

## 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  $\Pi$ ,  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$  и  $\Pi_{2g}$  с различной степенью ориентационного упорядочения молекул. Установлено, что в фазовых состояниях  $\Pi$ ,  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  с динамическим ориентационным беспорядком молекул теплопроводность не зависит от температуры. Показано, что температурная зависимость теплопроводности  $\kappa(T)$  ориентационных стекол  $V_g$  и  $\Pi_{2g}$  (несоразмерного) не проявляет аномалий, характерных для аморфных веществ и стекол. В состоянии несоразмерного ориентационного стекла  $\Pi_{2g}$  температурная зависимость теплопроводности имеет вид колокола, типичного для теплопроводности кристаллов с дальним ориентационным порядком. В состоянии  $\Pi_{2g}$  с понижением температуры от  $T_g$  почти до  $10\text{ К}$  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  $\Pi$ ,  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$  і  $\Pi_{2g}$  з різним ступенем орієнтаційного впорядкування молекул. Встановлено, що в фазових станах  $\Pi$ ,  $\Pi_1$  і  $\Pi_2$  з динамічним орієнтаційним безладдям молекул теплопровідність не залежить від температури. Показано, що температурна залежність теплопровідності  $\kappa(T)$  орієнтаційних стекол  $V_g$  і  $\Pi_{2g}$  (нерозмірного) не проявляє аномалій, характерних для аморфних речовин і стекол. У стані нерозмірного орієнтаційного скла  $\Pi_{2g}$  температурна залежність теплопровідності має вигляд колоколу, типовий для теплопровідності кристалів з далеким орієнтаційним порядком. У стані  $\Pi_{2g}$  зі зниженням температури від  $T_g$  майже до  $10\text{ К}$  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 ThBr<sub>4</sub> 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 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S — 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<sub>g</sub> и П<sub>2g</sub> [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]

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

Примечания: Цветом выделены несоразмерные фазы. Стрелкой показано возможное необратимое П<sub>1</sub>' → П<sub>1</sub> 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  $\sim 42$  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, II<sub>1</sub> и II<sub>2</sub> — 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  $^4\text{He}$ . 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

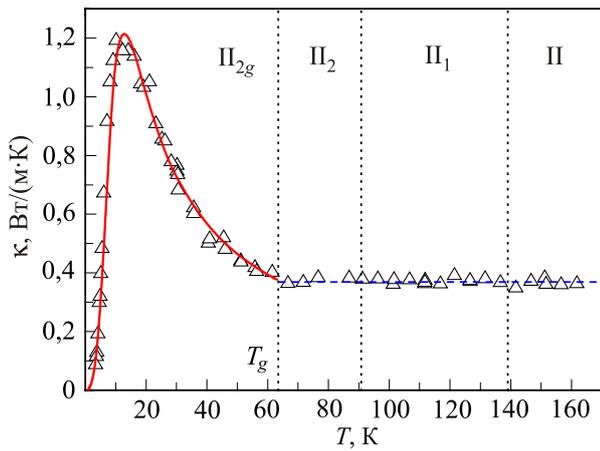


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности  $\kappa(T)$  тиофена в последовательности метастабильных несоизмерных фазовых состояний  $\Pi_{2g}$ ,  $\Pi_2$ ,  $\Pi_1$ ,  $\Pi$ . Символы — экспериментальные данные. Пунктирные линии обозначают температуры фазовых переходов,  $T_g$  — температура 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 несоизмерном состоянии  $\Pi_{2g}$  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  $\Pi_{2g}$  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 несоизмерных фазах  $\Pi_2$ ,  $\Pi_1$  и  $\Pi$  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  $\Pi_{2g}$ , рассеяние фононов меньше, поэтому теплопроводность выше при одной и той же температуре. Более слабая интенсивность фонон-фононных процессов рас-

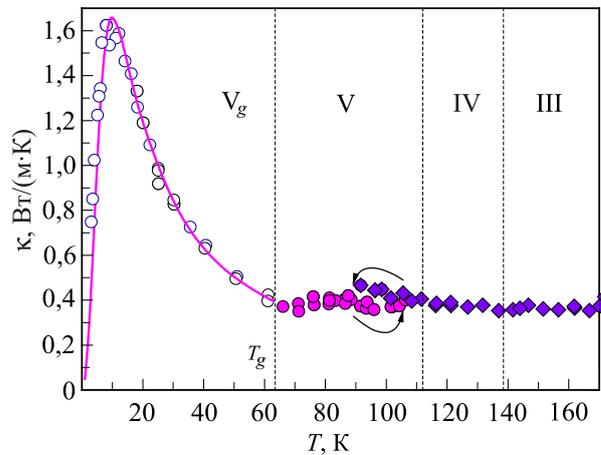


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость теплопроводности тиофена в последовательности термодинамически стабильных фаз III– $V_g$  [20]. Символы — экспериментальные данные: ориентационное стекло ( $\circ$ ), фаза V ( $\bullet$ ), фазы IV и III ( $\blacklozenge$ ). Вертикальные штриховые линии 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 — несоизмерная фаза; III — кристаллическая фаза с динамическим ориентационным беспорядком молекул. Стрелками указан гистерезис теплопроводности.

сеяния и более высокая величина  $\kappa_{\max}$  в состоянии  $V_g$  по сравнению с  $\Pi_{2g}$  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

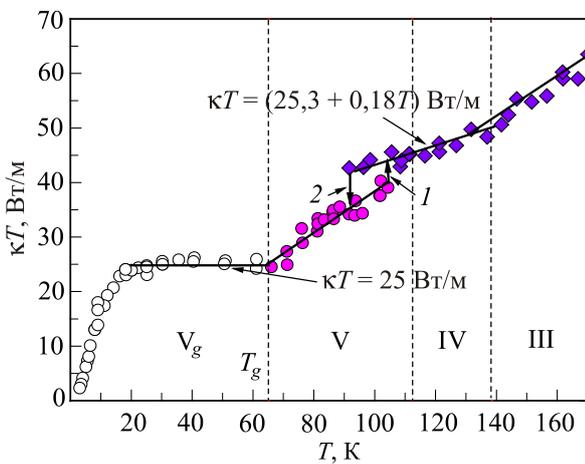


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Теплопроводность тиофена в последовательности стабильных фаз  $V_g$ –III в зависимости от температуры [20]. Символы — см. рис. 2. Вертикальные штриховые линии соответствуют температурам фазовых переходов согласно табл. 1,  $T_g$  — температура стеклования. Сплошные прямые линии — 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 этанолы 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  $\Pi_{2g}$  (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

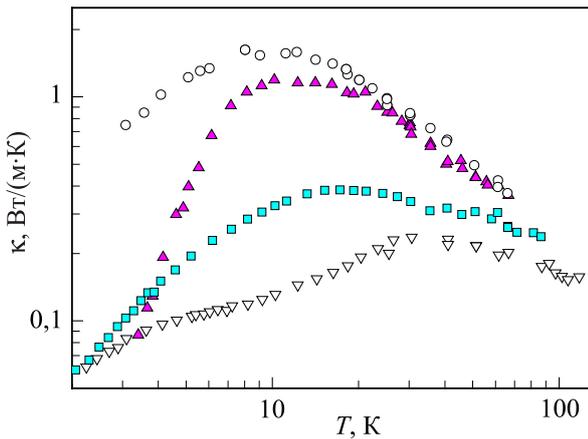


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости теплопроводности тиофена, циклогексена и циклогексанола. Символы: тиофен, стабильное состояние  $V_g$  ( $\circ$ ), тиофен, метастабильное несоизмеримое состояние  $\Pi_{2g}$  ( $\blacktriangle$ ), циклогексен, состояние  $I_g$  [9] ( $\square$ ), циклогексанол, OG состояние [10] ( $\nabla$ ).

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  $\kappa_{\max}$  в состоянии  $V_g$  тиофена примерно в 4 раза больше, чем  $\kappa_{\max}$  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  $\kappa(T)$  OG 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  $\Pi_{2g}$  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  $\Pi_{2g}$  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/м<sup>3</sup> для случая OG 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). OG 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  $\Pi_{2g}$  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  $V_g$ ,  $\Pi_{2g}$  и IV и равна нулю в фазах V и III, а также в метастабильных несоразмерных фазах  $\Pi_2$ ,  $\Pi_1$ , II. Величина параметра  $B$  почти одинакова в фазах V, III и  $\Pi_2$ ,  $\Pi_1$ , II. Таким образом, в фазах V, III и  $\Pi_2$ ,  $\Pi_1$ , 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  $\Pi_{2g}$ , 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  $\Pi_{2g}$ . Такая разница в значениях  $B$  в состояниях IV и  $\Pi_{2g}$  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	$0,373 \pm 0,005$
$\Pi_{2g}$	4	$20,0 \pm 0,3$	$0,06 \pm 0,005$
$\Pi_2$	4	0	$0,373 \pm 0,005$
$\Pi_1$	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  $\Pi_{2g}$ , можно видеть, что значение параметра  $B$  в фазе  $V_g$  ( $Z = 8$ ) меньше, чем  $B$ , полученное для фазы  $\Pi_{2g}$  ( $Z = 4$ ). 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,  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$  и  $\Pi_{2g}$  — в ориентационном стекле с замороженным вращательным движением молекулы тиофена в плоскости кольца молекулы. Установлено, что в фазовых состояниях II,  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  с динамическим ориентационным беспорядком молекул теплопроводность тиофена не зависит от температуры. В состоянии несоразмерного ориентационного стекла  $\Pi_{2g}$  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  $\Pi_{2g}$  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, II<sub>1</sub>, II<sub>2</sub> and II<sub>2g</sub> 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, II<sub>1</sub> and II<sub>2</sub>, 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<sub>g</sub> and II<sub>2g</sub> (incommensurate) exhibit no anomalies typical of amorphous substances and glasses. The dependence  $\kappa(T)$  of incommensurate orientational glass II<sub>2g</sub> has a bell-like shape characteristic of crystals possessing a long-range orientational order. As the temperature lowers from  $T_g$  to  $\approx 10$  K, the thermal conductivity of phase II<sub>2g</sub> 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.