

Аномальный теплоперенос в двух полиморфах пара-бромбензофенона

О.О. Романцова, Ю.В. Горбатенко, А.И. Кривчиков, О.А. Королюк, Г.А. Вдовиченко,
Д.И. Злоба, О.С. Пышкин

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

Статья поступила в редакцию 12 июля 2016 г., опубликована онлайн 24 января 2017 г.

Измерена теплопроводность поликристаллического образца моноклинного полиморфа пара-бромбензофенона в области температур 3–320 К стационарным методом плоского теплового потока. Температурные зависимости теплопроводности представлены в виде суммы двух независимых вкладов: вклада, соответствующего теплопроводности ориентационно упорядоченной кристаллической структуры, и новому дополнительному термоактивационному вкладу, который проявляется выше 130 К. Проведено сравнение с данными по теплопроводности монокристалла триклинного полиморфа пара-бромбензофенона. Установлено, что вклад, соответствующий теплопроводности ориентационно упорядоченной кристаллической структуры, зависит от молекулярной кристаллической упаковки, а характерная энергия активации термоактивационного вклада, который обусловлен внутримолекулярными колебаниями связи C–Br, не зависит ни от размеров зерна, ни от структуры образца.

Виміряно теплопровідність полікристалічного зразка моноклінного поліморфа пара-бромбензофенону в області температур 3–320 К стаціонарним методом плоского теплового потоку. Температурні залежності теплопровідності представлені у вигляді суми двох незалежних внесків: вкладу, що відповідає теплопровідності орієнтаційно впорядкованої кристалічної структури, і додатковому термоактиваційному вкладу, який проявляється вище 130 К. Проведено порівняння з даними по теплопровідності монокристалла триклінного поліморфа пара-бромбензофенону. Встановлено, що внесок, який відповідає за теплопровідність орієнтаційно впорядкованої кристалічної структури, залежить від молекулярного кристалічного упакування, а характерна енергія активації термоактиваційного внеску, який обумовлений внутрішньомолекулярними коливаннями зв'язку C–Br, не залежить ні від розмірів зерна, ані від структури зразка.

PACS: **66.70.-f** Неэлектронная теплопроводность и распространение теплового импульса в твердых телах; тепловые волны;
63.20.kk Взаимодействие фононов с другими квазичастицами.

Ключевые слова: теплопроводность, пара-бромбензофенон, полиморфизм, фононы, диффузные моды, гибридизация.

Введение

Теплопроводность является фундаментальным свойством, которое определяет пределы использования исследуемого материала. Теплопроводность диэлектрических кристаллов в зависимости от температуры имеет вид кривой с хорошо определенным максимумом. К настоящему времени установлены главные механизмы рассеяния фононов, определяющие такой вид теплопроводности диэлектрического кристалла при низких тем-

пературах [1,2]. Температурная зависимость молекулярных полностью ориентационно упорядоченных кристаллов в области преобладания фонон-фононных процессов рассеяния хорошо описывается аддитивной суммой в виде: $A/T + B$ [3–6]. Вклад A/T является вкладом трехфононных процессов рассеяния (закон Эйкена), а вклад B , не зависящий от температуры, связан с дополнительным диффузным механизмом переноса тепла коротковолновыми локальными и квазилокальными колебаниями различной природы. Недавно был обнару-

жен новый механизм теплопроводности монокристалла триклинного полиморфа пара-бромбензофенона [7]. Этот механизм проявляется в области температур, где доминируют фонон-фононные процессы рассеяния, и является термоактивационным процессом вследствие внутримолекулярных локальных колебаний атомов брома относительно фенольного кольца.

Бензофенон и его производные, благодаря своей способности существовать в различных кристаллических полиморфных фазах и образовывать состояние переохлажденной жидкости и стекловаться, привлекает внимание исследователей уже более столетия. Бензофеноны имеют широкое применение в фотофизике, фотохимии и в фармакологии (см., например, [8]), нелинейной оптике [9–12] и в светоизлучающих диодах [13,14]. Эти вещества представляют собой органические соединения, которые относятся к классу ароматических кетонов; в настоящее время активно исследуются их свойства [15–20]. Кристаллическая структура и необычные оптические свойства этого соединения объясняются тем фактом, что молекула бензофенона и его производных не является строго геометрически жесткой. В молекуле бензофенона карбонильная группа СО связана с двумя ароматическими бензольными кольцами. Химическая связь между атомом углерода и кислорода в карбонильной группе является двойной, а плоскости, в которых лежат ароматические бензольные кольца, образуют двугранный торсионный угол, величина которого определяется поворотом плоскостей ароматических колец друг относительно друга.

В молекуле пара-бромбензофенона $C_{13}H_9BrO$ (4-бромбензофенон, 4-BrBP) в одном бензольном кольце четвертый от углерода атом водорода замещен тяжелым атомом брома, что приводит к сильному изменению структуры молекулы по сравнению с молекулой незамещенного бензофенона. Следствием этого является то, что структура кристалла пара-бромбензофенона также изменяется, при этом изменяются и многие его характеристики по сравнению с незамещенным бензофеноном [15,16,18]. Согласно структурным данным [16], пара-бромбензофенон может кристаллизоваться в два полиморфных состояния — в стабильное, с моноклинной структурой (в дальнейшем по тексту: *m*-форма) и метастабильное, имеющее триклинную структуру (в дальнейшем *t*-форма). Состояния отличаются структурой: группа пространственной симметрии *m*-формы — $P2_1/c$, элементарная ячейка содержит $Z = 4$ молекулы, температура плавления $T_m = 355,2$ К, плотность $\rho = 1,647(3)$ г/см³; в *t*-форме соответственно $\overline{P}1$, $Z = 2$, $T_m = 354,0$ К, $\rho = 1,646(3)$ г/см³. Отличительной особенностью этих состояний является то, что в *t*-форме в цепочке молекул происходит чередование молекул друг за другом, а в *m*-форме происходит чередование пар молекул [16].

В настоящей работе экспериментально исследована температурная зависимость теплопроводности пара-бромбензофенона в стабильной *m*-форме в области температур 3–320 К, а также проведено сравнение с данными по теплопроводности монокристаллического метастабильного пара-бромбензофенона в *t*-форме [7]. Цель работы — поиск нового механизма теплопроводности, который ранее наблюдался в *t*-форме, а также определение различия в поведении температурной зависимости теплопроводности этих двух полиморфов молекулярных веществ.

Методика эксперимента

Исходным материалом для приготовления образцов пара-бромбензофенона служило вещество марки «чистый» завода химических реактивов (Львов, Украина). Дополнительно была проведена значительная очистка вещества методом градиентной сублимации до квалификации «особо чистый», согласно результатам по исследованию фосфоресценции [18]. Как показали исследования структуры [16], микрокристаллы, выращенные методом сублимации, представляли собой мелкодисперсный порошок, смесь мелких иглоподобных кристаллитов только *m*-формы с типичными размерами 0,2×0,3×3 мм.

Для измерения теплопроводности был приготовлен поликристаллический образец размерами 10,25×5,0×13,0 мм с помощью прессования мелкодисперсного порошка мелкокристаллического материала при давлении около 360 кгс/см² при комнатной температуре. После этого был проведен отжиг образца при $T \approx 70$ °С в течение ~ 20 часов.

Измерения теплопроводности были проведены в области температур от 3 до 320 К стационарным методом плоского теплового потока (метод теплового потенциометра) [21,22]. Образец нижней торцевой плоскостью был зафиксирован на охлаждаемом медном держателе со стабилизацией его температуры. Для создания теплового потока на верхней торцевой плоскости образца был приклеен нагреватель. Тепловой поток при измерении теплопроводности был направлен сверху вниз вдоль самой длинной стороны образца. Разность температур 0,2–0,3 К вдоль образца измеряли двумя термометрами сопротивления Cernox SD (фирмы Lake Shore Cryotronics, Inc.). Каждый термометр был прикреплен на медную пластинку, которая, в свою очередь, крепилась на медной проволоке диаметром 0,5 мм, обмотанной вокруг образца и приклеенной к нему для лучшего теплового контакта. Каждая проволока была прикреплена к образцу таким образом, чтобы плоскость, в которой она находилась, совпадала с изотермической поверхностью, проходящей поперек образца перпендикулярно направлению теплового потока, при этом температурный фронт считался плоским. Рас-

стояние от нижней плоскости образца до нижнего термометра составляло 4,9 мм, расстояние между двумя термометрами — 4 мм, а между верхним термометром и верхней плоскостью образца — 4,1 мм. Снаружи образец был окружен тепловым экраном.

В процессе измерения теплопроводности вакуум поддерживался на уровне 10^{-6} – 10^{-7} мм рт. ст. Случайная погрешность измерения теплопроводности во всей исследуемой области температур составляла не более 4%. Общая ошибка измерения теплопроводности составила не более 10% и была в основном связана с систематической погрешностью, которая определялась точностью измерения геометрических параметров образца (сечения и расстояния между термометрами).

Измерения теплопроводности проводили, начиная от самых высоких температур, постепенно охлаждая образец до 3 К, затем повторяли измерения при нагревании. Экспериментальные данные при нагреве и охлаждении совпадали в пределах экспериментальной ошибки.

Результаты и дискуссия

На рис. 1 в полулогарифмических координатах представлена экспериментальная температурная зависимость теплопроводности $\kappa(T)$ поликристаллического прессованного образца пара-бромбензофенона в стабильной *m*-форме. Зависимость $\kappa(T)$ имеет колоколоподобный вид при температурах ниже 130 К. Такое поведение $\kappa(T)$ характерно для полностью ориентационно упорядоченных кристаллов. При низких температурах с повышением температуры теплопроводность образца растет до максимума при температуре $T_{\max} \approx 13,2$ К. Величина теплопроводности в максимуме не высокая, $\kappa_{\max} = 0,80$ Вт/(м·К). При дальнейшем повышении температуры теплопроводность уменьшается, достигая минимума $\kappa_{\min} = 0,27$ Вт/(м·К) при $T_{\min} \approx 120$ К, после чего снова увеличивается до 0,63 Вт/(м·К) при самой высокой температуре эксперимента. Традиционно, в области температур, где преобладают фонон-фононные процессы рассеяния, теплопроводность $\kappa(T)$ может быть представлена в виде суммы двух вкладов [3–6]:

$$\kappa_1(T) = A/T + B. \quad (1)$$

Впервые это выражение было применено в работе [3] для описания теплопроводности атомарных кристаллов инертных газов в широкой области температур, где

Таблица 1. Параметры A , B , E и κ_0 , используемые в уравнениях (1) и (2) для описания температурной зависимости коэффициента теплопроводности двух кристаллов 4-BrBP. Значения параметров для случая *t*-формы взяты из работы [7]. Z — количество молекул в элементарной ячейке

	Z	Вклад дефектов	$\kappa_1(T)$		$\kappa_{Td}(T)$	
			A , Вт/м	B , Вт/(м·К)	κ_0 , Вт/(м·К)	E , К
<i>m</i> -форма	4	$0,045 T^{1,5}$	$15 \pm 1,0$	$0,15 \pm 0,05$	$4,2 \pm 0,5$	755 ± 50
<i>t</i> -форма	2	$0,63 T^2$	$29,5 \pm 1,0$	$0,21 \pm 0,05$	$4,2 \pm 0,5$	715 ± 50

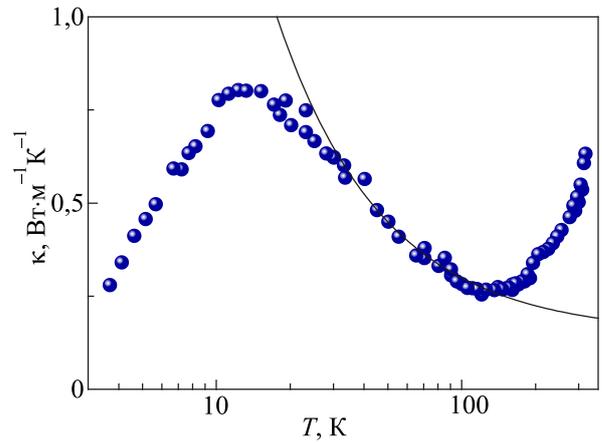


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности образца пара-бромбензофенона в *m*-форме. (●) — экспериментальные данные для поликристаллического образца, линия — зависимость $\kappa_1(T) = A/T + B$. Параметры A и B приведены в табл. 1.

отклонения от закона Эйкена $\kappa \sim 1/T$ объяснялись ангармоническими перенормировками закона дисперсии при изохорных условиях. Выражение (1) хорошо описывает поведение теплопроводности пара-бромбензофенона в температурной области $30 \text{ К} < T < 130 \text{ К}$. На рис. 1 зависимость $\kappa_1(T)$ показана сплошной линией. Первый член A/T представляет собой вклад трехфононных процессов рассеяния распространяющихся фононов, средняя длина свободного пробега которых больше, чем половина длины волны фонона. Не зависящее от температуры слагаемое B связано с дополнительным механизмом переноса тепла за счет квазилокальных либрационных колебаний или других локализованных диффузных мод. Параметры A и B , полученные с помощью подгонки функции (1) к экспериментальным данным, представлены в табл. 1.

В области температур выше 130 К экспериментальная теплопроводность *m*-формы становится больше, чем κ_1 , и разница между ними резко возрастает при увеличении температуры. Этот аномальный рост теплопроводности является тем же самым эффектом, который был недавно обнаружен в теплопроводности *t*-формы примерно в той же области температур [7]. На рис. 2 в полулогарифмических координатах символами представлены данные настоящей работы для

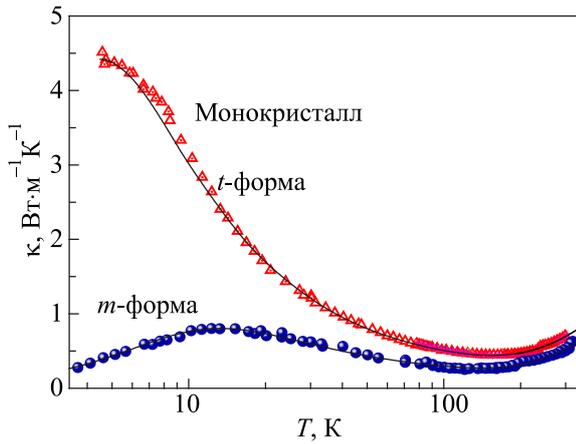


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности образцов пара-бромбензофенона в различных полиморфных формах: (●) — экспериментальные данные для поликристаллического образца, *m*-форма, настоящая работа; (Δ) — данные работы [7] для монокристалла, *t*-форма. Линии — расчет по выражению (3), параметры даны в табл. 1.

поликристаллического образца *m*-формы и данные работы [7] для монокристаллического образца *t*-формы. В интервале температур 3–300 К теплопроводность образца *m*-формы в несколько раз меньше, чем образца *t*-формы: при $T = 5$ К — в 10 раз, при $T = 13$ К — в 3,6 раза, при $T = 130$ К — в 1,7 раза и при 300 К — в 1,3 раза. Это не удивительно, поскольку образец в *t*-форме являлся ориентационно упорядоченным монокристаллом хорошего качества. Однако температурное поведение теплопроводности двух образцов очень похоже. Это говорит об идентичных механизмах, определяющих такое поведение теплопроводности. При самых низких температурах эксперимента с ростом температуры теплопроводность *m*-формы растет как $\kappa_{\text{def}}(T) = 0,045 T^{1,5}$ Вт/(м·К), показатель степени в этом случае меньше, чем при рассеянии фононов на дислокациях, $\kappa(T) \sim T^2$, который наблюдается в *t*-форме. Это может быть связано с тем, что образец *m*-формы являлся прессованным, состоящим из иглоподобных кристаллитов, и сильно дефектным. При $T > 130$ К теплопроводность *m*-формы 4-BrBP аномально возрастает; в *t*-форме наблюдается такой же рост теплопроводности. Такое увеличение теплопроводности обычно приписывается термостимулированным скачкам возбуждений. Этот подход предполагает, что теплоносителями являются не только стандартные фононы, диффузоры, но и высокочастотные локализованные моды, например оптические фононы и другие возбуждения. Результирующий теплоперенос может быть вызван связью фононов с локализованными колебательными модами [23]. Этот механизм объясняет такие явления, как экспоненциальный рост теплопроводности в квазикристаллах [24–26] и линейный рост теплопроводности в

аморфных твердых телах выше температуры плато. Аномальный рост теплопроводности такого же типа наблюдался и в слоистом кристалле CsDy(MoO₄)₂ [27].

Вклад внутримолекулярных мод можно описать в рамках простой модели, согласно которой термоактивационный вклад κ_{TA} в теплопроводность можно представить в виде закона Аррениуса с единственным параметром подгонки — энергией активации E :

$$\kappa_{TA}(T) = \kappa_0 \exp(-E/kT), \quad (2)$$

где κ_0 — нормирующий множитель, k — постоянная Больцмана. Тогда обратное значение общей теплопроводности во всей области температур эксперимента можно представить в виде

$$\frac{1}{\kappa(T)} = \frac{1}{\kappa_{\text{def}}} + \frac{1}{\kappa_1(T) + \kappa_{TA}(T)} \quad (3)$$

(аналог правила Маттисена для случая электросопротивления). На рис. 2 сплошными линиями представлена теплопроводность $\kappa(T)$, вычисленная по выражению (3) для двух полиморфных образцов с параметрами, приведенными в табл. 1. Видно, что обе кривые хорошо описывают экспериментальные данные для двух образцов в различных полиморфных формах во всей области температур.

Для того чтобы термоактивационный вклад был виден более четко, на рис. 3 представлены экспериментальные данные образцов в *m*-форме и *t*-форме в виде $T \cdot \kappa(T)$. Штриховой линией 1 показана зависимость $T \cdot \kappa_1(T)$; отклонение экспериментальных данных от штриховой линии наблюдается при $T > 135$ К. Стрелкой указан термоактивационный вклад в теплопроводность

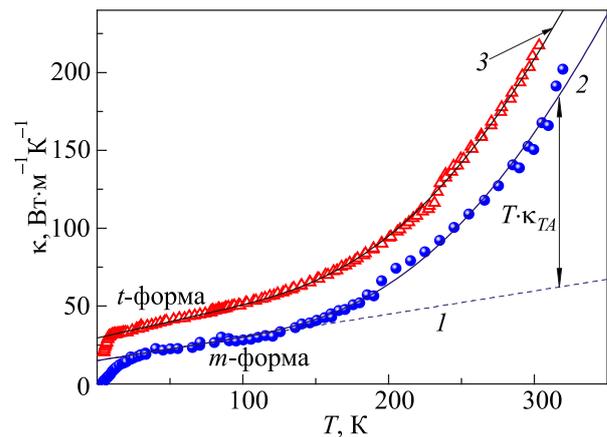


Рис. 3. Теплопроводность образцов 4-BrBP в *m*-форме (●) и в *t*-форме (Δ) [7] в координатах $T \cdot \kappa(T)$. Штриховая прямая линия 1 — $T \cdot \kappa_1(T)$, линии 2 и 3 — вычисления по выражению (4) с параметрами A , B , E и κ_0 , представленными в табл. 1. Вертикальной стрелкой указан термоактивационный вклад в теплопроводность образца в *m*-форме.

ность. Нормирующий множитель κ_0 для моноклинного образца был определен так же, как и в работе [7]. Пренебрегая вкладом дефектов, действующим в области низких температур, теплопроводность полиморфов 4-BrBP в высокотемпературной области (t -формы при $T > 8$ К, m -формы при $T > 25$ К) можно представить в виде

$$\kappa(T) = \kappa_1(T) + \kappa_{TA}(T). \quad (4)$$

На рис. 3 сплошными линиями 2 и 3 показаны зависимости $T \cdot \kappa(T)$ с параметрами A , B , E и κ_0 , представленными в табл. 1. Видно, что обе кривые хорошо описывают экспериментальные данные для двух полиморфов в высокотемпературной области.

Температурное поведение $T \cdot \kappa(T)$ обоих полиморфов очень похоже. Отличие, в основном, заключается в сдвиге одной кривой по отношению к другой, обусловленной различием параметра A . Для двух полиморфных форм наблюдается зависимость параметра B от числа молекул в элементарной ячейке Z . Ранее было показано [6], что параметр B связан с Z соотношением: $B \approx 0,7/Z$ Вт/(м·К). Для образца в m -форме с $Z = 4$ теоретическая оценка дает значение $B_{\text{theor}} = 0,175$ Вт/(м·К), что хорошо согласуется со значением, полученным из эксперимента (см. табл. 1).

Надо отметить, что параметр A , который отвечает за интенсивность фонон-фононных процессов рассеяния, в двух полиморфах отличается в 2 раза. Возможно, это связано с тем, что образец в t -форме представлял собой монокристалл хорошего качества, поэтому величина параметра A больше, что соответствует меньшей интенсивности фонон-фононных процессов рассеяния по сравнению с поликристаллическим прессованным образцом в m -форме.

Значения нормирующего множителя κ_0 одинаковы для двух полиморфов, величины энергии активации E не отличаются в пределах точности определения. Нужно отметить, что термоактивационный вклад в теплопроводность одинаковый для монокристаллического образца в t -форме и поликристаллического образца в m -форме, т.е. величина вклада практически не зависит от размеров зерна, а также от структуры образца. Аномальное увеличение $\kappa(T)$ с ростом температуры при $T > 135$ К в двух полиморфах показывает, что при таких высоких температурах на фоне фонон-фононных процессов рассеяния термоактивационный процесс является доминирующим. Этот активационный механизм, возможно, появляется вследствие влияния внутримолекулярных колебаний связи C–Br, поскольку в работе [28], в которой измерена теплопроводность незамещенного бензофенона, она слабо зависела от температуры в интервале от ~ 100 К до температуры плавления.

Выводы

Таким образом, стационарным методом плоского теплового потока измерена теплопроводность поликристаллического прессованного моноклинного образца пара-бромбензофенона в широкой области температур от 3 до 320 К. Проведено сравнение с данными по теплопроводности триклинного полиморфа. Показано, что в широкой области температур (триклинного образца при $T > 8$ К, моноклинного образца при $T > 25$ К) теплопроводность обоих полиморфов можно представить в виде $\kappa(T) = \kappa_1(T) + \kappa_{TA}(T)$. Слагаемое $\kappa_1(T) = A/T + B$ представляет собой сумму вкладов фонон-фононных процессов рассеяния (A/T) и не зависящего от температуры вклада B , который связан с дополнительным механизмом переноса тепла за счет квазилокальных либрационных колебаний или других локализованных диффузных мод и зависит от числа молекул в элементарной ячейке. Слагаемое $\kappa_{TA}(T)$ представляет собой термоактивационный вклад с энергией активации E : $\kappa_{TA}(T) = \kappa_0 \exp(-E/kT)$. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с данными по теплопроводности триклинного пара-бромбензофенона и подтверждают существование нового механизма переноса тепла за счет возбуждений внутримолекулярных мод с энергиями, выше энергии акустического фононного спектра. Предположительно, эти термостимулированные скачки возбуждений обусловлены внутримолекулярными колебаниями связи C–Br.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. М.А. Стржемечному за полезную и плодотворную дискуссию. Работа частично финансирована the National Science Centre (Poland) grant nr. UMO-2013/08/M/ST3/00934.

1. *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications*, T.M. Tritt (ed.), Springer Science & Business Media, New York (2005).
2. G. Ventura and M. Perfetti, *Thermal Properties of Solids at Room and Cryogenic Temperatures*, Springer (2014).
3. V.A. Konstantinov, V.G. Manzhelii, M.A. Strzhemechny, and S.A. Smirnov, *Fiz. Nizk. Temp.* **14**, 90 (1988) [*Low Temp. Phys.* **14**, 48 (1988)].
4. 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)].
5. O.A. Korolyuk, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 526 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 416 (2011)].
6. A.I. Krivchikov, O.O. Romantsova, O.A. Korolyuk, G.A. Vdovichenko, and Yu.V. Horbatenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **41**, 708 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 551 (2015)].
7. M.A. Strzhemechny, A.I. Krivchikov, A. Jeżowski, D.I. Zloba, L.M. Buravtseva, O. Churiukova, and Yu.V. Horbatenko, *Chem. Phys. Lett.* **647**, 55 (2016).

8. H. Hsieh, J. Liou, Y. Lin, N. Mahindroo, J. Chang, Y. Yang, Sh. Chen, U. Tan, Ch. Chang, T. Chen, Ch. Lin, Y. Chang, and Ch. Wang, *Bio-Organic and Medic. Chem. Lett.* **13**, 101 (2003).
9. D. Lammers, K. Betzler, D. Xue, and J. Zhao, *Phys. Status Solidi A* **180**, R5 (2000).
10. B. Zhao, W. Lu, Z. Zhoua, and Y. Wu, *J. Mater. Chem.* **10**, 1513 (2000).
11. J. Hulliger, A.A. Kaminskii, and H.J. Eichler, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 243 (2001).
12. W. Wang, W. Huang, Ya. Ma, and J. Zhao, *J. Crystal Growth* **270**, 469 (2004).
13. S. Hoshino and H. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 224 (1999).
14. S. Hoshino and H. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **71**, 2095 (1999).
15. V.N. Baumer, R.V. Romashkin, M.A. Strzhemechny, A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, R.I. Zubatyuk and L.M. Buravtseva, *Acta Cryst. E* **61**, o1170 (2005).
16. M.A. Strzhemechny, V.N. Baumer, A.A. Avdeenko, O.S. Pyshkin, R.V. Romashkin, and L.M. Buravtseva, *Acta Cryst. B* **63**, 296 (2007).
17. L.M. Babkov, J. Baran, N.A. Davydova, D. Drozd, O.S. Pyshkin, and K.E. Uspenskiy, *J. Mole. Structure* **887**, 87 (2008).
18. Д.И. Злоба, Л.М. Буравцева, О.С. Пышкин, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **39**, 1414 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 1103 (2013)].
19. Д.И. Злоба, О.С. Пышкин, Л.М. Буравцева, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **42**, 304 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 235 (2016)].
20. J. Baran, N.A. Davydova, M. Drozd, O.S. Pyshkin, A.M. Yaremko, and Yu.A. Romanjuk, *J. Mole. Structure* **1126**, 154 (2016).
21. O.A. Korolyuk, B.Ya. Gorodilov, A.I. Krivchikov, A.S. Pirogov, and V.V. Dudkin, *JLTP* **111**, 515 (1998).
22. O.A. Korolyuk, B.Ya. Gorodilov, A.I. Krivchikov, and V.G. Manzhelii, *Fiz. Nizk. Temp.* **25**, 944 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 708 (1999)].
23. S. Alexander, O. Entin-Wohlman, and R. Orbach, *Phys. Rev. B* **34**, 2726 (1986).
24. C. Janot, *Phys. Rev. B* **53**, 181 (1996).
25. P. Popčević, D. Stanić, Ž. Bihar, A. Bilušić, A. Smontara, *Israel J. Chem.* **51**, 1340 (2011).
26. A. Bilušić, A. Smontara, J. Dolinšek, P. McGuinness, and H.R. Ott, *J. Alloys Compd.*, **1**, 432, (2007).
27. Э. Е. Андерс, И. В. Волчок, А. И.Звягин, В. Б. Кокшенев, С. В. Старцев, *ФНТ* **11**, 769 (1985) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **11**, 423 (1985)].
28. A. Jeżowski, M.A. Strzhemechny, O.S. Pyshkin, A.I. Krivchikov, O.O. Romantsova, O.A. Korolyuk, Yu.V. Horbatenko, and A. Filatova, to be published.

Anomalous heat transfer in two polymorphs of para-bromobenzophenone

O.O. Romantsova, Yu.V. Horbatenko, A.I. Krivchikov, O.A. Korolyuk, G.A. Vdovichenko, D.I. Zloba, and O.S. Pyshkin

The thermal conductivity of the polycrystalline sample of monoclinic polymorph para-bromobenzophenone has been measured at $T = 3\text{--}320$ K using the method of steady-state linear heat flow. The values of the thermal conductivity as a function of the temperature were presented as the sum of two independent contributions: contribution corresponding to the thermal conductivity of orientationally ordered crystalline structure and the new additional thermally-activated contribution, which was observed above 130 K. Comparison with the data of the thermal conductivity of the single crystal triclinic polymorph para-bromobenzophenone have been carried out. It has been established that the contribution of thermal conductivity corresponding orientationally ordered crystalline structure depends on the molecular crystal packing, and the characteristic activation energy for thermal activation contribution, which is due to the intramolecular vibrations of C–Br bonds, does not depends neither the grain size nor structure of the sample.

PACS: **66.70.–f** Non-electronic thermal conductivity and propagation of heat pulse in solids; heat waves;
63.20.kk Interaction of phonons with other quasiparticles.

Keywords: thermal conductivity, para-bromobenzophenone, polymorphism, phonons, diffuse modes, hybridization.