

Теплопроводность твердого тиофена в несоразмерном ориентационном состоянии

О.А. Королюк, А.И. Кривчиков, Г.А. Вдовиченко, О.О. Романцова, Ю.В. Горбатенко

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

Статья поступила в редакцию 6 октября 2015 г., опубликована онлайн 23 ноября 2015 г.

Измерена теплопроводность твердого тиофена при равновесной упругости пара при $2\text{ К} < T < 170\text{ К}$ в последовательности несоразмерных метастабильных ориентационно разупорядоченных фаз Π , Π_1 , Π_2 и Π_{2g} с различной степенью ориентационного упорядочения молекул. Установлено, что в фазовых состояниях Π , Π_1 и Π_2 с динамическим ориентационным беспорядком молекул теплопроводность не зависит от температуры. Показано, что температурная зависимость теплопроводности $\kappa(T)$ ориентационных стекол V_g и Π_{2g} (несоразмерного) не проявляет аномалий, характерных для аморфных веществ и стекол. В состоянии несоразмерного ориентационного стекла Π_{2g} температурная зависимость теплопроводности имеет вид колокола, типичного для теплопроводности кристаллов с дальним ориентационным порядком. В состоянии Π_{2g} с понижением температуры от T_g почти до 10 К теплопроводность растет по закону $\kappa(T) = A/T + B$, где первое слагаемое описывает вклад распространяющихся фононов, средняя длина свободного пробега которых больше, чем половина длины волны фонона. Слагаемое B связано с вкладом локализованных коротковолновых, или «диффузных», колебательных мод. При низких температурах $T \leq 7\text{ К}$ с ростом температуры наблюдается рост $\kappa(T) \propto T^3$, который соответствует механизму граничного рассеяния фононов.

Виміряно теплопровідність твердого тиофену при рівноважній пружності пари при $2\text{ К} < T < 170\text{ К}$ в послідовності нерозмірних метастабільних орієнтаційно розупорядкованих фаз Π , Π_1 , Π_2 і Π_{2g} з різним ступенем орієнтаційного впорядкування молекул. Встановлено, що в фазових станах Π , Π_1 і Π_2 з динамічним орієнтаційним безладдям молекул теплопровідність не залежить від температури. Показано, що температурна залежність теплопровідності $\kappa(T)$ орієнтаційних стекол V_g і Π_{2g} (нерозмірного) не проявляє аномалій, характерних для аморфних речовин і стекол. У стані нерозмірного орієнтаційного скла Π_{2g} температурна залежність теплопровідності має вигляд колоколу, типовий для теплопровідності кристалів з далеким орієнтаційним порядком. У стані Π_{2g} зі зниженням температури від T_g майже до 10 К теплопровідність зростає за законом $\kappa(T) = A/T + B$, де перший доданок описує внесок фононів, що поширюються, у яких середня довжина вільного пробігу більше, ніж половина довжини хвилі фонона. Доданок B пов'язаний із внеском локалізованих короткохвильових, або «дифузних», коливальних мод. При низьких температурах $T \leq 7\text{ К}$ зі зростанням температури спостерігається зростання $\kappa(T) \propto T^3$, що відповідає механізму граничного розсіювання фононів.

PACS: **65.60.+a** Тепловые свойства аморфных твердых тел и стекол: теплоемкость, тепловое расширение и пр.;

66.70.-f Неэлектронная теплопроводность и распространение тепловых импульсов в твердых телах; тепловые волны;

63.20.-e Фононы в кристаллических решетках.

Ключевые слова: теплопроводность, тиофен, полиморфизм, ориентационный беспорядок, несоразмерные фазы.

Введение

Теплопроводность чрезвычайно чувствительна к дефектной структуре образца, а также к тонким деталям, касающимся молекулярного движения. Поэтому тепло-

проводность можно использовать как инструмент для исследования различных фаз и фазовых переходов в твердых веществах.

В диэлектрических ориентационно упорядоченных молекулярных кристаллах теплопроводность имеет вид

колокола с ярко выраженным максимумом и может изменяться по величине на несколько порядков в зависимости от температуры (кристаллоподобное поведение зависимости теплопроводности от температуры). В стеклах же, независимо от типов связи, в отличие от соответствующих им кристаллов, теплопроводность низкая, а температурная зависимость совершенно иная. Типичным для стекол аномальным поведением температурной зависимости теплоемкости является линейное возрастание с ростом температуры при температурах ниже 2 К, затем наличие калориметрического «бозонного пика» в зависимости приведенной теплоемкости от температуры. Типичным (аномальным) поведением зависимости $\kappa(T)$ стекол в области низких температур (ниже 2 К) при повышении температуры является квадратичная зависимость $\kappa(T)$, плато и последующий монотонный рост коэффициента $\kappa(T)$ (аморфноподобное поведение $\kappa(T)$). Линейное возрастание теплоемкости с ростом температуры соответствует квадратичной зависимости теплопроводности при $T < 2$ К, а «бозонный пик» в зависимости приведенной теплоемкости от температуры соответствует плато на зависимости $\kappa(T)$ в одной и той же температурной области вблизи температур 5–10 К.

Такое поведение тепловых свойств объясняется присутствием в стеклах двухуровневых систем (ДУС) и низкочастотных локализованных колебательных мод, которые при взаимодействии с фононами приводят к появлению типичных для стекол аномалий. В работах [1,2] было показано, что для твердого протонированного и дейтерированного этанола решающим фактором, определяющим поведение теплопроводности, является наличие ориентационного беспорядка, даже в случае, когда центры масс молекул находятся в узлах кристаллической решетки. Однако в недавних исследованиях ультрастабильных стекол индометацина [3] низкотемпературные аномалии теплоемкости не были обнаружены, что, по мнению авторов, обусловлено заметным уменьшением низкочастотных туннельных возбуждений в специально изготовленном анизотропном молекулярном стекле (the vapor-deposited glass). При исследовании низ-

котемпературных тепловых свойств молекулярных кристаллических веществ с несоразмерной структурой [4–6] выявлено отклонение температурного поведения теплоемкости от модели Дебая. В работе [7] для несоразмерного изолятора ThBr₄ сделан вывод, что теплоемкость таких структур проявляет характерные для аморфных веществ низкотемпературные аномалии. Цель настоящей работы — исследование низкотемпературной теплопроводности тиофена как вещества, образующего несоразмерные структуры, чтобы проверить, обладает ли $\kappa(T)$ тиофена аномалиями, характерными для аморфных веществ и стекол.

В данной работе экспериментально исследована температурная зависимость теплопроводности твердого тиофена, который при низких температурах можно считать примером нового вида разупорядоченных материалов — несоразмерного ориентационного стекла (incommensurate glassy crystals) [8]. Работа является продолжением исследований методом изобарной теплопроводности в широкой области температур циклических веществ, таких как циклогексен [9], цианоциклогексан, циклогексанол [10], тиофен в «пластической» фазе [11].

Молекула тиофена C₄H₄S — пятичленный гетероцикл. Твердый тиофен, образованный плоскими жесткими молекулами, может находиться в различных фазах, включая и несоразмерные. Большое количество фаз тиофена обеспечивается реориентационным движением пятичленных молекул в плоскости кольца, которое сохраняется почти до 40 К.

Калориметрические и структурные исследования тиофена показывают [12–15], что в зависимости от условий охлаждения можно получить две последовательности (термодинамически стабильных и метастабильных) фазовых ориентационных состояний (см. табл. 1 [16]). В каждой из этих последовательностей существует свое состояние низкотемпературного ориентационного стекла (OG): V_g и П_{2g} [12]. Структурные исследования указывают на наличие динамического ориентационного беспорядка молекул тиофена в двух последовательностях фаз. Было показано, что природа этого беспорядка связана с реориентациями молекулы в плос-

Таблица 1. Последовательность стабильных и метастабильных фаз кристаллического тиофена при атмосферном давлении [16]

T , К	–42		112,35	138,5	170,7	175,03	235,02	
Род/тип перехода	T_g		1st	2nd	1st	2nd	плавление	
Стабильные фазы	V _g	V $P2_1 (Z=8)$	IV $P2_1$	III $Pnma (Z=4)$	II $Cmca$	I $Cmca (Z=4)$	жидкость	
Метастабильные фазовые состояния	П _{2g}	П ₂	П ₁		П ₁ '			
Род/тип перехода	T_g		1st	2nd	2nd		плавление	
T , К	~37		90,76	139,2	175,03		235,02	

П р и м е ч а н и я: Цветом выделены несоразмерные фазы. Стрелкой показано возможное необратимое П₁' → П₁ превращение.

кости. Структура типа «елочки», в которую выстраиваются молекулы тиофена, наблюдается во всех фазах.

При охлаждении жидкости ниже температуры плавления $T_m = 235$ К при атмосферном давлении образуется фаза I. Охлаждение фазы I всегда приводит к последовательности фаз: $I \rightarrow II \rightarrow II_1 \rightarrow II_2$. Чтобы получить последовательность стабильных фаз, необходимо отжечь фазу II' (которая является фазой II в ее метастабильной форме [15]) вблизи температуры 160 К либо охлаждать образец предельно медленно, что равносильно отжигу, в результате чего происходит необратимая трансформация фазы II' в фазу III. Фаза I — ориентационно разупорядоченный пластический кристалл, который имеет базоцентрированную орторомбическую структуру $Cmca$ [8,13], $Z = 4$ (Z — количество молекул в элементарной ячейке). Атом серы в молекуле тиофена в этой фазе динамически разупорядочен по 20-ти позициям.

При охлаждении фазы I ниже температуры 175 К происходит переход в несоразмерную фазу II [8], которая соответствует суперструктуре фазы I. При очень медленном охлаждении из фазы II при $T = 170,7$ К образуется ориентационно разупорядоченная кристаллическая фаза III — соразмерная орторомбическая структура $Pnma$, $Z = 4$ [13]. Динамика молекул близка к динамике в фазе I, молекулы испытывают реориентационное движение. В этой фазе в молекуле тиофена атом серы может быть делокализованным по 10-ти позициям. При дальнейшем охлаждении при температуре 138,5 К происходит переход в фазу IV, соответствующую несоразмерной суперструктуре фазы III [8,16]. Эта несоразмерность относительно ориентационного порядка, вероятно, результат прогрессирующего упорядочения молекул тиофена в плоскости кольца; упорядочение с понижением температуры приводит к затормаживанию вращательного движения молекул [13].

При охлаждении ниже 112,35 К из фазы IV в результате перехода первого рода возникает фаза V — моноклинная $P2_1$ суперструктура фазы III с удвоенным решеточным параметром a и $Z = 8$, как показано в работе [8] для дейтерированного тиофена. В этой фазе отсутствуют переориентации молекул, а имеются только большие либрационные колебания [18]. При понижении температуры ниже ~ 42 К возникает состояние OG V_g кристалла тиофена, соответствующее замораживанию вращательного движения молекул в плоскостях колец в узлах орторомбической решетки [12,19]. Похожее OG состояние наблюдалось в других молекулярных кристаллах, образованных циклическими молекулами, например, в циклогексене [9], циклогексаноле $C_6H_{11}OH$ и его аналоге цианоциклогексане $C_6H_{11}CN$ [10].

Следует отметить, что фазы II, II₁ и II₂ — несоразмерные, структуры их соответствуют орторомбическим суперструктурам фазы I; при понижении темпе-

ратуры в преобразованиях и эволюции метастабильных фаз во время фазовых переходов ($II \rightarrow II_1 \rightarrow II_2$) орторомбическая решетка фазы I существует как каркас, в рамках которого возрастает структурная сложность этих суперструктур. Тем не менее средние геометрические характеристики суперструктур, которые возникают в фазе II, сохраняются [15]. Как в последовательности стабильных фаз, так и в последовательности метастабильных фаз обе фазы, участвующие в каждом переходе — $IV \rightarrow III$, $II_2 \rightarrow II_1$ и $II \rightarrow I$, — очень близки с точки зрения структуры и динамического поведения молекул [15].

Теплопроводность твердого тиофена $\kappa(T)$ в последовательности стабильных фаз изучена нами в предыдущей работе [20]. В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования теплопроводности тиофена в последовательности метастабильных фаз, а также дано сравнение зависимостей $\kappa(T)$, соответствующих обоим последовательностям.

Эксперимент

Эксперимент проведен на установке по измерению теплопроводности методом стационарного плоского теплового потока при равновесной упругости пара в области температур 2–170 К. Конструкция установки позволяет автоматически контролировать нагрев/охлаждение образца, обеспечивая требуемые условия для получения необходимого фазового состояния исследуемых образцов, а также проводить автоматизированные измерения коэффициента теплопроводности [21]. Образец заливали в измерительный контейнер при комнатной температуре, обдувая потоком газа ^4He . Газ использовали для улучшения теплообмена между образцом и контейнером, а также для исключения влияния влаги и кислорода из воздуха. Для исследований использован тиофен фирмы Sigma-Aldrich (чистота выше 99%). Проведено пять серий экспериментов. Каждый раз вначале образец был получен в метастабильной форме, после чего измерена его теплопроводность $\kappa(T)$ при понижении температуры вплоть до самых низких температур эксперимента, потом — при повышении температуры. Затем каждый образец был трансформирован в стабильную фазу III, и снова измерена $\kappa(T)$ в последовательности стабильных фаз, вначале при понижении температуры, затем при ее повышении.

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплопроводности $\kappa(T)$ тиофена в области температур от 2 до 170 К, измеренная в последовательности метастабильных несоразмерных фаз II_{2g} , II_2 , II_1 , II. Обращает на себя внимание, что в состоянии ориентационного стекла II_{2g} зависимость $\kappa(T)$ имеет вид колокола с хорошо очерченным максимумом, как в случае ориентационно упорядоченных молекулярных кристаллов. Такое поведение $\kappa(T)$ не характерно для стекол, поскольку

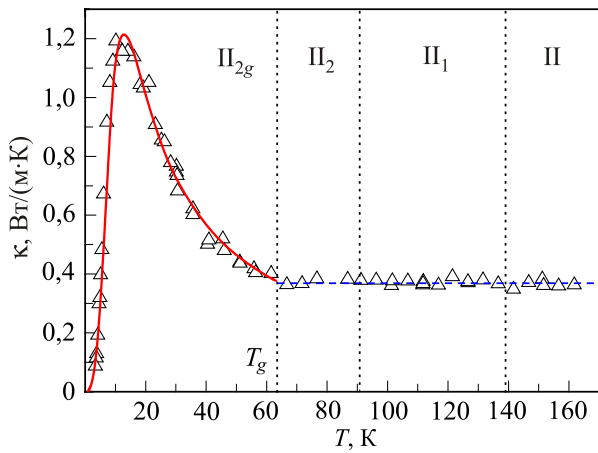


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности $\kappa(T)$ тиофена в последовательности метастабильных несоразмерных фазовых состояний Π_{2g} , Π_2 , Π_1 , Π . Символы — экспериментальные данные. Пунктирные линии обозначают температуры фазовых переходов, T_g — температура стеклования. Сплошная линия — зависимость $\kappa^{-1}(T) = \kappa_b^{-1}(T) + \kappa_{ph}^{-1}(T)$, где $\kappa_b(T) = 0,0025T^3$ Вт/(м·К), $\kappa_{ph}(T) = (20/T + 0,06)$ Вт/(м·К). Штриховая линия — $\kappa = 0,373$ Вт/(м·К).

в стеклах в области температур 5–10 К в теплопроводности наблюдается плато и последующий монотонный рост с возрастанием температуры.

В тиофене в несоразмерном состоянии Π_{2g} при низких температурах с повышением температуры наблюдается рост $\kappa_b(T) = 0,0025 T^3$ Вт/(м·К), что соответствует рассеянию фононов межзеренными границами. Фононный максимум наблюдается при $T_{max} \approx 10$ К. Теплопроводность в максимуме составляет $\kappa_{max} = 1,2$ Вт/(м·К). С повышением температуры $T > 20$ К теплопроводность убывает по зависимости $\kappa_{ph}(T) = (20/T + 0,06)$ Вт/(м·К). Это свидетельствует о высокой степени влияния на теплопроводность резистивных процессов фонон-фононного рассеяния, которые характерны для полностью упорядоченных кристаллов в области температур выше T_{max} . Экспериментальные данные в состоянии Π_{2g} хорошо описываются зависимостью $\kappa^{-1}(T) = \kappa_b^{-1}(T) + \kappa_{ph}^{-1}(T)$, что соответствует аддитивному вкладу двух основных механизмов рассеяния фононов: низкотемпературного граничного и высокотемпературного фононного. Эта зависимость показана на рис. 1 сплошной линией. Выше температуры 63 К, при переходе к активному ориентационному движению молекул в плоскости кольца молекулы, во всех метастабильных несоразмерных фазах Π_2 , Π_1 и Π можно видеть, что теплопроводность ведет себя одинаковым образом — не зависит от температуры и $\kappa = 0,373$ Вт/(м·К).

Температурная зависимость теплопроводности тиофена, измеренная в последовательности стабильных фаз V_g –III от 2 до 170 К [20], представлена на рис. 2. В це-

лом поведение $\kappa(T)$ похоже на зависимость, наблюдаемую в предыдущем случае. Однако существуют и значительные отличия. Поведение $\kappa(T)$ в случае последовательности стабильных фаз в различных фазах отличается. Теплопроводность $\kappa(T)$ в состоянии V_g имеет форму колокола и ведет себя подобно теплопроводности ориентационно упорядоченных кристаллов, т.е. аномалии, характерные для стекол, отсутствуют. При низких температурах с повышением температуры наблюдается рост теплопроводности по зависимости, приближающейся к квадратичной и соответствующей рассеянию фононов дислокациями: $\kappa_{dis}(T) = 0,05T^2$ Вт/(м·К). Ярко выраженный фононный максимум наблюдается при температуре $T_{max} \approx 8$ К. Величина теплопроводности в максимуме составляет $\kappa_{max} = 1,6$ Вт/(м·К). При повышении температуры $T > 20$ К наблюдается убывание $\kappa(T)$ обратно пропорционально температуре: $\kappa_{ph}(T) = 25/T$ Вт/(м·К). Это говорит о том, что резистивные процессы фонон-фононного рассеяния, которые характерны для полностью упорядоченных кристаллов в области температур выше T_{max} , оказывают сильное влияние на теплопроводность тиофена в состоянии V_g . Однако эти резистивные процессы слабее, чем в состоянии Π_{2g} , рассеяние фононов меньше, поэтому теплопроводность выше при одной и той же температуре. Более слабая интенсивность фонон-фононных процессов рас-

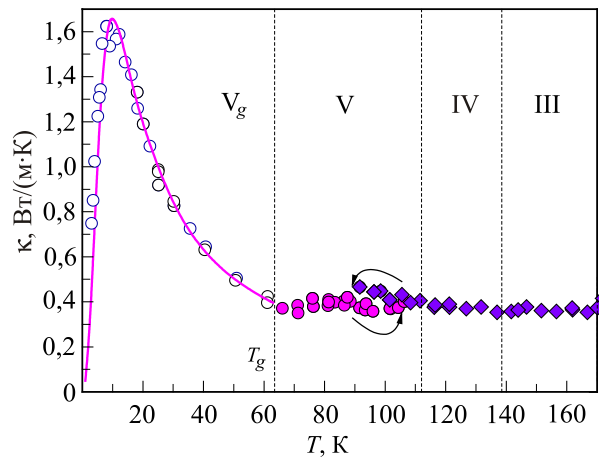


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость теплопроводности тиофена в последовательности термодинамически стабильных фаз III– V_g [20]. Символы — экспериментальные данные: ориентационное стекло (\circ), фаза V (\bullet), фазы IV и III (\blacklozenge). Вертикальные штриховые линии обозначают температуры фазовых переходов согласно табл. 1, T_g — температура стеклования. Сплошная линия — зависимость $\kappa^{-1}(T) = \kappa_{dis}^{-1}(T) + \kappa_{ph}^{-1}(T)$, где $\kappa_{dis}(T) = 0,05T^2$ Вт/(м·К), $\kappa_{ph}(T) = 25/T$ Вт/(м·К). V_g — ориентационное стекло, V — кристаллическая фаза с большими либрационными колебаниями молекул, IV — несоразмерная фаза; III — кристаллическая фаза с динамическим ориентационным беспорядком молекул. Стрелками указан гистерезис теплопроводности.

сеяния и более высокая величина κ_{\max} в состоянии V_g по сравнению с Π_{2g} не удивительны, поскольку фаза III получена из фазы II' путем превращения и последующего отжига. Экспериментальные данные в состоянии V_g хорошо описываются зависимостью $\kappa^{-1}(T) = \kappa_b^{-1}(T) + \kappa_{ph}^{-1}(T)$, аддитивность вкладов двух механизмов рассеяния фононов — низкотемпературного и высокотемпературного — выполняется и в случае теплопроводности тиофена в состоянии V_g . Эта зависимость представлена на рис. 2 сплошной линией. С дальнейшим нагревом, при переходе через температуру стеклования из состояния V_g в фазу V, начинается активное ориентационное движение молекул в плоскости кольца молекулы, поэтому в фазе V теплопроводность практически не зависит от температуры: $\kappa = 0,385$ Вт/(м·К), см. рис. 2.

Изменения характера температурной зависимости теплопроводности в различных состояниях последовательности стабильных фаз наиболее отчетливо наблюдаются в функциональной зависимости $\kappa(T)T$ от температуры, см. рис. 3. Следует заметить, что в области температур 91–105 К, незначительно ниже температуры фазового превращения первого рода между фазами V и IV, наблюдается небольшой, но отчетливый гистерезис теплопроводности, связанный с переохлаждением фазы IV, как показано стрелками на рис. 2 и 3. Это явление, предположительно, может быть обусловлено незначительным количеством примеси в образце [22], которое также может влиять на температуру стеклования и температуры фазовых переходов. Особо подчеркнем, что в последовательности метастабильных

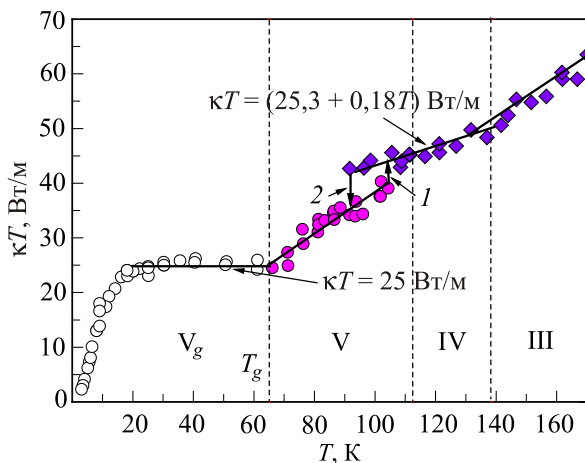


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Теплопроводность тиофена в последовательности стабильных фаз V_g –III в зависимости от температуры [20]. Символы — см. рис. 2. Вертикальные штриховые линии соответствуют температурам фазовых переходов согласно табл. 1, T_g — температура стеклования. Сплошные прямые линии — зависимость $\kappa(T)T = A + BT$, параметры A и B приведены в табл. 2. Стрелками 1 и 2 указаны скачки теплопроводности при нагреве и охлаждении образца соответственно.

фаз гистерезис теплопроводности не обнаружен. При дальнейшем нагреве и переходе в несоразмерную фазу IV снова появляется зависимость теплопроводности от температуры: $\kappa(T) = (25,3/T + 0,18)$ Вт/(м·К). Интересной особенностью является то, что несоразмерная структура фазы IV не приводит к появлению каких-либо аномалий зависимости теплопроводности. При нагреве фазы IV и переходе в соразмерную фазу III теплопроводность перестает зависеть от температуры: $\kappa(T) = 0,373$ Вт/(м·К).

Отметим, что поведение $\kappa(T)$ последовательности стабильных фаз непосредственно связано с изменением характера ориентационного движения молекул тиофена во время нагрева при переходе различных ориентационных состояний от фазы V_g до III.

Обсуждение

Исследованные в предыдущих работах температурные зависимости теплопроводности циклических веществ циклогексанола и цианоциклогексана [10] в ОГ состоянии показывают наличие размытого плато в области температур 5–10 К. Размытое плато наблюдалось и на кривых теплопроводности простых молекулярных спиртов в состоянии ОГ — протонированного и дейтерированного этанолов [1,2]. Кристаллическая решетка перечисленных выше веществ в состоянии ОГ имеет кубическую структуру. Еще одно циклическое вещество — циклогексен C_6H_{10} [9] — в состоянии ориентационного стекла I_g тоже имеет кубическую структуру кристаллической решетки, однако на кривой зависимости $\kappa(T)$ отсутствует плато, характерное для теплопроводности аморфных веществ, а теплопроводность в зависимости от температуры имеет вид колокола, см. рис. 4. Циклогексанол, цианоциклогексан, протонированный и дейтерированный этанола в состоянии ОГ, которые показывали низкотемпературные аномалии в теплопроводности, а также циклогексен в ОГ состоянии без аномалий, являются соразмерными структурами. Низкотемпературная зависимость теплопроводности тиофена в ОГ состояниях V_g (соразмерное) и Π_{2g} (несоразмерное) показывает поведение, характерное для молекулярных ориентационно упорядоченных кристаллов, то есть отсутствие аномалий, которые неизбежно приводили бы и к аномалиям в теплоемкости, характерным для аморфных веществ. Такой вывод не согласуется с общим выводом работы [7], что теплоемкость несоразмерных структур имеет низкотемпературные аномалии, которые типичны для аморфных веществ (линейное возрастание с ростом температуры при температурах ниже 2 К и наличие калориметрического «бозонного пика» в зависимости приведенной теплоемкости от температуры).

На рис. 4 приведены температурные зависимости теплопроводности $\kappa(T)$ ориентационных стекол тиофена и

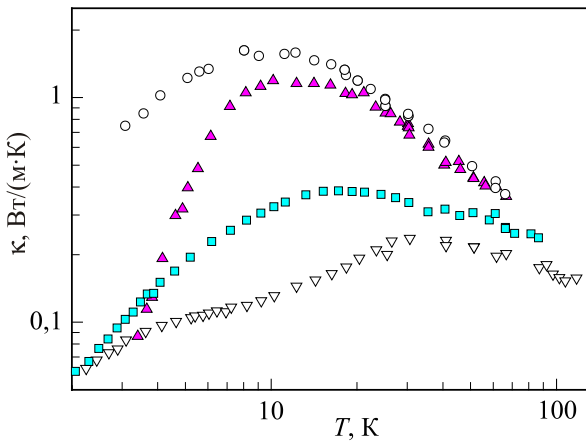


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости теплопроводности тиофена, циклогексена и циклогексанола. Символы: тиофен, стабильное состояние V_g (\circ), тиофен, метастабильное несоизмеримое состояние Π_{2g} (\blacktriangle), циклогексен, состояние I_g [\square], циклогексанол, ОГ состояние [∇].

для сравнения данные I_g циклогексена [9] и циклогексанола [10]. Температурное поведение зависимости $\kappa(T)$ тиофена в состоянии V_g ближе к поведению зависимости $\kappa(T)$ циклогексена, чем $\kappa(T)$ циклогексанола. Можно видеть, что форма кривой $\kappa(T)$ тиофена в состоянии V_g похожа на форму кривой $\kappa(T)$ I_g циклогексена: при $T \leq 5$ К наклон кривых зависимости $\kappa(T)$ практически совпадает, что говорит об идентичных механизмах рассеяния фононов в этой температурной области. Величина фононного максимума κ_{\max} в состоянии V_g тиофена примерно в 4 раза больше, чем κ_{\max} в циклогексене. В области температур $T > 30$ К на теплопроводность I_g циклогексена, как и в случае двух ориентационных стекол тиофена, оказывают влияние процессы фонон-фононного рассеяния и локализованные коротковолновые, или так называемые «диффузные», колебательные моды [9]. Что касается $\kappa(T)$ ОГ циклогексанола, то температурная зависимость его теплопроводности демонстрирует аномалии, присущие стеклам: низкая теплопроводность, в области температур $5 \text{ К} \leq T \leq 10 \text{ К}$ наблюдается размытое плато и последующий незначительный рост теплопроводности с ростом температуры. С дальнейшим повышением температуры $T > 50$ К на теплопроводность циклогексанола также оказывают влияние процессы фонон-фононного рассеяния и локализованные коротковолновые колебательные моды [10]. Поведение $\kappa(T)$ тиофена в несоизмеримом состоянии Π_{2g} в области высоких температур $T > 20$ К близко к поведению, наблюдаемому и в состоянии V_g ; однако при низких температурах $T \leq 7$ К поведение $\kappa(T)$ сильно отличается от $\kappa(T)$ веществ с циклической формой молекулы — циклогексанола, циклогексена и даже V_g тиофена. Наблюдаемый рост $\kappa(T) \propto T^3$ с ростом температуры Π_{2g} тиофена соответствует механизму граничного рассеяния фоно-

нов. По оценке, характерный размер зерна составляет $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ мм; для расчета этой величины использованы значения скорости звука $v = 2240$ м/с и плотности $\rho = 967$ кг/м³ для случая ОГ циклогексанола [10].

Отсутствие плато на кривых зависимости $\kappa(T)$ ориентационных стекол тиофена и циклогексена может быть вызвано особенностями упорядочения молекул. Молекулы тиофена упорядочены в плоскостях, а разупорядочение возникает только по положению атома серы в молекуле, т.е. молекулы располагаются слоями, в которых их ориентация заморожена в случайном положении. Циклогексен в состоянии I_g имеет пространственную симметрию $Pa3$ [23]. Молекулы циклогексена в этом состоянии располагаются объемными слоями, выстраиваясь «елочкой» (шевронный мотив). ОГ состояние циклогексанола представлено кубической фазой с симметрией $Fm3m$ [24,25], что соответствует более равномерному объемному расположению молекул. Причиной этого может служить присутствие группы $-\text{OH}$, которая приводит к возникновению сильных водородных связей и препятствует упаковке молекул слоями. Структурная симметрия ориентационного стекла цианоциклогексана не изучена, но наличие $-\text{CN}$ группы и похожее с циклогексанолом поведение $\kappa(T)$ [10] свидетельствуют в пользу равномерного объемного расположения молекул. Таким образом, в кристаллической структуре ориентационных стекол тиофена и циклогексена возникает выделенное направление.

Подобная анизотропия появляется и в ультрастабильных стеклах индометацина [3], которые получают путем конденсации пара на холодную подложку. В результате конденсации образуются слои плоских молекул, хаотично расположенных друг относительно друга, но каждый последующий слой имеет упорядочение относительно предыдущего слоя. Ослабление аморфноподобного и усиление кристаллоподобного поведения $\kappa(T)$ веществ с подобной структурой может быть вызвано именно возникновением ориентационных корреляций между молекулами, что приводит к уменьшению количества двухуровневых систем (по аналогии с ультрастабильными стеклами индометацина).

В общем виде при $T > 20$ К экспериментальные данные $\kappa(T)$ тиофена в последовательности как стабильных, так и метастабильных фаз можно описать зависимостью $\kappa(T) = A/T + B$. Слагаемое A/T определяет вклад в теплопроводность распространяющихся фононов, средняя длина свободного пробега которых больше, чем половина длины волны фонона. Независимое от температуры слагаемое B связано с дополнительным механизмом переноса тепла локализованными коротковолновыми «диффузными» колебательными модами, средняя длина свободного пробега которых сравнима с половиной длины волны фонона. Их вклад может быть описан высокотемпературным

пределом теплопроводности по модели Кахилла–Поля [26–28]. Зависимость $A/T + B$ хорошо аппроксимирует теплопроводность твердых спиртов в ориентационно упорядоченной фазе в высокотемпературной области: метилового, протонированного этилового и 1-пропилового [29], дейтерированного этилового [2] и 1-бутилового [30]. Эти кристаллические вещества, образованные молекулами с водородной связью, характеризуются сильными процессами фонон-фононного рассеяния, зависящими от массы молекулы. В табл. 2 приведены параметры A и B , полученные путем линейной аппроксимации экспериментальных данных по теплопроводности тиофена при температурах > 20 К для различных состояний.

Значения параметра A , найденного для тиофена в состояниях Π_{2g} и V_g , по величине близки к значению этого параметра для дейтерированного этилового спирта и 1-бутилового спирта соответственно [30]. Отметим, что величина параметра A , характеризующего интенсивность фонон-фононных процессов рассеяния, почти одинакова в состояниях V_g , Π_{2g} и IV и равна нулю в фазах V и III, а также в метастабильных несоразмерных фазах Π_2 , Π_1 , II. Величина параметра B почти одинакова в фазах V, III и Π_2 , Π_1 , II. Таким образом, в фазах V, III и Π_2 , Π_1 , II, где молекулы имеют сильный ангармонический тип движения — либрации на большие углы и переориентации, — теплопроводность не зависит от температуры ($A = 0$). В состоянии V_g при $T > 20$ К, когда молекулярное движение замораживается и характеризуется только малоугловыми либрациями, теплопроводность обратно пропорциональна температуре; похожее поведение $\kappa(T)$ наблюдается и в состоянии Π_{2g} , разница заключается в незначительном «диффузном» вкладе. В фазе IV тиофена поведение $\kappa(T)$ аналогичное, однако величина слагаемого B в три раза превышает его величину в несоразмерном состоянии Π_{2g} . Такая разница в значениях B в состояниях IV и Π_{2g} может быть вызвана отжигом кристалла тиофена при получении последовательности стабильных фаз. Следу-

Таблица 2. Параметры A и B , количество молекул Z в элементарной ячейке для различных состояний тиофена

Состояние	Z	A , Вт/м	B , Вт/(м·К)
V_g	8	$25,0 \pm 0,3$	0
V	8	0	$0,385 \pm 0,005$
IV	4	$25,3 \pm 0,3$	$0,180 \pm 0,005$
III	4	0	$0,373 \pm 0,005$
Π_{2g}	4	$20,0 \pm 0,3$	$0,06 \pm 0,005$
Π_2	4	0	$0,373 \pm 0,005$
Π_1	4	0	$0,373 \pm 0,005$
II	4	0	$0,373 \pm 0,005$

Примечание: Цветом выделены несоразмерные фазы тиофена.

ет заметить, что количество молекул в элементарной ячейке Z в этих фазах одинаково.

При сравнении параметров, характеризующих низкотемпературные фазы V_g и Π_{2g} , можно видеть, что значение параметра B в фазе V_g ($Z = 8$) меньше, чем B , полученное для фазы Π_{2g} ($Z = 4$). Это согласуется с выводом работы [31] о том, что вклад локализованных «диффузных» мод обратно пропорционален числу молекул в элементарной ячейке и не зависит от температуры.

Выводы

В данной работе впервые измерена температурная зависимость теплопроводности твердого тиофена при равновесной упругости пара при $2 \text{ К} < T < 170 \text{ К}$ в последовательности метастабильных ориентационно упорядоченных несоразмерных фаз с различной степенью ориентационного упорядочения молекул: II, Π_1 , Π_2 и Π_{2g} — в ориентационном стекле с замороженным вращательным движением молекулы тиофена в плоскости кольца молекулы. Установлено, что в фазовых состояниях II, Π_1 и Π_2 с динамическим ориентационным беспорядком молекул теплопроводность тиофена не зависит от температуры. В состоянии несоразмерного ориентационного стекла Π_{2g} температурная зависимость теплопроводности имеет вид, типичный для теплопроводности кристаллов с дальним ориентационным порядком, что, по-видимому, обусловлено уменьшением количества ДУС (по аналогии с ультрастабильными стеклами индометацина) в результате возникновения ориентационных корреляций между молекулами. В этом состоянии с понижением температуры от T_g почти до 10 К теплопроводность растет по закону $\kappa(T) = A/T + B$, где первое слагаемое — вклад распространяющихся фононов, средняя длина свободного пробега которых больше, чем половина длины волны фонона. Слагаемое B — вклад локализованных коротковолновых, или «диффузных», колебательных мод. При низких температурах $T \leq 7 \text{ К}$ с ростом температуры наблюдается рост $\kappa(T) \propto T^3$, который соответствует механизму граничного рассеяния фононов. Показано, что температурная зависимость теплопроводности $\kappa(T)$ ориентационных стекол V_g и Π_{2g} не демонстрирует аномалий, характерных для аморфных веществ и стекол.

Работа поддержана совместным проектом НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований «Метастабильные состояния простых конденсированных систем» (договор № 7/Н-2013).

1. A.I. Krivchikov, A.N. Yushchenko, V.G. Manzhelii, O.A. Korolyuk, F.J. Bermejo, R. Fernandez-Perea, C. Cabrillo, and M.A. Gonzalez, *Phys. Rev. B* **74**, 060201(R) (2006).
2. A.I. Krivchikov, F.J. Bermejo, I.V. Sharapova, O.A. Korolyuk, and O.O. Romantsova, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 651 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 517 (2011)].

3. T.P. Castañeda, C.R. Tinoco, J.R.Viejo, and M.A. Ramos, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111**, 11275 (2014).
4. G. Remenyi, S. Sahling, K. Biljaković, D. Staresinic, J.-C. Lasjaunias, J.E. Lorenzo, P. Monceau, and A. Cano, *Archives-Ouvertes.fr* 01003785 (2014).
5. J. Etrillard, J. C. Lasjaunias, B. Toudic, and H. Cailleau, *Europhys. Lett.* **38**, 347 (1997).
6. J. Etrillard, J. C. Lasjaunias, K. Biljaković, B. Toudic, and G. Coddens, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2334 (1996).
7. G. Reményi, S. Sahling, K. Biljaković, D. Starešinić, J.-C. Lasjaunias, J.E. Lorenzo, P. Monceau, and A. Cano, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 195502 (2015).
8. D. André, C. Bessada, A.H. Fuchs, B. Rousseau, and H. Szwarc, *J. Phys. (France)* **49**, 281 (1988).
9. 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).
10. A.I. Krivchikov, O.A. Korolyuk, I.V. Sharapova, J.Ll. 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).
11. В.А. Константинов, В.В. Саган, В.П. Ревякин, А.В. Карачевцева, *ФHT* **41**, 278 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 213 (2015)].
12. P. Figuiere, H. Szwarc, M. Oguni, and S. Suga, *J. Chem. Thermodyn* **17**, 949 (1985).
13. D. Andre and H. Szwarc, *Phase Transitions* **31**, 59 (1991).
14. G. Waddington, J.W. Knowlton, D.W. Scott, G.D. Oliver, S.S. Tood, W.N. Hubbard, J.C. Smith, and H.M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 797 (1949).
15. D. Andre and H. Szwarc, *J. Phys.* **47**, 61 (1986).
16. F. Dunstetter, D. Andre, A. Gonthier-Vassal, H. Szwarc, N. Ratovelomanana, and M. Lautie, *Chem. Phys.* **175**, 475 (1993).
17. F. Damay, J. Rodriguez-Carvajal, D. Andre, F. Dunstetter, and H. Szwarc, *Acta Cryst. B* **64**, 589 (2008).
18. C. Bessada, A.H. Fuchs, J. Gallier, and B. Rousseau, *J. Phys. (France)* **50**, 855 (1989).
19. H. Szwarc, *Thermochim. Acta* **109**, 91 (1986).
20. Г.А. Вдовиченко, А.И. Кривчиков, О.А. Королюк, О.О. Романцова, *ФHT* **40**, 1430 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 1112 (2014)].
21. А.И. Кривчиков, Б.Я. Гордилов, О.А. Королюк, *ПТЭ* **48**, 153 (2005).
22. R.M. Ibberson, S. Parsons, D.R. Allan, and A.M.T. Bell, *Acta Cryst. B* **64**, 573 (2008).
23. R.M. Ibberson, M.T.F. Telling, and S. Parsons, *Crystal Growth Design* **8**, 512 (2008).
24. D. André, D. Ceccaldi, and H. Szwarc, *J. Phys. (France)* **45**, 731 (1984).
25. D. Ceccaldi, *Phys. Rev. B* **31**, 8221 (1985).
26. D.G. Cahill and R.O. Pohl, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **39**, 93 (1988).
27. D.G. Cahill and R.O. Pohl, *Phys. Rev. B* **35**, 4067 (1987).
28. D.G. Cahill, S.K. Watson, and R.O. Pohl, *Phys. Rev. B* **46**, 6131 (1992).
29. 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)].
30. O.A. Korolyuk, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 526 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 416 (2011)].
31. А.И. Кривчиков, О.О. Романцова, О.А. Королюк, Г.А. Вдовиченко, Ю.В. Горбатенко, *ФHT* **41**, 708, (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 551 (2015)].

Thermal conductivity of solid thiophene in incommensurate orientational phase

O.A. Korolyuk, A.I. Krivchikov, G.A. Vdovichenko, O.O. Romantsova, and Yu.V. Horbatenko

The thermal conductivity of solid thiophene has been measured on a sequence of incommensurate metastable orientationally disordered phases II, II₁, II₂ and II_{2g} having different degrees of orientational order of molecules. The measurements were performed under the equilibrium vapor tension at $T = 2-170$ K. It is found that the thermal conductivity is independent of temperature in phases II, II₁ and II₂, characterized by a dynamic orientational disorder of molecules. It is shown that the temperature dependences of the thermal conductivity $\kappa(T)$ of orientational glasses V_g and II_{2g} (incommensurate) exhibit no anomalies typical of amorphous substances and glasses. The dependence $\kappa(T)$ of incommensurate orientational glass II_{2g} has a bell-like shape characteristic of crystals possessing a long-range orientational order. As the temperature lowers from T_g to ≈ 10 K, the thermal conductivity of phase II_{2g} increases following the law $\kappa(T) = A/T + B$, where the first term describes the contribution of propagating phonons whose mean free paths are longer than the half-wavelength of the phonon. Term B is a feature of localized short-wavelength, or “diffuse”, vibrational modes. In the low temperature region $T \leq 7$ K, $\kappa(T) \propto T^3$ grows with increasing temperature, which corresponds to the mechanism of boundary phonon scattering.

PACS: **65.60.+a** Thermal properties of amorphous solids and glasses: heat capacity, thermal expansion, etc;
66.70.-f Nonelectronic thermal conduction and heat-pulse propagation in solids; thermal waves;
63.20.-e Phonons in crystal lattices.

Keywords: thermal conductivity, thiophene, polymorphism, orientational order, incommensurate phases.