Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук Отделение физики твердого тела Лаборатория физики прочности

Гурьева Светлана Анатольевна

ИК-Фурье спектроскопия метастабильных состояний при фазовых переходах в длинноцепочечных молекулярных кристаллах

Научный доклад

Направление: 03.06.01 – Физика и астрономия Специальность: 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

> Санкт-Петербург 2025

Научный руководитель:

Марихин Вячеслав Александрович д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физики прочности ФТИ

им. А.Ф. Иоффе

Рецензенты:

Нарыкова Мария Владимировна

к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физики прочности ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Васильева Валерия Владиславовна

к.т.н., доцент кафедры инженерного материаловедения и метрологии Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

оглавление

Введение
Актуальность темы исследования4
Цель и задачи научного исследования 6
Научная новизна исследования7
Научная и практическая значимость работы
Метод исследования9
Апробация работы9
Основное содержание работы10
Специфика температурного полиморфизма н-алканов 10
1. Объекты исследования и их структурные особенности 10
2. Проведение ИК-спектроскопического эксперимента 13
3. Кинетика полиморфных превращений в гомологах н-алканов 15
3.1. Анализ деформационных (маятниковых и ножничных) колебаний
СН ₂ групп15
3.2. Анализ валентных колебаний С – Н связей 19
3.3. Анализ прогрессий полос поглощения
4. Основные результаты 27
Заключение
Список публикаций автора по теме исследования
Список литературы

введение

Актуальность темы исследования

Важнейшими вопросами физики твёрдого тела являются выяснение природы фазовых переходов и исследование кинетики их развития, в том числе и в полимерных материалах. Однако многообразие молекулярных и надмолекулярных структур полимеров с большим количеством химических и конформационных дефектов существенно затрудняют установление корректных закономерностей развития фазовых переходов. В связи с общностью термодинамических свойств полимеров и длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК), основанной на едином строении метиленовых кристаллических сердцевин ламелей ИЗ CH_2 транспоследовательностей, возможно установление взаимосвязи структура свойства на количественном уровне для более коротких и совершенных соединений ДМК С целью последующего применения полученных закономерностей для более длинных полимерных цепей. Получение подобных закономерностей становится возможным благодаря исследованию фазовых переходов в монодисперсных по длинам цепей ДМК с высокой степенью чистоты (> 95%), что открывает возможность анализа влияния длин цепей на эволюцию переходов.

Более того, фазовые переходы в ДМК развиваются в широких температурных интервалах (~10°С) и обладают свойством обратимости, благодаря чему такие материалы находят практическое применение в качестве термостабилизирующих элементов. В этой связи ДМК относятся к классу перспективных материалов с измененяемым фазовым состоянием, которые принято называть РСМ-материалами ("Phase Change Materials"). Применение РСМ-материалов основано на использовании тепловых эффектов при фазовых переходах: при нагревании происходит поглощение большого количества тепла из окружающей среды, которое может сохраняться при нахождении материала в расплавленном состоянии (латентное тепло), и, соответственно, выделяться в результате кристаллизации при охлаждении расплава (нагрев окружающей среды). Подобные циклы нагрева/охлаждения могут повторяться огромное число раз (в зависимости от стабильности РСМ). Таким образом, РСМ-материалы способны в замкнутом объёме поддерживать постоянную температуру, соответствующую фазовым переходам, за счёт изменения температуры окружающей среды. Широкое использование РСМ-материалов приведет к частичному отказу от источников тепла, требующих для своей работы ограниченных энергоресурсов, однако для полноценного внедрения РСМ в настоящее время недостаточно изучены фундаментальные основы фазовых превращений, обеспечивающие принцип работы таких материалов.

Особое место в качестве РСМ-материалов занимают недорогие и доступные органические ДМК, использование которых поможет создать комфортные условия жизнедеятельности людей и обеспечить функционирование оборудования в условиях как пониженных, так и повышенных температур от -50 до 70°С. Наиболее перспективными ДМК в качестве РСМ-материалов можно считать нормальные алканы (н-алканы) ввиду их химической нейтральности и возможности создания различных смесей гомологов для увеличение диапазона рабочих температур.

На протяжении многих лет актуальным направлением в физике полимеров остаётся исследование температурного полиморфизма длинноцепочечных н-алканов, поскольку не удаётся установить единый для всех гомологов механизм структурных перестроений, связанных с переходом из твёрдого состояния вещества в расплав и обратно. В ряду н-алканов C_nH_{2n+2} у большинства гомологов с числом атомов углерода в цепи $9 \le n \le 60$ обнаруживается как минимум одна, а зачастую и целый набор промежуточных твёрдых фаз в процессе нагревания/охлаждения. Некоторые из этих мезофаз получили название ротационных ("rotator phase"), поскольку характеризуются наличием дискретного вращения молекул вокруг своих осей в ламелях.

Настоящее исследование направлено на выявление упомянутых промежуточных состояний, установление их структуры, выяснение их стабильности, что в конечном итоге позволит построить обобщённый

5

механизм кинетики структурного полиморфизма различных ДМК в твёрдом состоянии под воздействием температуры. Исследование температурного полиморфизма ДМК, в частности гомологов н-алканов, позволит повысить эффективность использования этих соединений в качестве материалов с изменяемым фазовым состоянием (РСМ).

Цель и задачи научного исследования

Целью работы было изучение природы и кинетики развития структурных фазовых переходов первого рода и сопутствующих им промежуточных метастабильных состояний в ДМК монодисперсных гомологов н-алканов методом ИК-Фурье спектроскопии.

Для достижения цели исследования были решены следующие задачи:

1) Получены ИК-Фурье спектры н-алканов разной чётности в области v = 400 - 5000 см⁻¹ при варьировании температуры от T_{room} до T_{melt} .

 Произведены разложения ИК спектров исследуемых н-алканов на индивидуальные компоненты вблизи характеристических полос поглощения во всём температурном интервале.

3) Проанализированы температурные изменения ИК спектров и получены зависимости частот и интенсивностей полос поглощения от температуры для различных колебательных мод.

4) С учётом особенностей ламеллярного строения н-алканов определены температурные интервалы структурных перестроений как в кристаллических сердечниках ламелей, так и в межламеллярном пространстве.

5) Проанализированы перестроения межламеллярного пространства при нагревании.

6) Установлено соответствие между наблюдаемыми изменениями полос поглощения и возможными твердофазными переходами, включая переходы между промежуточными ротационными (метастабильными) состояниями.

7) Обнаружены последовательные переходы из одних твёрдых фаз в другие, т.е. установлена кинетика полиморфных превращений в н-алканах.

6

8) Выявлено возникновение конформационных дефектов на концах молекул при температурах твердофазных переходов по соответствующим полосам поглощения в ИК спектрах, а также по изменению полос поглощения в прогрессиях ряда фундаментальных мод колебаний, обусловленных регулярными транс-зигзагами в сердцевинах ламелей. Получена температурная зависимость концентрации дефектов.

9) Установлено влияние конформационных дефектов на развитие полиморфных превращений в длинноцепочечных н-алканах.

Научная новизна исследования

1) Впервые методом ИК-Фурье спектроскопии установлена кинетика полиморфных превращений в н-алканах на основании анализа температурных изменений различных мод молекулярных колебаний.

2) Впервые обнаружена полная последовательность фазовых состояний чётного н-алкана тетракозана $C_{24}H_{50}$ при нагревании: триклинная моноклинная R_V кристаллическая фаза ротационная фаза \rightarrow орторомбическая ротационная R_I фаза \rightarrow ромбоздрическая (гексагональная) ротационная R_{II} фаза \rightarrow жидкость.

3) Впервые установлены различия в кинетике полиморфных превращений при нагревании в исследуемых н-алканах, заключающиеся в метастабильном развитии одной из ротационных фаз. Удалось выявить динамику фазового состояния во времени при постоянной температуре: для $C_{23}H_{48}$ метастабильной фазой оказывается R_V , тогда как для $C_{24}H_{50} - R_I$.

4) Впервые выявлены изменения частот валентных колебаний С – Н связей как в СН₂ группах в сердцевинах ламелей, так и в концевых СН₃ группах при температурах, соответствующих полиморфным превращениям н-алканов. Более того, сдвиги частот колебаний свидетельствуют об изменениях длин С – Н связей, обусловленных структурными перестроениями.

5) Впервые на основании данных ИК спектроскопии установлены структурные перестроения межламеллярного пространства, обусловленные полиморфными превращениями н-алканов.

6) Впервые обнаружены различия в очагах генерации структурных перестроений при нагревании в н-алканах разной чётности (различной симметрии молекул). Установлено, что в нечётном н-алкане с цис-симметрией молекул (трикозане $C_{23}H_{48}$) начальные перестроения кристаллической (орторомбической) структуры флуктуационно возникают в межламеллярном пространстве, содержащем концевые CH₃ и ближайшие к ним CH₂ группы молекул из двух соседних ламелей. Напротив, в чётном н-алкане с транссимметрией молекул (тетракозане $C_{24}H_{50}$) твердофазный переход исходной триклинной структуры зарождается в сердцевинах ламелей.

Научная и практическая значимость работы

Научная значимость выполненных исследований состоит в том, что изучение фазовых переходов, в том числе температурного полиморфизма, в монодисперсных образцах длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) н-алканов позволяет на количественном уровне установить взаимосвязь структура – свойства и прогнозировать эти закономерности для других гомологов ряда. Полученные результаты будут способствовать лучшему пониманию природы фазовых переходов В различных конденсированных системах и установлению более строгих корреляций между структурой и закономерностями фазовых переходов.

Практическая значимость выполненной работы состоит в том, что исследование температурного полиморфизма ДМК, в частности гомологов н-алканов, обеспечит фундаментальную основу применения этих соединений в качестве материалов с изменяемым фазовым состоянием (РСМ-материалов) и позволит повысить эффективность их использования. Полученные результаты будут способствовать улучшению практических характеристик РСМ благодаря корректному, фундаментально обоснованному набору необходимых гомологов ДМК под конкретные условия работы. Эффективное внедрение РСМ-материалов в повседневную жизнь человека (строительство, текстильная промышленность "smart textile", хранение и транспортировка

био-продуктов и др.) можно рассматривать как одно из направлений перехода к «зелёной» энергетике.

Метод исследования

Поскольку основной задачей исследования являлось установление кинетики полиморфных превращений и специфики их развития в зависимости от длины цепи и симметрии молекул (цис или транс), наиболее эффективным методом исследования оказалась ИК спектроскопия, позволяющая следить за локальными структурными трансформациями на уровне молекулярных колебаний.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 17 всероссийских и международных конференциях. В том числе: World Forum on Advanced Materials "POLYCHAR 28" (Ереван, Армения, 2022), XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, 2023), XXX и XXXI Каргинские чтения «Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2024, 2025), Международные конференции «ФизикА.СПб» (Санкт-Петербург, 2019–2023), 7th and 8th International School and Conference "Saint Petersburg OPEN" (Санкт-Петербург, 2020, 2021), Международная конференция "Emerging Trends in Applied and Computational 2019" (ЕТАСР-2019) (Санкт-Петербург, 2019), Всероссийская Physics конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2023), XI Всероссийский Молодежный научный форум "OpenScience" с международным участием (Гатчина, 2024), Научные конференции с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, 2018, 2019), Всероссийская конференция «Неделя науки ИФНиТ» (Санкт-Петербург, 2020).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

СПЕЦИФИКА ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛИМОРФИЗМА Н-АЛКАНОВ

1. Объекты исследования и их структурные особенности

В качестве объектов исследования выбраны простейшие по химической структуре представители ДМК – нормальные алканы (н-алканы) с общей формулой C_nH_{2n+2} . Ввиду отсутствия структурных дефектов (чистота > 95%) и минимального количества конформационных дефектов н-алканы считаются модельными объектами как для других ДМК, так и для полимеров. Одно из основных достоинств н-алканов (*n* от 10 до 60 атомов углерода) как моделей конечного размера определяется возможностью синтеза их высоко монодисперсными, что свидетельствует об определённой длине всех молекул н-алканов с точностью до одной С – С связи.

При кристаллизации ДМК, в том числе н-алканов, формируется ламеллярная надмолекулярная структура, представляющая собой стопки из наслоённых друг на друга пластинчатых кристаллов (ламелей) [1]. Кристаллический сердечник ламели образован трёхмерно упакованными за счёт сил Ван-дер-Ваальса выпрямленными метиленовыми CH₂ транспоследовательностями, поэтому толщина ламели определяется длиной молекулы н-алкана (единицы нм). Притяжение соседних ламелей в стопках обусловлено также ван-дер-ваальсовым взаимодействием, но между концевыми метильными CH₃ группами на поверхностях.

Структуру длинноцепочечных н-алканов традиционно характеризуют двумя элементами [1]: основной элементарной ячейкой, определяющей порядок расположения ламелей в стопках, и суб-ячейкой, уточняющей особенности взаиморасположения метиленовых транс-последовательностей внутри отдельной ламели. При этом транс- или цис-конфигурация индивидуальной молекулы н-алкана, определяемая чётностью числа атомов углерода в цепи, влияет на структуру сердечника ламели. Транс-симметрия проявляется в зеркальной ориентации концевых групп от оси транс-зигзага в чётных н-алканах, тогда как цис-симметрия характеризуется заслонённой ориентацией концевых групп в нечётных н-алканах. Диаметральные пространственные ориентации метильных групп молекул обуславливают отличия в расположении транс-зигзагов в сердцевинах ламелей. Итак, симметрия молекулы н-алкана определяет кристаллическое строение упорядоченной фазы либо с вертикальным расположением цепей в ламелях для нечётных гомологов (орторомбическая основная ячейка), либо с наклонным расположением цепей (моноклинная/триклинная основная ячейка) для чётных гомологов (т.н. «эффект чётности»). При этом симметрии основной ячейки и суб-ячейки могут отличаться.

Как было отмечено ранее, при повышении температуры способны длинноцепочечные н-алканы претерпевать полиморфные превращения кристаллической структуры, включая переходы в ротационнокристаллические мезофазы ("rotator phases", R) с дискретным вращением молекул вокруг собственных длинных осей в сердцевинах ламелей. Ротационно-кристаллические R фазы характеризуются наличием позиционного порядка при отсутствии дальнего ориентационного порядка в укладке молекул в ламелях. В настоящее время выделяют пять возможных *R* фаз н-алканов для различных длин цепей при изменении температуры [2]. Эти мезофазы отличаются не только типами элементарных ячеек, но И молекул В суб-ячейках, допустимыми поворотами т.е. числом ИХ равновероятных ориентаций. Некоторые исследования *R* фаз были представлены в работах [3–7] для гомологов с длинами цепей $11 \le n \le 34$. Для н-алканов с n < 27 атомов углерода характерно появление трёх таких полиморфных модификаций: *R_V*, *R_I* и *R_{II}*. Для гомологов н-алканов с бо́льшими значениями *n* характерны малоизученные ротационные фазы R_{III} и R_{IV} [7]. Сравнение структурных особенностей (типов основных ячеек и суб-ячеек, а также последовательностей укладки ламелей друг относительно друга) кристаллических и R фаз длинноцепочечных н-алканов представлено в табл. 1.1 [3–9]. При рассмотрении процесса перехода из твёрдого состояния в

жидкое (расплав) превращение одной R фазы в другую может быть объяснено появлением всё большей свободы вращения молекул в суб-ячейках: в фазе R_V молекулы совершают скачкообразные повороты на 180° между двумя равновероятными ориентациями [8], далее в фазе R_I возможны четыре ориентации молекул [6,9], а в высокотемпературной фазе R_{II} – их уже шесть [6]. Можно считать, что гексагональная фаза R_{II} характеризуется полным ориентационным беспорядком плоскостей транс-зигзагов в суб-ячейках. На основании литературных данных можно заключить, что точную структуру фаз R_{III} и R_{IV} установить невозможно.

					Количество
Фаза	Укладка	Суб-	Основная	Пространствен-	равновероятных
	ламелей	ячейка	ячейка	ная группа	ориентаций
					молекул
Орторомбичес-	ABAB	Ο	РО	<i>Pbcm</i> (57),	1
кая				<i>Pbnm</i> (62)	
Моноклинная	ABAB	0	PM	$P2_{1}/a$ (14)	1
Триклинная	AA	Т	PT	P1 (2)	1
R_V	ABAB	0	CM	<i>Aa</i> (9)	2 (180° поворот)
R_I	ABAB	0	FCO	Fmmm (69)	4 (180° поворот +
					отражение)
R _{II}	ABCABC	ΤT	RH	$R\overline{3}m$ (166)	6 (120° повороты
		п			+ отражение)
R_{III}/R_{IV}	AA	?	PT/PM	?	?

Таблица 1.1. Основные характеристики кристаллических и ротационных фаз

Обозначения элементарных ячеек: О – орторомбическая; Т – триклинная; М – моноклинная; Н – гексагональная; RH – ромбоэдрическая (дважды объемноцентрированная гексагональная); Р – примитивная; С – базоцентрированная; FC – гранецентрированная.

Однако, наиболее полная последовательность фаз длинноцепочечных н-алканов наблюдается именно в процессе их охлаждения из состояния расплава до полностью упорядоченного закристаллизованного состояния [2]. Этот эффект связан с возникающими при нагревании сложностями выявления *R* фаз для некоторых гомологов н-алканов, обусловленными близостью по температуре твердофазных переходов к плавлению. При охлаждении ситуация упрощается ввиду наличия температурного гистерезиса у твердофазных переходов первого рода в циклах нагревание-охлаждение. Наиболее явно невозможность выделения последовательности фазовых состояний проявляется в чётных гомологах длинноцепочечных н-алканов [10]. Вследствие этого в настоящее время представляет интерес изучение полиморфных превращений н-алканов в процессе нагревания.

Кроме того, до сих пор остаётся не выясненной природа факторов, обуславливающих температурный полиморфизм длинноцепочечных н-алканов. В этой связи возникает необходимость проведения дополнительных исследований фазовых для выяснения кинетики превращений в зависимости от исходной структуры кристалла, а также для установления единого механизма структурных перестроений длинноцепочечных н-алканов.

Данная работа посвящена исследованию при нагревании кинетики полиморфных превращений монодисперсных н-алканов с разным типом молекулярной симметрии: трикозана $C_{23}H_{48}$ (C23) (цис-симметрия) и тетракозана $C_{24}H_{50}$ (C24) (транс-симметрия), произведённых фирмой Sigma-Aldrich (чистота 99%).

2. Проведение ИК-спектроскопического эксперимента

Образцы образом: для исследования готовили следующим монодисперсные н-алканы плавили на спектроскопических пластинах NaCl, медленно охлаждали для равновесности кристаллической структуры так, что толщина итоговой плёнки образца составляла единицы микрон. Спектры поглощения регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS-88 (разрешение 2 см⁻¹, число сканов – 50) в области 400 - 5000 см⁻¹. Температуру повышали пошагово ($\Delta T = 2 - 3^{\circ}$ С) и сокращали шаг вблизи твердофазных переходов ($\Delta T = 0.1 - 0.3^{\circ}$ C). Образцы выдерживали 10 мин перед каждым измерением, при быстрых изменениях спектра фиксировали дополнительно 3 – 10 спектров с целью изучения динамики изменений во времени. Регулировка температуры осуществлялась с помощью нагревающего термостата Huber CC-308В, обеспечивающего постоянство температуры в пределах ±0.02°С. температуры непосредственно образца Измерение осуществлялось С точностью $\Delta T = \pm 0.05^{\circ}$ C с помощью дифференциальной термопары хромелькопель. Разделение спектральных полос выполняли функцией Пирсона VII в программе Fityk версии 1.3.1 с целью определения истинных параметров (частот и интенсивностей) полос поглощения различных колебательных мод.

Ниже представлены ИК спектры C23 и C24 при температурах ниже и выше твердофазного перехода (рис. 2.1). На ИК спектрах отчётливо видны наиболее сильные характеристические полосы поглощения, соответствующие различным фундаментальным колебательным модам CH₂ групп и C – H связей. Для большей детализации на вставках графиков приведены области деформационных (маятниковых и ножничных) колебаний, явно свидетельствующие об изменениях спектров при повышении температуры.



Рис. 2.1. ИК спектры поглощения (*a*) трикозана $C_{23}H_{48}$ и (*b*) тетракозана $C_{24}H_{50}$ при температурах ниже и выше твердофазного перехода. Область деформационных (маятниковых и ножничных) колебаний CH₂ групп представлена детально.

В характеристических колебаниях основную роль играют определённые группы близко расположенных атомов, остальные вносят незначительный вклад, поэтому в спектрах н-алканов наиболее сильными полосами являются колебания углерод-водородных связей. Поскольку характеристические колебания сохраняют в значительной степени свои частоты в различных соединениях, они позволяют идентифицировать вещество и его структуру. Это обстоятельство открывает возможность исследовать поведение частот характеристических колебаний в зависимости от типа кристаллических ячеек, так как значение силовых постоянных колебаний зависит от расстояния между молекулами. Следовательно, перестроение молекулярного соседними окружения приводит к сдвигу частот, соответствующих полос поглощения.

Более того, возможность выявления перестроений на молекулярном уровне позволяет изучать развитие твердофазных переходов в н-алканах в двух квазинезависимых структурных составляющих – кристаллических ламелей, содержащих СН₂ транс-последовательности, сердцевинах И прослойках, образованных межламеллярных ван-дер-ваальсовыми контактами концевых СН₃ групп молекул в соседних ламелях. Изучение структурных трансформаций молекул в сердцевинах ламелей проведено на основании анализа температурных изменений деформационных колебаний метиленовых CH₂ групп в транс-последовательностях. Изучение структурных перестроений в межламеллярных прослойках оказалось возможным благодаря обнаруженным изменениям валентных колебаний С – Н связей в концевых группах.

3. Кинетика полиморфных превращений в гомологах н-алканов

Для выявления кинетики полиморфного превращения кристаллических фаз н-алканов необходимо было проанализировать ИК спектры гомологов C23 и C24 в температурном диапазоне от T_{room} до T_{melt} .

3.1. Анализ деформационных (маятниковых и ножничных) колебаний CH₂ групп

Поскольку для каждого типа кристаллической решётки характерна определённая величина межмолекулярного ван-дер-ваальсова взаимодействия, то можно ожидать, что изменение равновесного межцепного расстояния И взаимного расположения молекул В кристаллических сердцевинах ламелей приведут к новым значениям частот характеристических полос поглощения колебаний CH₂ групп в транс-последовательностях. Интерес представляют деформационные колебания CH₂ групп: маятниковые $(v \approx 720 \text{ см}^{-1})$ и ножничные $(v \approx 1470 \text{ см}^{-1})$, значения частот которых значительно различаются в зависимости от типа симметрии суб-ячейки [11].

Существенные трансформации спектров гомологов С23 и С24 в области деформационных колебаний при нагревании представлены на рис. 3.1 (*a*, *c*) и

3.2 (*a*, *c*). С целью выявления кинетики фазовых переходов было проведено разложение областей ИК спектров на отдельные полосы поглощения во всём температурном интервале с использованием программы Fityk 1.3.1, что позволило построить с высокой точностью температурные зависимости частот полос деформационных колебаний (рис. 3.1 (*b*, *d*) и 3.2 (*b*, *d*)).



Рис. 3.1. Трансформация спектра трикозана С23 в области (*a*, *b*) маятниковых и (*c*, *d*) ножничных колебаний CH₂ групп при повышении температуры.

Частоты дублетов полос поглощения маятниковых ($v = 719.4/729.1 \text{ см}^{-1}$) и ножничных (1463.6/1472.6 см⁻¹) колебаний С23 при T_{room} (рис. 3.1) соответствуют суб-ячейкам орторомбической симметрии в сердцевинах ламелей (с двумя молекулами на суб-ячейку) [11]. Для С24 наблюдаются одиночные полосы v = 716.9 и 1471.4 см⁻¹ (рис. 3.2), характерные для суб-ячеек триклинной симметрии (с одной молекулой) [11]. В зависимости от числа молекул в суб-ячейке в этой области наблюдается соответствующее число полос в ИК спектре, это т.н. эффект Давыдовского расщепления [12].



Рис. 3.2. Трансформация спектра тетракозана С24 в области (*a*, *b*) маятниковых и (*c*, *d*) ножничных колебаний СН₂ групп при повышении температуры.

Установлено, что дублеты полос орторомбических суб-ячеек С23 стабильны в широком интервале $\Delta T = 21.0 - 40.3$ °C за исключением малого уменьшения интенсивности (рис. 3.1), обусловленного тепловым расширением. Существенные изменения обнаружены в узком интервале $\Delta T =$ 40.3 - 40.6°C, когда дублеты превращаются в асимметричные полосы v = 720.4и 1467.2 см⁻¹ с изгибами v = 726.3 и 1471.7 см⁻¹ (рис. 3.1 (*a*, *c*)). Далее в $\Delta T =$ 40.6 - 41.2°С эти «плечи» становятся почти незаметными. Наконец, в $\Delta T = 44.8$ -46.6°C наблюдаются неизменные симметричные полосы v = 721.3 и 1468.2 см⁻¹, соответствующие гексагональным суб-ячейкам устойчивой мезофазы R_{II} [13]. Переход C23 в жидкое состояние (расплав) зафиксирован при $T = 47.2^{\circ}$ C по сильному уменьшению интенсивности полос деформационных колебаний.

Установлено, что исходная триклинная суб-ячейка при нагревании также сохраняется в широком интервале $\Delta T = 19.0 - 45.0^{\circ}$ С (рис. 3.2). При ΔT

= 46.0 – 47.4°C полосы деформационных колебаний не только смещаются и уменьшаются по интенсивности (что уже не может быть объяснено только лишь тепловым расширением), но и появляются постепенно возрастающие с температурой плечи (рис. 3.2 (*a*, *c*)). При T = 47.5°C формируется устойчивая гексагональная фаза R_{II} , характеризующаяся симметричными полосами v = 721.2 и 1467.9 см⁻¹. Полностью кристалл C24 плавится при T = 50.7°C.

Таким образом, методом ИК-Фурье спектроскопии нам удалось доказать, что в спектрах обоих н-алканов вне зависимости от их чётности и исходной симметрии кристаллов появляются новые полосы поглощения $v \sim 721$ и 1468 см⁻¹, характерные для н-алканов с гексагональной симметрией суб-ячеек. Новые значения частот остаются неизменными до температур плавления образцов, что свидетельствует об образовании устойчивой гексагональной фазы вещества. Можно заключить, что методом ИК спектроскопии мы впервые установили кинетику структурных перестроений в сердцевинах ламелей н-алканов при нагревании. Однако, механизм перехода в новую фазу в исследуемых н-алканах существенно различается.

Хотелось бы подчеркнуть, что за счёт нашей методики проведения эксперимента также впервые появилась возможность зарегистрировать динамику изменения фазового состояния н-алканов во времени при выдерживании образца при постоянной температуре: C23 при $T = 40.5^{\circ}$ C и C24 при $T = 47.4^{\circ}$ C (рис. 3.1 (*a*, *c*) и 3.2 (*a*, *c*)). Мы связываем наблюдаемые резкие трансформации спектров с постепенной релаксацией некоторой промежуточной мезофазы к более энергетически выгодной при данной *T*.

Важно отметить, что выявленное нами возникновение слабых плечей у характеристических полос деформационных колебаний н-алканов может быть объяснено с точки зрения появления неполноценных «дублетов», обусловленных искажёнными из-за вращений молекул орторомбическими суб-ячейками в ротационных мезофазах R_I и R_V : $\Delta T(R_I) = 40.6 - 41.2$ °C для C23 и $\Delta T(R_V) = 46.0 - 47.1$ °C для C24 (рис. 3.1 и 3.2). Как уже было отмечено, помимо вращений молекул в суб-ячейках, дополнительно тепловое

расширение кристаллов неизбежно приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия и постепенному росту параметров элементарных ячеек, искажающему орторомбическую структуру. Вследствие увеличения влияния двух перечисленных факторов с ростом температуры величина Давыдовского расщепления постепенно уменьшается и оказывается равной нулю ($R_I \rightarrow R_{II}$) при полной кристаллографической эквивалентности молекул ввиду всевозможных ориентаций транс-зигзагов в суб-ячейках.

На основании вышеизложенного и динамичных изменений ИК спектров при постоянной температуре можно заключить, что нами впервые обнаружена временная эволюция метастабильных ротационных фаз: $\Delta T(R_V) = 40.3 - 40.6^{\circ}$ С для C23 и $\Delta T(R_I) = 47.1 - 47.5^{\circ}$ С для C24, подчёркивающая различия кинетики полиморфных превращений в н-алканах различной симметрии.

3.2. Анализ валентных колебаний С – Н связей

В литературе имеется ограниченное количество публикаций, посвящённых валентным колебаниям С – Н связей, и отсутствуют вовсе исследования чувствительности таких колебаний к изменению фазового состояния кристалла. Это связано с тем, что энергия возбуждения валентных колебаний значительно выше той же для деформационных, и, казалось бы, на них нельзя повлиять структурными перестроениями. В связи с чем необходимо изучить появляются ли изменения частот колебаний С – Н связей в метиленовых CH₂ последовательностях и концевых метильных CH₃ группах при полиморфных перестроениях в н-алканах.

Полосы поглощения различных мод валентных колебаний С – Н связей располагаются в спектральной области v = 2800 - 3000 см⁻¹. Согласно [14], проведено разделение спектров в этих областях для гомологов С23 и С24, и приняты следующие обозначения полос валентных колебаний (рис. 3.3): r^+ симметричные в СН₃ группах (С23: v = 2871.0 см⁻¹, С24: v = 2870.6 см⁻¹); r_a^- , r_b^- антисимметричные (in-plane и out-of-plane) в СН₃ группах (С23: v = 2960.6 и 2955.0 см⁻¹, С24: v = 2961.5 и 2953.5 см⁻¹); d^+ , d^- – симметричные и антисимметричные в CH₂ группах (C23: v = 2849.0 и 2918.4 см⁻¹, C24: v = 2848.7 и 2916.1 см⁻¹);

 d_w^+ – симметричные в крайних CH₂ группах (*w*-CH₂), непосредственно примыкающих к CH₃ группам (C23: *v* = 2858.3 см⁻¹, C24: *v* = 2859.3 см⁻¹); r_{FR}^+ , d_{FR}^+ – Ферми-резонанс симметричных колебаний r^+ и d^+ с обертоном

ножничных колебаний CH₂ групп в сердцевинах ламелей.





Нам удалось обнаружить изменения частот и интенсивностей полос поглощения валентных колебаний С – Н связей в процессе нагревания гомологов С23 и С24, связанные не только с изменением агрегатного состояния при плавлении. На рис. 3.4 и 3.5 представлены полученные температурные зависимости частот исследуемых полос поглощения валентных колебаний С – Н связей в триклинных и орторомбических ячейках.

Установлено, что различные моды валентных колебаний С – H связей сдвигаются по частоте на 1 - 2 см⁻¹ в области исследуемых твердофазных переходов также, как маятниковые и ножничные колебания метиленовых CH₂ групп. Мы предполагаем, что смещения частот валентных колебаний свидетельствуют о небольших изменениях длин связей между атомами С и H в метиленовых и метильных группах при структурных перестроениях.

Из рис. 3.4 (*a*, *b*) следует, что в исходной орторомбической ячейке трикозана частоты полос различных мод валентных колебаний в концевых CH₃ группах начинают смещаться уже при T = 39.5°C. Аналогичное поведение демонстрируют и колебания в *w*-CH₂ группах, примыкающих к CH₃ группам (рис. 3.4 (*d*)). Частоты же валентных колебаний в CH₂ группах середины цепи (рис. 3.4 (*c*)) смещаются лишь при T = 40.3°C, что подтверждает уже полученные результаты для деформационных колебаний в сердцевинах ламелей. Таким образом, первоначальные структурные изменения при нагревании C23 возникают именно в межламеллярном пространстве, содержащем концевые метильные и соседние к ним метиленовые группы.



Рис. 3.4. Температурные зависимости частот полос поглощения (a) r^+ , (b) r_a^-, r_b^- , (c) d^+, d^- и (d) d_w^+ валентных колебаний С – Н связей в С23.

Можно отметить резкие изменения частот всех исследуемых полос поглощения C23 в интервале $\Delta T = 40.3 - 40.6$ °C (рис. 3.4), что вновь свидетельствует о метастабильном развитии фазы R_V . При этом особенно сильно структурные изменения затрагивают колебания концевых групп, в частности, колебание r_a^- (in-plane – в плоскости транс-зигзага), полностью пропадает при переходе $R_V \rightarrow R_I$. При дальнейшем же нагревании вплоть до плавления C23 никаких изменений мод валентных колебаний не наблюдается.

Из рис. 3.5 (*a*, *b*, *d*) следует, что частоты валентных колебаний в концевых CH₃ группах и в соседних с ними *w*-CH₂ группах в поверхностных слоях ламелей исходной триклинной фазы C24 сохраняются вплоть до $T = 46.2^{\circ}$ C. Частоты же колебаний метиленовых CH₂ групп середины цепи (рис.

3.5 (*c*)) начинают смещаться уже при T = 45.0 °C, что также подтверждает результаты, полученные на основании исследования деформационных колебаний в сердцевинах ламелей. Можно заключить, что перестроение структуры C24 начинается с изменений именно в кристаллических сердцевинах ламелей (за счёт увеличения расстояния между молекулами) и лишь затем распространяется на межламеллярное пространство.



Рис. 3.5. Температурные зависимости частот полос поглощения (a) r^+ , (b) r_a^-, r_b^- , (c) d^+, d^- и (d) d_w^+ валентных колебаний С – Н связей в С24.

Наблюдаемые скачкообразные изменения частот всех мод валентных колебаний C24 в $\Delta T = 46.5 - 47.0$ °C (рис. 3.5) свидетельствуют о переходе между ротационными мезофазами $R_V \rightarrow R_I$. Резкие изменения частот колебаний в концевых группах C24 выявлены в интервале $\Delta T = 47.0 - 47.5$ °C, что соответствует развитию метастабильной фазы R_I . Компонента колебания r_a^- в концевых метильных группах также исчезает, что свидетельствует о некотором изменении контакта молекул в соседних ламелях.

Для обоих гомологов характерно, что смещение частот r^{\pm} и d_w^+ составляет ~ 2 см⁻¹, в то время как d^{\pm} – лишь ~ 1 см⁻¹. Можно предполагать, что при полиморфных превращениях в н-алканах наибольшее изменение длин С – Н связей происходит именно в приповерхностных слоях ламелей,

особенно в концевых группах, что может быть связано с ростом в значительной степени межламеллярного пространства, чем расстояния между молекулами в сердцевине одиночной ламели.

Таким образом, впервые обнаруженные изменения валентных колебаний С – Н связей позволили установить различия в структурных трансформациях в сердцевинах ламелей и межламеллярных прослойках при нагревании н-алканов.

3.3. Анализ прогрессий полос поглощения.

Колебания длинноцепочечных н-алканов можно разделить по степени их локализации в цепи. К локализованным модам относятся колебания небольшого числа химических связей (например, маятниковые колебания \approx 890 см⁻¹). Нелокализованные метильной группы v колебания, распространяющиеся на большие сегменты молекул, приводят к появлению прогрессий полос поглощения [15]. Параметры прогрессии определяются не только длиной цепи, но и её конформацией, отражая структуру охваченных колебанием регулярных транс-последовательностей. Обычно нелокализованные колебания рассматриваются как система *N* связанных осцилляторов [16], приводящих к расщеплению дипольных полосы поглощения в ИК спектре на N компонент. Однако, число активных колебаний или наблюдаемых полос в прогрессиях в большинстве случаев составляет примерно половину от общего числа колебаний.

Мы считаем, что изучение прогрессий в ИК спектрах позволит выявить постепенное нарушение транс-конформации молекул при различных фазовых переходах. Для этого рассмотрим область v = 700 - 1100 см⁻¹ наиболее интенсивной для н-алканов прогрессии маятниковых колебаний CH₂ групп (P_k). С ней соседствует прогрессия валентных колебаний С – С связей (R_k) v = 950 - 1150 см⁻¹, а также упомянутое выше локализованное маятниковое колебание β (или P_{CH3}) концевой CH₃ группы $v \approx 890$ см⁻¹. Отнесение полос в спектрах гомологов C23 и C24 проводилось в соответствии с работами [17].

23

Прогрессии *P_k* и *R_k* свидетельствуют о регулярной транс-конформации молекул в исходных структурах гомологов.

Спектры различных фазовых состояний гомологов C23 и C24 (рис. 3.6) показывают сохранение чётких прогрессий P_k и R_k также и в ротационных мезофазах R_V и R_I , однако, с уменьшенными интенсивностями. Даже в высокотемпературной фазе R_{II} полосы остаются различимыми, т.е. большинство молекул сохраняют регулярную транс-конформацию.



Рис. 3.6. ИК спектры в области прогрессий P_k и R_k различных фазовых состояний (*a*) трикозана С23 и (*b*) тетракозана С24 при нагревании. Звёздочки указывают на появление полос P_{even} , а также отмечено возникновение полос постоянной частоты, связанных с локализованными модами колебаний.

Можно отметить также появление полос «постоянной частоты» (не зависящих от длины цепи), связанных с локализованными на концах цепей модами колебаний (рис. 3.6), т.е. с концевыми гош-дефектами *gt_m* [15]. Между полосами прогрессий появляются основными дополнительные слабовыраженные линии (некоторые из них отмечены звёздочками на рис. соответствующие 3.6), вероятно, *k*-чётным маятниковым модам, возникающим вследствие образования неплоских конформеров в остальном линейных цепях [15,18-20].

На основании изменения интегральных интенсивностей полос поглощения обнаруженных гош-дефектов gt_m при нагревании гомологов C23 и C24 (рис. 3.7) установлено, что при повышении температуры концентрации gt_m постепенно увеличиваются, испытывая резкие скачки при переходах $R_V \rightarrow R_I$ и $R_I \rightarrow R_{II}$. Хотелось бы отметить, что также об увеличении числа концевых

дефектов свидетельствует сокращение членов прогрессий от регулярных цепей, наблюдаемое при переходе в фазу R_{II} .



Рис. 3.7. Температурные зависимости интегральных интенсивностей ИК полос в области прогрессий P_k и R_k , связанных с gt_m , (*a*) С23 и (*b*) С24.

Необходимо отметить, что в н-алканах при нагревании могут возникать и дефекты, содержащие две гош-связи: кинки (*gtg* и *gtg**) и двойные гошдефекты (*gg*) [15]. Таким локальным конформационным структурам соответствуют ИК полосы постоянной частоты, наблюдаемые в области v = 1200 - 1400 см⁻¹, связанной с низкоинтенсивной прогрессией веерных колебаний CH₂ групп (*W_k*) и сильным поглощением симметричного ножничного колебания метильной CH₃ группы (*U_{CH3}*) $v \approx 1370$ см⁻¹ (рис. 3.8) [17]. Характерно, что для нечётных гомологов ИК-активны все *N* веерных колебаний, а для чётных – вдвое меньше (*N*/2).



Рис. 3.8. ИК спектры в области прогрессии W_k различных фазовых состояний (*a*) С23 и (*b*) С24 при нагревании. Отмечены полосы поглощения ножничного колебания CH₃ группы (U_{CH3}) и различных конформационных дефектов.

В исследуемом спектральном диапазоне обнаружены следующие нерегулярные конформеры: 1) gtg^* (C23: v = 1312 см⁻¹, C24: v = 1309 см⁻¹) и gtg(C23: v = 1371 см⁻¹, C24: v = 1369 см⁻¹), 2) gt_m (C23 и C24: v = 1339 см⁻¹), 3) gg(C23: v = 1353 см⁻¹, C24: v = 1352 см⁻¹). Значительное увеличение интенсивности полос поглощения дефектов (их концентрации) наблюдается только при переходе гомологов в жидкое состояние (расплав) (рис. 3.8). Увеличение концентрации конформационных дефектов приводит к уменьшению регулярности структуры молекул в сердцевинах ламелей, и, как следствие, интенсивность полос в прогрессии W_k также снижается. Однако, наличие прогрессии полос (как и в случае P_k и R_k) является свидетельством транс-последовательностей сохранения коротких В кристаллических сердечниках ламелей даже вблизи температуры плавления.

Анализ температурных изменений интенсивностей полос поглощения кинк-дефектов для C23 представлен на рис. 3.9. Оказалось, что среди исследуемых дефектов только кинки в значительной степени активируется при твердофазных переходах: их концентрация резко возрастает около $T = 40.6^{\circ}$ С, что соответствует переходу $R_V \rightarrow R_I$, а затем несколько увеличивается при переходе в гексагональную фазу R_{II} .



Рис. 3.9. Температурные зависимости интенсивностей полос поглощения, связанных с кинк-дефектами (a) gtg* и (b) gtg, в трикозане C23.

Аналогичный анализ термической активации конформационных дефектов был проведён для C24 (рис. 3.10). При полиморфных превращениях заметно возрастают концентрации только кинков *gtg** и концевых дефектов. При этом наблюдаются резкие скачки интенсивности полос вблизи $T = 47.0^{\circ}$ С, что, вероятно, способствует переходу $R_V \rightarrow R_I$. Можно сделать вывод, что даже малое увеличение концентрации конформационных дефектов создаёт достаточную «рыхлость» кристаллической решётки для возникновения промежуточных ротационных фаз. При переходе в гексагональную фазу ($T \ge 47.8^{\circ}$ С) концентрации конформеров вновь подрастают, что может быть связано с высокой молекулярной подвижностью в фазе R_{II} .



Рис. 3.10. Температурные зависимости интенсивностей полос поглощения, связанных с дефектами (*a*) gtg* и (*b*) gt_m, в тетракозане C24.

4. Основные результаты

Полученные ИК-спектроскопические данные позволили обнаружить смещения частот различных мод колебаний, которые мы объясняем постепенным ослаблением ван-дер-ваальсова взаимодействия между молекулами вследствие не только теплового расширения кристаллов, но и переходов от одних типов кристаллической решётки к другим.

На основании наблюдаемых температурных изменений ИК спектров в колебаний области деформационных удалось выявить существенно различную кинетику полиморфных превращений в н-алканах разной чётности (разной симметрии молекул). Установлено, что при нагревании нечётных н-алканов наблюдается уменьшение величины Давыдовского расщепления полос, связанное с уменьшением размеров доменов истинной орторомбической фазы [9] и увеличением доли метастабильной ротационной фазы R_V с искажёнными орторомбическими суб-ячейками. Дальнейший переход в фазу R_I сопровождается дополнительным снижением расщепления из-за увеличения числа возможных ориентаций молекул, а фаза R_{II} характеризуется полным нарушением ориентационного порядка. Для чётных н-алканов можно предположить, что повышение температуры способствует либрации молекул и возникновению в триклинной структуре доменов с укладкой молекул типа «ёлочка» (орторомбические суб-ячейки), способствующих формированию концевых гош-дефектов и переходу в моноклинную структуру R_V [2]. Локальные изменения приводят к появлению искажённых орторомбических доменов, а дальнейшее метастабильное развитие R_I облегчает переход в гексагональную фазу.

На основании впервые выявленных изменений частот валентных колебаний С – Н связей как в CH₂ группах в сердцевинах ламелей, так и в концевых CH₃ группах при нагревании н-алканов удалось установить для гомологов разной чётности различия в локальных областях ламелей, в которых зарождаются структурные перестроения. Оказалось, что чётность н-алканов и, соответственно, симметрия их молекул влияют на развитие полиморфных превращений и на возникновение начальных перестроений, связанных с зарождением новой (ротационной) фазы, – либо в сердцевинах ламелей (для чётных н-алканов), либо на поверхностях ламелей (для нечётных). Можно заключить, что для чётных н-алканов просто необходимо, чтобы на начальном этапе структурных перестроений произошло тепловое расширение именно кристаллического сердечника ламелей, что позволит некоторым молекулам совершить либрационный скачок из одной ориентации транс-зигзага в другую. В случае нечётных н-алканов появление небольшого наклона всей структуры при переходе исходной орторомбической фазы в моноклинную R_V (при сохранении орторомбической симметрии суб-ячеек) на начальном этапе структурных перестроений происходит метастабильно, за счёт быстрого появления именно концевых дефектов и кинков в приповерхностных областях ламелей. И это также подтверждает зарождение начальных перестроений именно на поверхностях ламелей.

Кроме того, для н-алканов разной чётности также было обнаружено увеличение концентрации конформеров при переходе $R_I \rightarrow R_{II}$ к гексагональной упаковке молекул. Установлено, что при этом наиболее вероятно увеличение количества низкоэнергетических дефектов: концевых гош-конформеров и кинков. Образование дефектов несколько увеличивает расстояние между соседними цепями, поэтому концам из 3 - 4 атомов углерода [18] легче выйти из сердцевин ламелей в межламеллярное пространство. Кроме того, при переходе в гексагональную фазу увеличивается и межламеллярное пространство, что также способствует образованию концевых дефектов. Следует также отметить, что на этом переходе в значительной степени меняется контакт концевых метильных групп СН₃ … СН₃ в соседних ламелях, поскольку происходит смена взаимной укладки двухсловной (АВАВ...) на трёхслойную (ABCABC...). ламелей С Соответственно, особенно сильно эти изменения отражаются на колебаниях в концевых метильных группах и, вероятно, связаны с некоторым поворотом концевых CH₃ групп относительно остальной цепи.

Таким образом, впервые на основе метода ИК-Фурье спектроскопии описаны различия кинетики полиморфных превращений для н-алканов различной симметрии (разной чётности).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИК-Фурье спектроскопии проведено детальное исследование кинетики полиморфных превращений н-алканов с длинами цепей разной чётности (в трикозане C₂₃H₄₈ и тетракозане C₂₄H₅₀) при температурных фазовых переходах.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1) По результатам ИК-спектроскопического анализа выявлена кинетика развития полиморфных превращений при нагревании в монодисперсных н-алканах разной чётности: трикозане C₂₃H₄₈ и тетракозане C₂₄H₅₀. Несмотря

на общую последовательность фазовых переходов (кристалл \rightarrow моноклинная ротационная R_V фаза \rightarrow орторомбическая ротационная R_I фаза \rightarrow ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная R_{II} фаза \rightarrow жидкость) в исследуемых н-алканах с различной исходной кристаллической симметрией (орторомбической/триклинной), обнаружена возможность развития противоположных метастабильных состояний. Для $C_{23}H_{48}$ метастабильно развивается фаза R_V , при этом фаза R_I является стабильной, тогда как для $C_{24}H_{50}$, наоборот, фаза R_V стабильна, а фаза R_I метастабильна. Появление устойчивой гексагональной R_{II} фазы характерно для обоих н-алканов.

2) Полная последовательность твёрдых фаз (кристалл $\rightarrow R_V \rightarrow R_I \rightarrow R_{II}$) чётного н-алкана тетракозана C₂₄H₅₀ (с исходной триклинной симметрией элементарных ячеек), обычно наблюдаемая только при охлаждении, обнаружена при нагревании методом ИК спектроскопии. Трудности разрешения полной последовательности фаз обычно обусловлены сильными тепловыми эффектами размытого фазового перехода первого рода и его близостью по температуре к плавлению.

3) Появление различных видов конформационных дефектов при нагревании исследуемых н-алканов обуславливает перестроение одной ротационно-кристаллической фазы в другую при твердофазных переходах.

4) Влияние эффекта чётности числа атомов углерода в молекулах н-алкана проявляется не только в исходной симметрии молекулярных кристаллов с наклонным (в чётных структурах) или вертикальным (в нечётных) расположением цепей относительно базовых плоскостей из концевых метильных групп в кристаллических сердцевинах ламелей, но и приводит к различию в очагах генерации структурных перестроений. В нечётном н-алкане (трикозане $C_{23}H_{48}$) начальные перестроения структуры возникают в межламеллярном пространстве, содержащем концевые CH_3 и ближайшие к ним CH_2 группы. В чётном н-алкане (тетракозане $C_{24}H_{50}$) твердофазный переход зарождается именно в сердцевинах ламелей.

30

Список публикаций автора по теме исследования

 Марихин В.А., Гурьева С.А., Мясникова Л.П., Волчек Б.З., Медведева Д.А. Исследование кинетики фазового перехода I рода в тетракозане C₂₄H₅₀ методом ИК-Фурье спектроскопии // ФТТ – 2019. – Т.61, № 10 – С. 1831 – 1835.
 Марихин В.А., Гурьева С.А., Власова Е.Н. Специфика трансформации концевых метильных групп в межламеллярных областях тетракозана при твердофазном переходе по данным ИК-Фурье-спектроскопии // ФТТ – 2022. – Т.64, № 12 – С. 2040 – 2048.

 Гурьева С.А., Марихин В.А., Власова Е.Н. Специфика полиморфизма н-алканов при температурных фазовых переходах // ФТТ – 2023. – Т.65, № 12 – С. 2286 – 2294.

Гурьева С.А., Марихин В.А., Власова Е.Н. Влияние нарушения конформационного порядка на развитие твердофазных переходов в тетракозане // ФТТ – 2024. – Т.66, № 9 – С. 1562 – 1576.

5. Gureva S.A., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Volchek B.Z., Medvedeva D.A. Crystal structure transformations during phase transitions in homologues of n-alkanes: $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$ as revealed by FT-IR spectroscopy // J. Phys. Conf. Ser. – 2019. – 1400. – 055040.

6. Gureva S.A., Borisov A.K., Marikhin V.A., Egorov V.M. Solid-state phase transition of tetracosane $C_{24}H_{50}$ // J. Phys. Conf. Ser. – 2020. – 1695. – 012180.

 Gureva S.A., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Volchek B.Z., Medvedeva D.A. The effect of the n-alkane evenness on structural phase transitions // J. Phys. Conf. Ser. – 2020. – 1697. – 012093

8. Gureva S.A., Borisov A.K., Marikhin V.A., Egorov V.M. Solid-state phase transition in n-alkanes of different parity // J. Phys. Conf. Ser. – 2021. – 2086. – 012182.

9. Gureva S.A., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Volchek B.Z., Medvedeva D.A. The influence of conformational defects on the development of structural phase transition in tetracosane $C_{24}H_{50}$ // J. Phys. Conf. Ser. – 2021. – 2103. – 012091.

10. Gureva S.A., Marikhin V.A., Vlasova E.N. Conformational disorder and its effect on structural phase transitions in tricosane $C_{23}H_{48}$ // St. Petersburg. State. Polytech. Univ. J. Phys. Math. – 2023. –16. N 1.1. – P. 84 – 89.

11. Гурьева С.А., Марихин В.А., Власова Е.Н. Особенности полиморфизма н-алканов при температурных фазовых переходах // Известия КБГУ – 2024. – Т.14, № 1 – С. 5 – 10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971. – 424 с.
 Sirota E.B., Singer D.M. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes // J. Chem. Phys. – 1994. – 101. N 12. – P. 10873 – 10882.

3. Doucet J., Denicolò I., Craievich A.F., Germain C. X-ray study of the "rotator" phase of the odd-numbered paraffins $C_{17}H_{36}$, $C_{19}H_{40}$, and $C_{21}H_{44}$ // J. Chem. Phys. – 1981. – 75. N 3. – P. 1523 – 1529.

4. Doucet J., Denicolò I., Craievich A.F., Collet A. Evidence of a phase transition in the rotator phase of the odd-numbered paraffins $C_{23}H_{48}$ and $C_{25}H_{52}$ // J. Chem. Phys. – 1981. – 75. N 10. – P. 5125 – 5127.

5. Denicolò I., Doucet J., Craievich A.F. X-ray study of the rotator phase of paraffins (III): Even-numbered paraffins $C_{18}H_{38}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, and $C_{26}H_{54}$ // J. Chem. Phys. – 1983. – 78. N 3. – P. 1465 – 1469.

6. Ungar G. Structure of rotator phases in n-alkanes // J. Chem. Phys. – 1983. – 87. N 4. – P. 689 – 695.

7. Doucet J., Denicolò I., Craievich A.F., Germain C. X-ray study of the rotator phase of paraffins (IV): $C_{27}H_{56}$, $C_{28}H_{58}$, $C_{29}H_{60}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{32}H_{66}$, and $C_{34}H_{70}$ // J. Chem. Phys. – 1984. – 80. N 4. – P. 1647 – 1651.

8. Ewen B., Strobl G.R., Richter D. Phase transitions in crystals of chain molecules. Relation between defect structures and molecular motion in the four modifications of $n-C_{33}H_{68}$ // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1980. – 69. – P. 19 – 31.

9. Ungar G., Masic N. Order in the rotator phase of n-alkanes // J. Chem. Phys. – 1985. – 89. N 6. – P. 1036 – 1042.

 Борисов А.К., Марихин В.А., Егоров В.М. Эффект четности – симметрии молекул н-алканов // ФТТ – 2024. – Т.66, № 5 – С. 752 – 757.

11. Snyder R.G. Vibrational spectra of crystalline n-paraffins: Part II. Intermolecular effects // J. Mol. Spectr. – 1961. – 7. – P. 116 – 144.

 Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов // УФН – 1964. – Т.82. – С. 393 – 448.

13. Casal H.L., Mantsch H.H., Cameron D.G. Interchain vibrational coupling in phase II (hexagonal) n-alkanes // J. Chem. Phys. – 1982. – 77. N 6. – P. 2825 – 2830.
14. MacPhail R.A., Straws H.L., Snyder R.G., Elliger C.A. C – H stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 2. Long, all-trans chains // J. Phys. Chem. – 1984. – 88. N 3. – P. 334 – 341.

15. Maroncelli M., Qi S.P., Strauss H.L., Snyder R.G. Nonplanar conformers and the phase behavior of solid n-alkanes // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – 104. N 23. – P. 6237 – 6247.

16. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. – М.: Мир, 1966. – 355 с.

17. Snyder R.G. Vibrational spectra of crystalline n-paraffins: Part I. Methylene rocking and wagging modes // J. Mol. Spectr. – 1960. – 4. N 1 – 6. – P. 411 – 434.
18. Zerbi G., Magni R., Gussoni M., Moritz K., Bigotto A., Dirlikov S. Molecular mechanics for phase transition and melting of n-alkanes: A spectroscopic study of molecular mobility of solid nonadecane // Chem. Phys.– 1981.– 75.– P. 3175 – 3194.
19. Gorce J.-P., Spells S.J., Zeng X.-B., Ungar G. Infrared active methyl group vibrations in tetratetracontane: A probe for chain end organization and crystal

structure // J. Phys. Chem. B – 2004. – 108. N 10. – P. 3130 – 3139.

20. Wickramarachchi P.A.S.R., Spells S.J., de Silva D.S.M. Study of disorder in different phases of tetratriacontane and a binary alkane mixture, using vibrational spectroscopy // J. Phys. Chem. B - 2007. - 111. N 7. - P. 1604 - 1609.