4. Изохорная теплопроводность Хе ( $V_m = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) в координатах: (а)  $\kappa T(T)$ , (б)  $\kappa T^{3/2}(T^{3/2})$ , (в)  $\kappa T^2(T^2)$ .

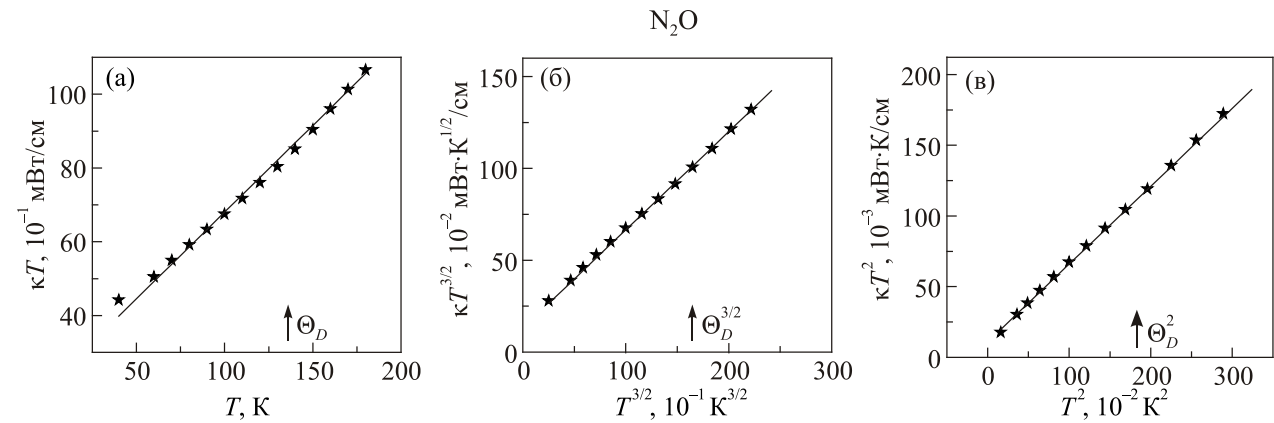


Рис. 5. Изохорная теплопроводность  $\text{N}_2\text{O}$  ( $V_m = 27,0 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) в координатах: (а)  $\kappa T(T)$ , (б)  $\kappa T^{3/2}(T^{3/2})$ , (в)  $\kappa T^2(T^2)$ .

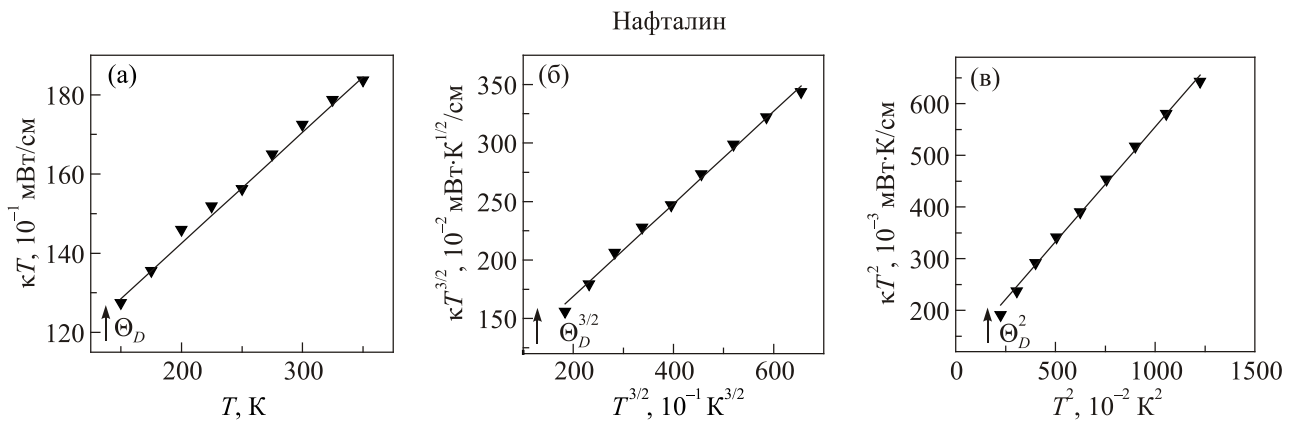


Рис. 6. Изохорная теплопроводность нафталина  $C_{10}H_8$  ( $V_m = 103,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) в координатах: (а)  $\kappa T(T)$ , (б)  $\kappa T^{3/2}(T^{3/2})$ , (в)  $\kappa T^2(T^2)$ .

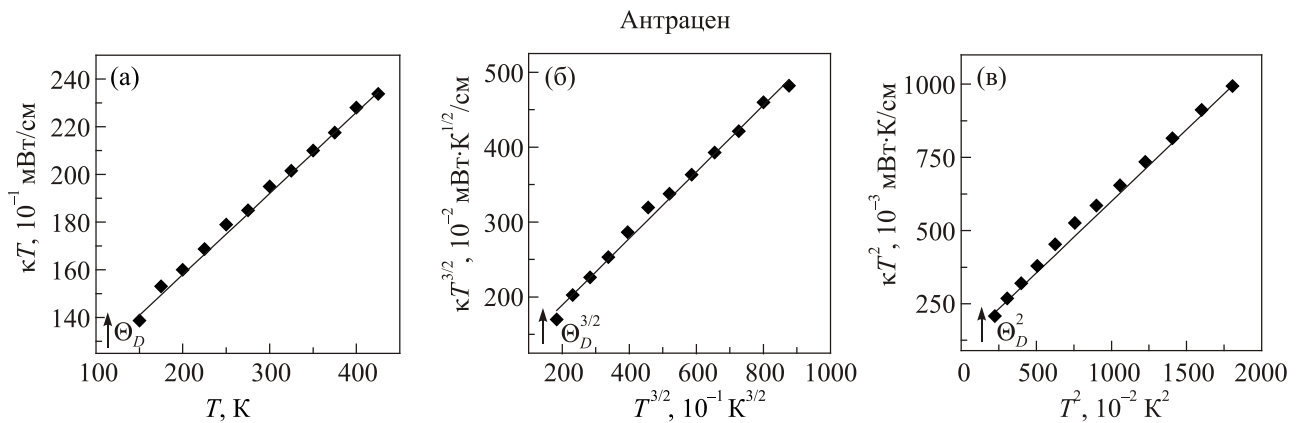


Рис. 7. Изохорная теплопроводность антрацена  $C_{14}H_{10}$  ( $V_m = 138,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) в координатах: (а)  $\kappa T(T)$ , (б)  $\kappa T^{3/2}(T^{3/2})$ , (в)  $\kappa T^2(T^2)$ .

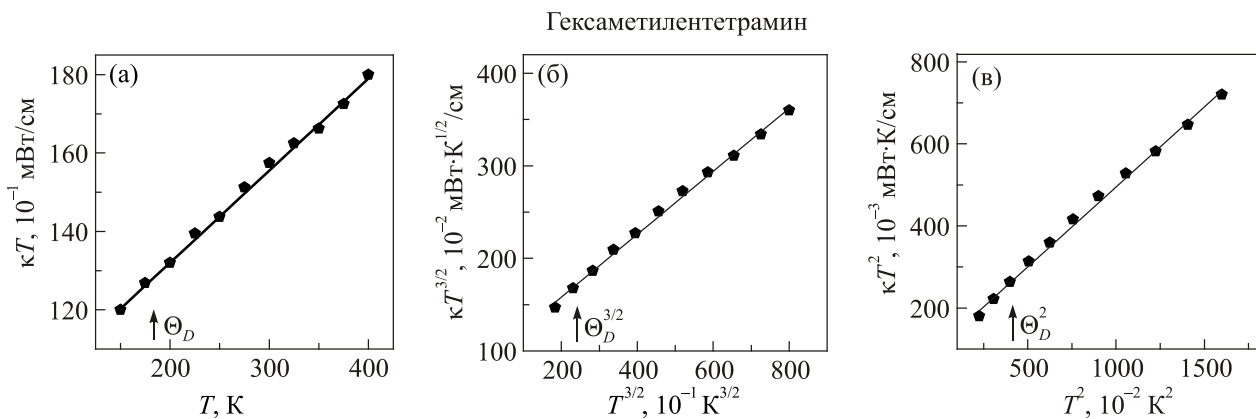


Рис. 8. Изохорная теплопроводность гексаметилентетрамина  $(CH_2)_6N_4$  ( $V_m=101,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) в координатах: (а)  $\kappa T(T)$ , (б)  $\kappa T^{3/2}(T^{3/2})$ , (в)  $\kappa T^2(T^2)$ .

необходимы прямые *ab initio* расчеты теплопроводности простых молекулярных кристаллов на основе подхода Грина–Кубо с использованием методов решеточной динамики, а также более прецизионные исследования теплопроводности, включая ее зависимость от молярного объема (плотности). Так как ожидается, что оптические моды дают большой вклад в перенос тепла, необходимо продолжить детальный анализ теплопроводности молекулярных кристаллов с различным расположением фононных и оптических ветвей.

### Выводы

Исследована изохорная теплопроводность кристаллического 2-пропанола  $C_3H_7OH$  на образцах разной плотности в температурном интервале от 140 К и до начала плавления. Показано, что тепловое расширение заметно влияет на температурную зависимость теплопроводности в исследованных одноатомных спиртах. Изохорная теплопроводность всех образцов уменьшалась с ростом температуры; при этом наблюдались

Таблица 3. Молярные объемы  $V_m$  образцов ряда молекулярных кристаллов и соответствующие подгоночные коэффициенты  $A_i$  и  $B_i$  для всех моделей

Вещество	$V_m$ , см <sup>3</sup> /моль	$A_1$ , мВт·К/см	$B_1$ , мВт/см·К	$A_2$ , мВт·К <sup>1/2</sup> /см	$B_2$ , мВт/см·К	$A_3$ , мВт/см	$B_3$ , мВт/см·К
Криптон	27,13	19000	2,2	2600	1,65	380	0,42
Ксенон	34,55	26000	2,25	3090	1,7	443	0,42
Антрацен	138,6	110000	4,9	10000	4,45	900	3,4
Нафталин	103,3	110000	4,45	9000	3,95	865	2,8
N <sub>2</sub> O	27,02	11000	5,5	1300	5,35	210	4,7
ГМТ	101,5	105000	3,9	9000	3,4	850	2,35

более сильные отклонения от зависимости  $\kappa \propto 1/T$ , чем при давлении насыщенного пара. Экспериментальные результаты описываются в рамках модели, предполагающей перенос тепла пропанами и диффузонами; обсуждается ее принципиальное отличие от простой дебаевской модели, не учитывающей дисперсию и реальную плотность состояний фононов. Рассчитаны вклады фононов и диффузных мод в 1- и 2-пропанол. Показано, что диффузный вклад значительно превышает фононный, причем в 2-пропанол оба вклада заметно меньше, чем в 1-пропанол. Обнаружено, что коэффициенты  $A_i$ , ответственные за фононный вклад, существенно зависят от плотности, в то время как коэффициенты  $B_i$ , описывающие диффузный вклад, практически постоянны. Сделан вывод, что сложно отдать предпочтение конкретной модели на основе лишь анализа температурной зависимости изохорной теплопроводности. В то же время модель с фиксированной пропано-диффузионной границей исходит из более точных физических представлений и подтверждается прямыми *ab initio* расчетами.

Авторы выражают искреннюю благодарность А.И. Кривчикову и В.В. Сумарокову за проявленный интерес к работе и ценные замечания.

1. C.C. Talón, F.J. Bermejo, C. Cabrillo, G.J. Cuello, M.A., Gonzalez, J.W. Richardson, Jr., A. Criado, M.A. Ramos, S. Vieira, F.L. Cumbreira, and L.M. Gonzalez, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 115506 (2002).
2. M.A. Ramos, C. Talon, R.J. Jimenez-Rioboo, and S. Vieira, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1007 (2003).
3. A.I. Krivchikov, F.J. Bermejo, I.V. Sharapova, O.A. Korolyuk, and O.O. Romantsova, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 1143 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 891 (2009)].
4. A.I. Krivchikov, A.N. Yushchenko, O.A. Korolyuk, F.J. Bermejo, R. Fernandez-Perea, I. Bustinduy, and M.A. Gonzalez, *Phys. Rev. B* **77**, 024202 (2008).
5. A.I. Krivchikov, O.A. Korolyuk, I.V. Sharapova, J.L. Tamarit, F.J. Bermejo, L.C. Pardo, M. Rovira-Esteva, M.D. Ruiz-Martin, A. Jezowski, J. Baran, and N.A. Davydova, *Phys. Rev. B* **85**, 014206 (2012).

6. А.И. Кривчиков, О.О. Романцова, О.А. Корольюк, Г.А. Вдовиченко, Ю.В. Горбатенко, *ФНТ* **41**, 708 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 551 (2015)].
7. В.А. Константинов, В.В. Саган, А.В. Карачевцева, *ФНТ* **43**, 479 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 390 (2017)].
8. В.А. Константинов, С.А. Смирнов, В.П. Ревякин, *ПТЭ* **42**, 145 (1999) [*INET* **42**, 133 (1999)].
9. В.А. Константинов, *ФНТ* **29**, 567 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 422 (2003)].
10. V.A. Konstantinov, *Heat transfer in molecular crystals*, In: Heat Transfer — Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems, Aziz Belmiloudi (eds.), “InTech” Open Access Publisher (2011).
11. M.C. Roufosse and P.G. Klemens, *J. Geophys. Res.* **79**, 703 (1974).
12. R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Oxford, Clarendon Press (1976).
13. G.A. Slack, H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (eds.), *Solid State Physics.* **34**, Academic Press, New York, London (1979), p. 1.
14. И.А. Господарев, В.И. Гришаев, А.В. Еременко, М.С. Ключко, А.В. Котляр, Е.В. Манжелый, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **40**, 1296 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 1013 (2014)].
15. В.Г. Манжелый, В.Б. Кокшенев, А.А. Колоскова, И.Н. Крупский, *ФНТ* **1**, 1302 (1975) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 624 (1975)].
16. *Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii, M.A. Strzhemechny, Yu.A. Freiman, A.I. Erenburg, and V.A. Slusarev (eds.), AIP, New York (1996).
17. Lv Wei, *A correlation based theory for phonon transport*, Georgia Tech Theses and Dissertations, LV- Dissertation-2017.
18. C. Carbogno, R. Ramprasad, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 175901 (2017).
19. S. Mukhopadhyay, L. Lindsay, and D.J. Singh, *Sci. Rep.*, **6**, 37076 (2016).
20. N. Shulumba, O. Hellman, and A.J. Minnich, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 185901 (2017).
21. A. Erba, J. Maul, and B. Civalleri, *Chem. Commun.* **52**, 1820 (2016).
22. Xi Chen, A. Weathers, J. Carrete, S. Mukhopadhyay, O. Delaire, D.A. Stewart, N. Mingo, S.N. Girard, J. Ma, D.L.



- Abernathy, J. Yan, R. Sheshka, D.P. Sellan, F. Meng, S. Jin, J. Zhou, and Li Shi, *Nature Commun.* **1**, |6:6723| (2015).
23. A.M. Limarga, S. Shian, R.M. Leckie, C.G. Levi, and D.R. Clarke, *J. Europ. Ceram. Soc.* **34**, 3085 (2014).
24. A. Giri, J.L. Braun, C.M. Rost, and P.E. Hopkins, *Scripta Materialia* **138**, 134 (2017).
25. F. Clayton and D.N. Batchelder, *J. Phys. Chem.* **6**, 1213 (1973).
26. В.А. Константинов, В.Г. Манжелей, С.А. Смирнов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **14**, 90 (1988) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **14**, 48 (1988)].
27. V.A. Konstantinov, *JLTP* **122**, 459 (2001).
28. В.А. Константинов, В.Г. Манжелей, С.Ф. Смирнов, А.М. Толкачев, *ФНТ* **14**, 189 (1988) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **14**, 104 (1988)].

### Isochoric thermal conductivity of solid 2-propanol

V.A. Konstantinov, V.V. Sagan,  
and A.V. Karachevtseva

Isochoric thermal conductivity of solid 2-propanol  $C_3H_7OH$  has been measured for samples of different densities in the temperature range from 140 K and up to melting. It is found that thermal expansion significantly affects the temperature dependence of thermal

conductivity in the monohydric alcohols studied at pre-melting temperatures. The isochoric thermal conductivity of all samples decreases with increasing temperature weaker than at a saturated vapor pressure and deviates strongly from the  $\kappa \propto 1/T$  dependence. The experimental results are described in the framework of a model involving the transfer of heat by the propagons and diffusons; we discuss its principled difference from the simple Debye model, which does not take into account the dispersion and the real density of phonon states. The contributions of propagons and diffusons in 1- and 2-propanol are calculated and a comparison of thermal conductivities of isomers has been fulfilled. It was found that the diffusons contribution is much higher than the propagons contribution, and in 2-propanol both contributions are significantly smaller than in 1-propanol. It is shown that the coefficients  $A_i$  responsible for the propagons contribution depend essentially on the density, while the coefficients  $B_i$  describing the diffusons contribution is practically constant.

PACS: 66.70.-f Nonelectronic thermal conduction and heat-pulse propagation in solids; thermal waves.

Keywords: thermal conductivity, crystalline propanol, propagons, diffusons.