

## Изохорная теплопроводность «пластических» фаз циклических углеводородов. Тиофен

В.А. Константинов, В.В. Саган, В.П. Ревякин, А.В. Карачевцева

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

Статья поступила в редакцию 7 ноября 2014 г., опубликована онлайн 27 января 2015 г.

Изохорная теплопроводность твердого тиофена измерена в «пластической» фазе I на трех образцах с разными молярными объемами в интервале температур от 170 К и до начала плавления. Теплопроводность возрастала с температурой для всех образцов. Проведено сравнение с изохорной теплопроводностью других циклических углеводородов в «пластических» фазах. Показано, что величина эффекта коррелирует с изменением величины второго момента ЯМР в «пластических» фазах и, соответственно, со степенью растормаживания вращательного движения молекул.

Изохорну теплопровідність твердого тіофену виміряно в «пластичній» фазі I на трьох зразках з різними молярними об'ємами в інтервалі температур від 170 К до початку плавлення. Теплопровідність зростала з температурою для всіх зразків. Проведено порівняння з ізохорною теплопровідністю інших циклічних вуглеводнів у «пластичних» фазах. Показано, що величина ефекту корелює зі зміною величини другого моменту ЯМР в «пластичних» фазах і, відповідно, зі ступенем розгальмування обертового руху молекул.

PACS: **66.70.-f** Неэлектронная теплопроводность и распространение тепловых импульсов в твердых телах, тепловые волны;  
**63.20.kk** Взаимодействия фононов с другими квазичастицами.

Ключевые слова: теплопроводность, твердый тиофен, фононы, «диффузные» моды.

### Введение

Настоящая работа продолжает серию исследований изохорной теплопроводности циклических углеводородов на примере твердого тиофена ( $C_4H_4S$ ). В области температур ниже плавления измерения теплопроводности необходимо проводить при постоянном объеме, чтобы исключить влияние теплового расширения образца. Такие исследования были выполнены ранее для бензола ( $C_6H_6$ ) [1], «пластических» фаз фурана ( $C_4H_4O$ ) [2], циклогексана ( $C_6H_{12}$ ) [3], циклогексена ( $C_6H_{10}$ ) [4] и циклопентана ( $C_5H_{10}$ ) [5]. Был обнаружен рост теплопроводности при увеличении температуры в бензоле и «пластических» фазах перечисленных углеводородов, однако величина эффекта заметно варьировалась в разных веществах. Обычно «пластические» фазы присущи кристаллам с глобулярными молекулами, т.е. молекулами высокой симметрии. Специфическим примером «пластических» кристаллов являются вещества, где вращение молекул происходит вокруг одной выбранной оси. Влияние такого рода движения на теплопроводность еще сравнительно мало изучено. Расширение круга

информации об изохорной теплопроводности циклических углеводородов должно способствовать выявлению общих закономерностей переноса тепла в молекулярных кристаллах.

Молекула тиофена ( $C_4H_4S$ ) представляет собой пятичленный гетероцикл, содержащий один атом серы в цикле, гомологичный фурану ( $C_4H_4O$ ). Тиофен, в отличие от фурана, имеющего только две фазы, обладает очень сложной фазовой диаграммой: он имеет пять стабильных фаз, некоторые из них несоразмерные, и три метастабильных фазовых состояния (см. табл. 1). При охлаждении из жидкости наблюдается следующая последовательность фаз: жидкость  $\rightarrow I \rightarrow II \rightarrow II_1 \rightarrow II_2$ . При нагревании до температуры порядка 160 К происходит необратимая трансформация фазы II в фазу III; после чего как при охлаждении, так и при нагревании наблюдается последовательность только стабильных фаз [6–9]. Энтропия плавления тиофена равна  $2,57R$  ( $R$  — газовая постоянная), что позволяет отнести фазу I к «пластическим» согласно критерию Тиммерманса [10]. Все последующие изменения энтропии при фазовых

Таблица 1. Последовательность стабильных и метастабильных фаз кристаллического тиофена. Стрелкой показано возможное необратимое II → III превращение

$T, K$	~42	112,35	138,5	170,70	175,03	235,02	
Тип перехода	стеклование	1	2	1	2	плавление	
Стабильные фазы	$V_g$	V	IV	III	II	I	жидкость
Метастабильные фазовые состояния	$\Pi_{2g}$	$\Pi_2$	$\Pi_1$				
Тип перехода	$T_g$	1	2		2	плавление	
$T, K$	~37	90,76	139,2		175,03	235,02	

переходах относительно невелики:  $\Delta S(\Pi_2 \rightarrow \Pi_1 \rightarrow \Pi \rightarrow I) = 1,8R$ ,  $\Delta S(\Pi \rightarrow I) = 0,57R$ ,  $\Delta S(V \rightarrow IV \rightarrow III) = 0,48R$ , что говорит о относительно слабом изменении характера движения молекул при этих переходах.

Кристаллическая структура твердого тиофена исследовалась рентгеновским методом в стабильных фазах I и II, а также в метастабильных фазах  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  [9,11–13]. Фаза I имеет орторомбическую структуру пространственной группы  $Cmca$ ,  $Z = 4$  ( $Z$  — количество молекул в элементарной ячейке), с атомом серы, динамически разупорядоченным по 20 позициям. Фазы II,  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  являются несоразмерными и соответствуют суперструктурам орторомбической решетки фазы I, общая геометрическая форма которой сохраняется вплоть до самых низких температур. При охлаждении структура все более усложняется с каждым последующим фазовым переходом. Структура фазы III может быть описана пространственной группой  $Pnma$ ,  $Z = 4$ , с атомом серы динамически разупорядоченным по 10 позициям [7]. Во всех фазах молекулы выстроены в структуру типа «елочки». Низкотемпературные калориметрические исследования выявили наличие стекольного фазового состояния в обеих последовательностях  $V_g$  и  $\Pi_{2g}$  [9].

Фазы III, IV и V также были исследованы методом порошковой дифракции нейтронов для дейтерированного тиофена [14,15]. Фаза III орторомбическая пространственной группы  $Pbnm$ , однако в отличие от  $C_4H_4S$ , где молекула делокализована по 10 ориентациям в плоскости кольца, порядка 90% молекул ориентированы вдоль двух главных ориентационно симметричных направлений. Фаза V представляет собой суперструктуру фазы III с удвоенным решеточным параметром  $a$ . В отличие от  $C_4H_4S$ , где статический беспорядок существует до 40 K, молекулы дейтерированного тиофена полностью локализованы ниже 100 K, со случайным расположением атома серы.

Сложность фазовой диаграммы связана с реориентационным движением молекул тиофена в плоскости кольца, которое сохраняется вплоть до 40 K [9]. Это реориентационное движение происходит вследствие специфичной формы молекулы, которая практически помещается в цилиндр радиусом 3,4 Å, позволяя молекуле легко вращаться в плоскости кольца. Предыдущие ЯМР,

ИК, рамановские и диэлектрические исследования тиофена свидетельствуют о статически или динамически разупорядоченной структуре с уменьшением степени беспорядка при понижении температуры [16–19]. Вторым момент ЯМР близок к 1,2 Гс<sup>2</sup> в фазе I, и хорошо интерпретируется с точки зрения молекулярных реориентаций в плоскости кольца. Он возрастает при понижении температуры, но для всех стабильных и метастабильных фаз остается меньшим значения 7–7,5 Гс<sup>2</sup> для «жесткой» решетки, что указывает на отсутствие полного упорядочения [16].

Недавно теплопроводность  $\kappa(T)$  твердого тиофена была измерена при давлении насыщенных паров в области температур 2–180 K в последовательности стабильных ориентационно разупорядоченных фаз с различной степенью ориентационного упорядочения молекул: в ориентационном стекле ( $V_g$ ); в фазе V, в которой имеются большие угловые либрационные колебания молекул; в несоразмерной фазе IV со статическим ориентационным беспорядком и в ориентационно разупорядоченной фазе III с динамическим ориентационным беспорядком молекул [20]. Было установлено, что в фазах III и V с динамическим ориентационным беспорядком молекул теплопроводность тиофена практически не зависит от температуры, а в состоянии ориентационного стекла и в несоразмерной фазе она имеет вид типичный для кристаллов с дальним ориентационным порядком. Настоящая работа посвящена исследованию изохорной теплопроводности тиофена в «пластической» фазе I в области температур выше 170 K.

### Детали эксперимента

Для корректного сопоставления с теорией при  $T \geq \Theta_D$  измерения должны быть выполнены при постоянной плотности образцов, поскольку термическое расширение само по себе приводит к существенному изменению теплопроводности. Кроме того, измерения на образцах разной плотности дают дополнительную информацию о зависимости теплопроводности от молярного объема. Изохорные исследования осуществимы для молекулярных твердых тел, имеющих сравнительно высокую сжимаемость. Выращивая образцы под давлением в измерительной ячейке, и замораживая затем капилляр на-

пуска, можно получать образцы достаточной плотности, полностью заполняющие ячейку в определенном интервале температур. При охлаждении образцов давление в ячейке постепенно уменьшается и может упасть до нуля при некоторой характеристической температуре  $T_0$ , ниже которой условие изохоричности нарушается. Плавление образца при постоянном объеме происходит в некотором температурном интервале, а начало плавления сдвигается в сторону более высоких температур при увеличении плотности образцов.

Настоящие исследования проводили методом стационарного потока тепла на установке коаксиальной геометрии [21]. Образцы выращивали при различных давлениях (30, 60 и 90 МПа). Температурный градиент вдоль ячейки поддерживался равным 1,5 К/см. По окончании выращивания образцов капилляр напуска блокировался замораживанием жидким азотом. Для снятия градиента напряжений в образцах их отжигали при предплавильных температурах в течение 3–4 часов. После измерений образцы переконденсировались в тонкостенный сосуд, и массы образцов определялись взвешиванием. Молярные объемы образцов рассчитывали по известному объему измерительной ячейки и массе образцов. Чистота тиюфена (Sigma-Aldrich) была не ниже 99,8%. Систематическая ошибка измерений составляла  $\pm 4\%$ .

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изохорная теплопроводность твердого тиюфена была измерена на трех образцах с разными молярными объемами (см. табл. 2) в интервале температур от 170 К и до начала плавления. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1 (сплошные линии — сглаженные значения теплопроводности). Штриховой линией показана теплопроводность фазы III твердого тиюфена, измеренная при давлении насыщенного пара [20]. Изохорная теплопроводность образцов в «пластической» фазе увеличивается при повышении температуры. Некоторый рост теплопроводности при понижении температуры в области ниже 180 К связан с фазовым переходом I→II. Ниже этого перехода образец может частично отслаиваться от стенок ячейки, вследствие чего сложно провести аккуратное сопоставление абсолютной величины теплопроводности с данными работы [20]. Молярные объемы ( $V_m$ ) образцов, температуры ( $T_0$ ) начала выполнения в эксперименте условия  $V = \text{const}$ ,

Таблица 2. Молярные объемы ( $V_m$ ) образцов, температуры ( $T_0$ ) начала выполнения в эксперименте условия  $V = \text{const}$ , и приблизительные температуры ( $T_m$ ) начала плавления образцов (указаны с точностью  $\pm 2\%$ )

№ образца	$V_m, \text{см}^3/\text{моль}$	$T_0, \text{К}$	$T_m, \text{К}$
1	69,5	212	245
2	68,9	196	255
3	68,1	175	265

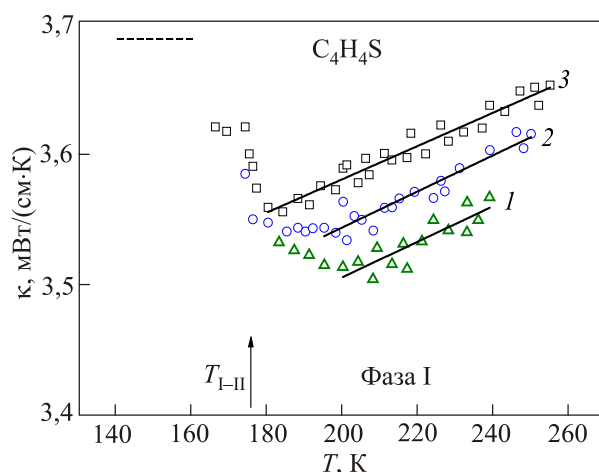


Рис. 1. Теплопроводность трех образцов твердого тиюфена разной плотности  $V_m, \text{см}^3/\text{моль}$ : 69,5 (1), 68,9 (2), 68,1 (3). Штриховой линией показана теплопроводность фазы III, измеренная при давлении насыщенного пара [20].

и ориентировочные температуры ( $T_m$ ) начала плавления образцов представлены в табл. 2. Величина коэффициента Бриджмена, характеризующего степень зависимости теплопроводности от молярного объема,  $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$ , равна  $6,5 \pm 0,6$  при 235 К.

Представляет интерес провести сравнительный анализ поведения изохорной теплопроводности в «пластических» фазах тиюфена, бензола [1], фурана [2], циклогексана [3], циклогексена [4] и циклопентана [5]. Приведем ниже более подробные сведения о представленных веществах.

Твердый бензол ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) существует в одной орторомбической модификации *Pbca* с четырьмя молекулами на элементарную ячейку [22]. Бензол плавится при 278,5 К с энтропией плавления  $\Delta S_f/R = 4,2$  [23], что заметно выше критерия Тиммерманса для «пластических» фаз. В твердом  $\text{C}_6\text{H}_6$  молекулы могут легко переориентироваться в плоскости кольца между шестью эквивалентными позициями, так что термодинамический переход, связанный с этими реориентациями, отсутствует [24].

Молекула фурана ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ ) представляет собой плоский, пятичленный гетероцикл с одним атомом кислорода, гомологичный тиюфену. Фуран имеет фазовый переход при 150 К и плавится при 187,6 К с энтропией плавления  $\Delta S_f/R = 2,3$ , что позволяет отнести фазу I к «пластичным» [25]. Фаза I имеет орторомбическую структуру (*Cmca*,  $Z = 4$ ) с молекулами динамически разупорядоченными в плоскости кольца по четырем эквивалентным ориентациям [26,27].

Циклопентан ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) представляет собой циклоалифатическую органическую молекулу, каждый атом углерода в которой связан с двумя атомами водорода выше и ниже плоскости кольца. Молекула может находиться в двух практически изоэнергетических кон-

формациях: изогнутой ( $C_s$ ) и полукресла ( $C_2$ ), которые находятся в динамическом равновесии и переходят друг в друга путем процесса, называемого псевдотворением [28]. Циклопентан имеет две пластические кристаллические фазы: фаза I существует в интервале 122–138 К (изменение энтропии при переходе I→II равно  $0,3R$ ); фаза II плавится при 179,7 К с энтропией плавления  $\Delta S_f/R = 0,4$  [29]. Фаза I гексагональная с двумя молекулами на элементарную ячейку [30]. Согласно ЯМР исследованиям фаза II характеризуется псевдотворением вокруг оси пятого порядка в соединении с большой либрационной свободой, в то время как в фазе I вращение практически изотропно [31].

Циклогексен ( $C_6H_{10}$ ), подобно тиофену, обладает богатым полиморфизмом и имеет ряд стабильных и метастабильных фаз. При температурах ниже комнатной стабильной формой молекулы является конформация «полукресла». Циклогексен плавится при 170 К с изменением энтропии  $\Delta S_f/R = 2,3$  [32]. Фаза I кубическая пространственной группы  $Pa\bar{3}$  с 8 молекулами в элементарной ячейке, которые выстроены в структуру типа «елочки» [33]. Фазе I циклогексена присущ динамический ориентационный беспорядок, который соот-

ветствует вращению молекулы вокруг ее оси, приближающемуся к свободному, и инверсии молекулы относительно плоскости кольца [34].

Атомы, образующие молекулу циклогексана ( $C_6H_{12}$ ), не лежат в одной плоскости: при температурах ниже комнатной преобладает конформер в форме «кресла». Циклогексан имеет фазовый переход при 186 К с большим изменением энтропии ( $\Delta S_{I-II}/R = 4,33$ ) и плавится при 280 К с малой энтропией плавления  $\Delta S_f/R = 1,14$  [35]. «Пластическая» фаза циклогексана имеет гранцентрированную кубическую структуру ( $Fm\bar{3}m$  с  $Z = 4$ ) [36]. При нагреве от 155 до 180 К второй момент ЯМР в низкотемпературной фазе резко уменьшается до величины, соответствующей реориентациям молекулы вокруг оси третьего порядка [37]. Полиморфное превращение сопровождается непрерывным изменением второго момента и времени релаксации.

Формы соответствующих молекул представлены на рис. 2. Ряд сведений об обсуждаемых циклических углеводородах приведен в табл. 3. Экспериментальные данные работ [1–5] и настоящей работы для наиболее плотных образцов показаны на рис. 3. Видно, что во всех «пластических» фазах исследованных цикличе-

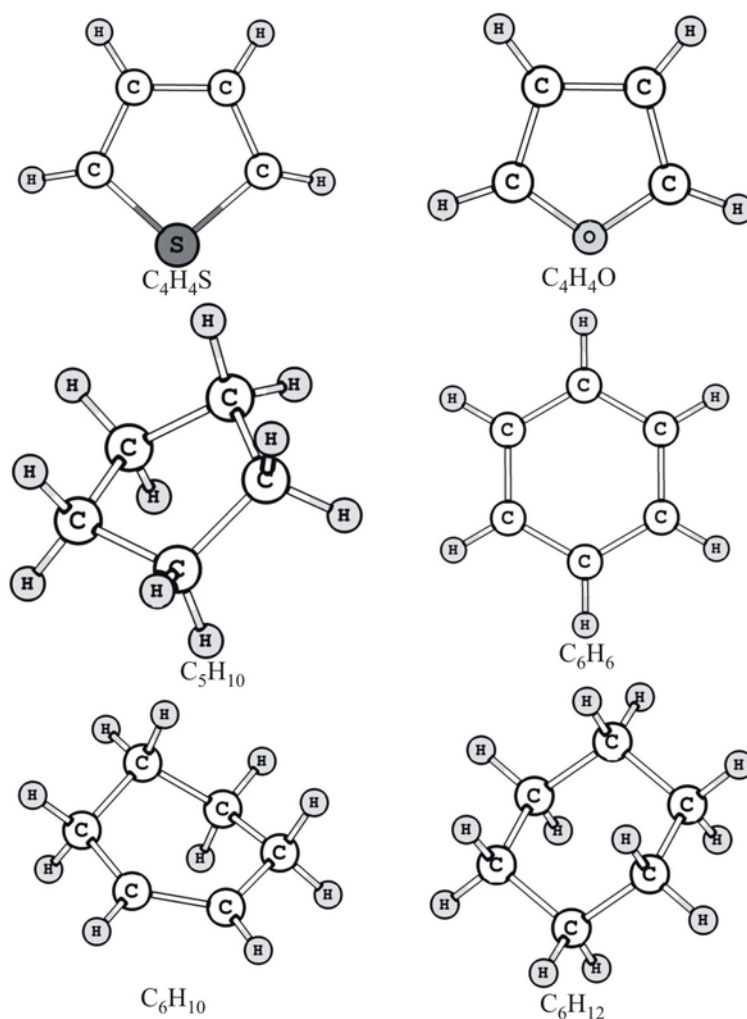


Рис. 2. Формы молекул исследованных циклических углеводородов.



Таблица 3. Некоторые сведения об обсуждаемых циклических углеводородах: форма молекулы, структура «пластической» фазы, энтропия плавления  $\Delta S_f/R$ , коэффициент Бриджмена ( $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$ ), коэффициент, характеризующий температурный рост теплопроводности ( $f = (\partial \kappa / \partial T)_V$ ), величина изменения второго момента в интервале сосуществования «пластической» фазы ( $\Delta M_2/\Gamma c^2$ )

Вещество	Форма молекулы	Структура фазы I	$\Delta S_f/R$	$g$	$f \cdot 10^3$ мВт/см·К <sup>2</sup>	$\Delta M_2/\Gamma c^2$
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Плоская	<i>Cmca</i> Z = 4	2,57	6,5	2,3	0,5 [16]
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	Плоская	<i>Cmca</i> Z = 4	2,44	5,1	13 [2]	2,5 [27]
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Полукресло Изогнутая	ГПУ Z = 2	0,41	4,4	6,7 [5]	0,6 [31]
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Плоская	<i>Pbca</i> Z = 4	4,22	7,5	4,2 [1]	0,35 [24]
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	Полукресло	<i>Pa3</i> Z = 8	2,3	5,5	2,2 [4]	0,15 [34]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Кресло	<i>Fm3m</i> Z = 4	1,14	4,0	4,5 [3]	0,45 [37]

ских углеводородов и бензоле выше 220 К изохорная теплопроводность увеличивается с ростом температуры, однако величина эффекта заметно варьируется в разных веществах.

В молекулярных кристаллах тепло переносится как фононами, так и «диффузными» модами. Под «диффузными» подразумеваются моды, время жизни которых близко к половине периода колебаний [38]. Рост изохорной теплопроводности с увеличением температуры может быть приписан ослаблению трансляционно ориентационного взаимодействия и, соответственно, рассеяния фононов на вращательных возбуждениях молекул по мере растормаживания вращения в плоскости кольца. Тепловое сопротивление  $W = 1/\kappa$  в молекулярных кристаллах может быть представлено как сумма фонон-фононного и фонон-вращательного вкладов  $W = W_{ph-ph} + W_{ph-rot}$ . Фонон-фононная составляющая

( $W_{ph-ph}$ ) всегда растет с увеличением температуры, в то время как фонон-вращательная ( $W_{ph-rot}$ ) может быть порядка фонон-фононной в ориентационно упорядоченных фазах, и должна стремиться к нулю в случае, если вращение молекул приближается к свободному. Тепловое сопротивление уменьшается с ростом температуры (соответственно, теплопроводность увеличивается), если  $W_{ph-rot}$  уменьшается быстрее, чем растет  $W_{ph-ph}$ . Последовательная теория этого эффекта, исходящая непосредственно из вида кристаллического потенциала, имеется только для метана и дейтерометана [39]. Величина коэффициента Бриджмена варьируется в обсуждаемых циклических соединениях в пределах 4–7,5, что характерно и для других молекулярных кристаллов [40]. Было показано ранее, что коэффициент Бриджмена принимает относительно большие значения ( $g \sim 8-10$ ), когда тепло переносится преимущественно фононами. Если же тепло переносится главным образом «диффузными» модами, то коэффициент Бриджмена принимает относительно малые значения ( $g \sim 4-5$ ). В общем случае коэффициент Бриджмена является средневзвешенным по фононным и «диффузным» модам [41].

Раньше нами были рассчитаны вклады фононов и «диффузных» мод в теплопроводность твердых бензола [1], фурана [2], циклогексана [3] и циклопентана [5]. Во всех этих веществах вклады фононов и «диффузных» мод сопоставимы по абсолютной величине при предплавленных температурах. Для тиофена подобные расчеты провести затруднительно из-за отсутствия сведений о скорости звука в твердой фазе. Из данных табл. 3 видно, что имеет место определенная корреляция между коэффициентом, характеризующим температурный рост теплопроводности ( $f = (\partial \kappa / \partial T)_V$ ), и величиной изменения второго момента линии ЯМР в

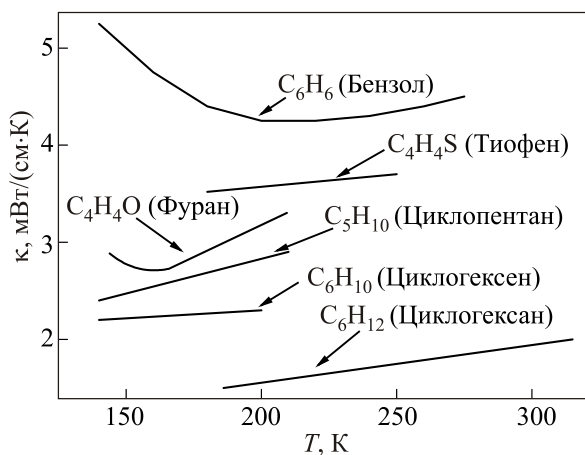


Рис. 3. Сглаженные зависимости изохорной теплопроводности для «пластических» фаз циклических углеводородов: бензола [1], тиофена [настоящая работа], фурана [2], циклопентана [5], циклогексена [4] и циклогексана [3].

интервале сосуществования «пластической» фазы ( $\Delta M_2/\text{Гс}^2$ ). Основным видом движения, ответственным за подобные изменения сигнала ЯМР (в отсутствие диффузии), является интенсивная переориентация молекул, в том числе относительно только одной оси. Особенно наглядно такая корреляция видна на примере изоструктурных фурана и тиофена: в фуране оба параметра приблизительно в 5 раз больше. Рост теплопроводности при увеличении температуры определяется ослаблением рассеяния фононов на вращательных возбуждениях молекул по мере перехода к слабо заторможенному вращению, и должен также зависеть (так же, как и сигнал ЯМР) от целого ряда дополнительных факторов: формы молекулы, параметров кристаллического потенциала, величины трансляционно ориентационного взаимодействия и т.д.

### Выводы

Исследована изохорная теплопроводность твердого тиофена в «пластической» фазе I на трех образцах с разными молярными объемами в интервале температур от 170 К и до начала плавления. Обнаружен рост теплопроводности с температурой для всех образцов. Определен коэффициент Бриджмена  $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$ , характеризующий степень зависимости теплопроводности от молярного объема:  $g = 6,5 \pm 0,6$  при 235 К. Рост изохорной теплопроводности с увеличением температуры приписывается ослаблению трансляционно ориентационного взаимодействия и, соответственно, рассеяния фононов на вращательных возбуждениях молекул по мере растормаживания вращения в плоскости кольца. Сравнительный анализ поведения изохорной теплопроводности в «пластических» фазах ряда циклических углеводородов показал, что величина эффекта коррелирует с изменением величины второго момента ЯМР в «пластических» фазах и, следовательно, со степенью растормаживания вращательного движения молекул.

1. O.I. Pursky, N.N. Zholonko, and V.A. Konstantinov, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 1021 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 771 (2003)].
2. V.A. Konstantinov, V.P. Revyakin, V.V. Sagan, and A.V. Zvonaryova, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 606 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 473 (2013)].
3. В.А. Константинов, В.П. Ревякин, В.В. Саган, О.И. Пурский, В.М. Сысоев, *ЖЭТФ* **139**, 258 (2011) [V.A. Konstantinov, V.P. Revyakin, V.V. Sagan, O.I. Pursky, and V.M. Sysoev, *JETP* **112**, 220 (2011)].
4. V.A. Konstantinov, A.I. Krivchikov, O.A. Korolyuk, V.P. Revyakin, V.V. Sagan, G.A. Vdovichenko, and A.V. Zvonaryova, *Physica B* **424**, 54 (2013).
5. V.A. Konstantinov, V.P. Revyakin, V.V. Sagan, A.V. Zvonaryova, and O.I. Pursky, *CEJP* **12**, 654 (2014).
6. G. Waddington, J.W. Knowlton, D.W. Scott, G.D. Oliver, S.S. Todd, W.N. Hubbard, J.C. Smith, and H.M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 797 (1949).

7. P. Figuiere, H. Szwarc, M. Oguni, and H. Suga, *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 949 (1985).
8. D. André, C. Bessada, A.H. Fuchs, B. Rousseau, and H. Szwarc, *J. Phys. France* **49**, 281 (1988).
9. D. André and H. Szwarc, *Phase Transit.* **31**, 59 (1991).
10. J. Timmermans, *J. Chim. Phys.* **35**, 331 (1938).
11. S.C. Abrahams and W.N. Lipscombe, *Acta Crystallogr.* **5**, 93 (1952).
12. D. André, A. Dworkin, P. Figuiere, A.H. Fuchs, and H. Szwarc, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 4 (1985).
13. D. André and H. Szwarc, *J. Phys.* **47**, 61 (1986).
14. F. Dunstetter, D. André, A. Gonthier-Vassal, H. Szwarc, N. Ratovelomana, and M.F. Lautie, *Chem. Phys.* **175**, 475 (1993).
15. F. Damay, J. Rodriguez-Carvajal, D. André, F. Dunstetter, and H. Szwarc, *Acta Crystallogr. B* **64**, 589 (2008).
16. D. André, P. Figuiere, R. Fourme, M. Ghelfenstein, D. Labarre, and H. Szwarc, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 299 (1984).
17. G. Paliani, A. Poletti, and Gataliotti, *Chem. Phys. Lett.* **18**, 525 (1973).
18. P.R. Salvi, M.G. Migliorini, and G. Sbrana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **35**, 239 (1976).
19. W.E. Sanford and R.K. Boyd, *Can. J. Chem.* **54**, 2773 (1976).
20. Г.А. Вдовиченко, А.И. Кривчиков, О.А. Корольюк, О.О. Романцова, *ФНТ* **40**, 1430 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 1112 (2014)].
21. В.А. Константинов, С.А. Смирнов, В.П. Ревякин, *ИТЭ* **42**, 145 (1999) [V.A. Konstantinov, S.A. Smirnov, and V.P. Revyakin, *Instr. Exp. Tech.* **42**, 133 (1999)].
22. G.E. Bacon, N.A. Curry, and S.A. Wilson, *Proc. Roy. Soc.* **279**, 98 (1964).
23. A.R. Ubbelohde, *Melting and Crystal Structure*, Clarendon Press, Oxford (1965).
24. E.R. Andrew and R.G. Eades, *Proc. Roy. Soc. A* **218**, 537 (1953).
25. G.B. Guthrie, D.W. Scott, W.N. Hubbard, C. Katz, J.P. McCullough, M.E. Williamson, and G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4662 (1952).
26. R. Fourme, *Acta Crystallogr. B* **28**, 2984 (1972).
27. A.J. Ripmeester and B.A. Dunnel, *Can. J. Chem.* **52**, 191 (1974).
28. H.L. Strauss, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **34**, 301 (1983).
29. D.R. Douslin and H.M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 173 (1946).
30. A. Torrisi, C.K. Leech, K. Shankland, W.I.F. David, R.M. Ibberson, J. Benet-Buchholz, R. Boese, M. Leslie, C.R.A. Catlow, and S.L. Price, *J. Phys. Chem.* **112**, 3746 (2008).
31. J.W. Mack and D.A. Torcia, *J. Phys. Chem.* **95**, 4207 (1991).
32. O. Haida, H. Suga, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 802 (1977).
33. R.M. Ibberson, M.T.F. Telling, and S. Parson, *Cryst. Growth Des.* **8**, 512 (2008).
34. Z.M. El Saffar, R.G. Eades, and J.P. Llewellyn, *J. Chem. Phys.* **50**, 3462 (1969).
35. J.G. Aston, G.J. Szasz, and H.L. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1135 (1943).

36. R. Kahn, R. Fourme, D. André, and M. Renaud, *Acta Crystallogr. B* **29**, 131 (1973).
37. E.R. Andrew and R.G. Eades, *Proc. Roy. Soc. A* **216**, 398 (1953).
38. D.G. Cahil, S.K. Watson, and R.O. Pohl, *Phys. Rev. B* **46**, 6131 (1992).
39. H. Yasuda, *J. Low Temp. Phys.* **31**, 223 (1978).
40. V.A. Konstantinov, in: *Heat Transfer — Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems*, Aziz Belmiloudi (ed.) “InTech” Open Access Publisher (2011).
41. В.А. Константинов, *ФНТ* **29**, 567 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 422 (2003)].

### Isochoric thermal conductivity of the “plastic” phases of cyclic hydrocarbons. Thiophene

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

Isochoric thermal conductivity of solid thiophene has been measured in the “plastic” phase I for the samples

with different molar volumes in a temperature range from 170 K up to the onset of melting. The thermal conductivity increases with temperature for all samples. A comparison is made with the isochoric thermal conductivity of other cyclic hydrocarbons in the “plastic” phases. It is shown that the effect observed correlates with changes in magnitude of the second NMR momentum across the “plastic” phases and, accordingly, with the degree of disinhibition of rotational motion of the molecules.

PACS: **66.70.-f** Nonelectronic thermal conduction and heat-pulse propagation in solids; thermal waves;  
*63.20.kk* Phonon interactions with other quasiparticles.

Keywords: thermal conductivity, solid thiophene, phonons, “diffusive” modes.