

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Гурьева Светлана Анатольевна

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

Специальность: 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель: **Марихин Вячеслав Александрович**, доктор физ. – мат. наук, ведущий научный сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Официальные оппоненты: **Заморянская Мария Владимировна**, доктор физ. – мат. наук, главный научный сотрудник, зав. лаб. диффузии и дефектообразования в полупроводниках, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Бронников Сергей Васильевич, доктор физ. – мат. наук, профессор, советник директора, зав. лаб. Физической химии полимеров, Филиал НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ - ИВС

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «25» июня 2026 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.01.25 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, <https://www.ioffe.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2026 года.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета ФТИ 34.01.01.25.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ФТИ 34.01.01.25



Семина М.А., д.ф.-м.н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Важнейшими вопросами физики твёрдого тела являются выяснение природы фазовых переходов и исследование кинетики их развития, в том числе и в высокомолекулярных (полимерных) материалах. Однако многообразие молекулярных и надмолекулярных структур полимеров с большим количеством химических и конформационных дефектов существенно затрудняют установление корректных закономерностей развития фазовых переходов. Принимая во внимание общность термодинамических свойств полимеров и длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК), основанную на схожем строении кристаллических сердцевин ламелей из метиленовых CH_2 транс-последовательностей, возможно установить взаимосвязь 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 количественных закономерностей становится возможным благодаря исследованию фазовых переходов в монодисперсных по длинам цепей ДМК с высокой степенью чистоты (> 95%, вплоть до 99.9%), что открывает возможность анализа влияния длин цепей на эволюцию переходов.

Более того, фазовые переходы в ДМК развиваются в достаточно широких температурных интервалах ($\sim 10^\circ\text{C}$) 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 изменяемым 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 (обеспечивая 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, при изменении температуры окружающей среды. Широкое использование РСМ-материалов приведёт к частичному отказу от источников тепла, требующих для своей работы невозобновляемых 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°C . Наиболее перспективными ДМК в качестве РСМ-материалов по теплофизическим характеристикам являются нормальные алканы (н-алканы) ввиду их химической нейтральности и возможности создания различных смесей гомологов для увеличения 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 при переходе из твёрдого состояния в расплав и обратно. Большинство наиболее исследованных гомологов монодисперсных н-алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ с числом атомов углерода в цепи $9 \leq n \leq 60$ демонстрирует появление одной, а зачастую и ряда промежуточных твёрдых фаз, возникающих в процессе нагревания/охлаждения. Некоторые из этих промежуточных фаз получили название ротационных (“rotator phase”), поскольку характеризуются наличием дискретного вращения молекул вокруг своих главных осей в ламелях.

Важно отметить, что поликристаллические образцы ДМК состоят из разориентированных в пространстве протяжённых стопок из наслённых друг на друга элементарных надмолекулярных образований в виде тонких пластинчатых кристаллов из выпрямленных цепей – наноламелей. При этом в ламеллярных стопках периодически чередуются кристаллические сердцевинки ламелей и межламеллярные прослойки пониженной плотности, образованные контактами концевых групп. Специфическое надмолекулярное строение кристаллов н-алканов позволяет предполагать возможность независимого анализа изменений в отдельных структурных составляющих при полиморфных превращениях в н-алканах. В этой связи возникает проблема, связанная с необходимостью изучения перестроений структуры н-алканов на молекулярном уровне.

Настоящее исследование направлено на выявление промежуточных ротационных состояний, установление их структуры, выяснение их стабильности, что в конечном итоге позволит построить обобщённый механизм кинетики структурного полиморфизма различных ДМК в твёрдом состоянии под воздействием температуры. Исследование температурного полиморфизма длинноцепочечных молекулярных кристаллов (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 выявление кинетики структурных трансформаций длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) монодисперсных гомологов *n*-алканов разной чётности при температурных фазовых переходах и при промежуточных метастабильных состояниях методом ИК-Фурье спектроскопии.

Для достижения цели исследования решались следующие задачи:

- 1) Получить ИК-Фурье спектры *n*-алканов разной чётности в области $\nu = 400 - 5000 \text{ см}^{-1}$ при варьировании температуры от комнатной T_{room} до температуры плавления гомолога T_m .
- 2) Произвести разложения ИК спектров исследуемых *n*-алканов на индивидуальные компоненты вблизи характеристических полос поглощения во всём температурном интервале.
- 3) Проанализировать температурные изменения ИК спектров и получить зависимости частот и интенсивностей полос поглощения от температуры для различных колебательных мод.
- 4) С учётом особенностей ламеллярного строения *n*-алканов определить температурные интервалы структурных перестроений как в кристаллических сердечниках ламелей, так и в межламеллярном пространстве.
- 5) Проанализировать перестроения межламеллярного пространства при нагревании.
- 6) Установить соответствие между наблюдаемыми изменениями полос поглощения и возможными твердофазными переходами, включая переходы между промежуточными ротационными (метастабильными) состояниями.
- 7) Установить кинетику полиморфных превращений в *n*-алканах.
- 8) Выявить возникновение конформационных дефектов в молекулах при изменении температуры 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. Получить температурную зависимость концентрации дефектов.
- 9) Установить влияние конформационных дефектов на развитие полиморфных превращений в длинноцепочечных *n*-алканах.

Научная новизна исследования

- 1) Впервые методом ИК-Фурье спектроскопии установлена кинетика полиморфных превращений в *n*-алканах на основании анализа температурных изменений различных мод молекулярных колебаний.
- 2) Впервые обнаружена полная последовательность фазовых состояний чётного *n*-алкана тетракозана $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ при нагревании: триклинная кристаллическая фаза \rightarrow

моноклинная ротационная R_V фаза \rightarrow орторомбическая ротационная R_I фаза \rightarrow ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная R_{II} фаза \rightarrow жидкость.

3) Впервые установлены различия в кинетике полиморфных превращений при нагревании в исследуемых *n*-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 C – H связей как в CH_2 группах в сердцевинах ламелей, так и в концевых CH_3 группах при температурах, соответствующих полиморфным превращениям *n*-алканов.

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

6) Впервые обнаружены различия в очагах генерации структурных перестроений при нагревании в *n*-алканах разной чётности. В нечётном *n*-алкане (трикозане $C_{23}H_{48}$) начальные перестроения структуры флуктуационно возникают в межламеллярном пространстве, содержащем концевые CH_3 и ближайшие к ним CH_2 группы. Напротив, в чётном *n*-алкане (тетракозане $C_{24}H_{50}$) твердофазный переход зарождается в сердцевинах ламелей.

Научная и практическая значимость работы

Научная значимость выполненных исследований заключается в том, что изучение фазовых переходов, в том числе температурного полиморфизма, в монодисперсных образцах длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) *n*-алканов позволяет на количественном уровне установить взаимосвязь структура – свойства и прогнозировать эти закономерности для других членов гомологического 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 *n*-алканов, обеспечит фундаментальную основу применения этих соединений в качестве материалов с изменяемым фазовым состоянием (PCM-материалов) и позволит повысить эффективность их использования. Полученные результаты будут способствовать улучшению практических характеристик PCM благодаря корректному, фундаментально обоснованному набору необходимых гомологов ДМК под конкретные условия функционирования PCM-материалов. Эффективное внедрение PCM-материалов в повседневную жизнь человека (строительство,

текстильная промышленность “smart textile”, хранение и транспортировка биопродуктов и др.) можно рассматривать как одно из направлений перехода к «зелёной» энергетике.

Метод исследования

При выполнении настоящей работы основным методом исследования была выбрана ИК-Фурье спектроскопия. ИК спектроскопия является наиболее эффективным методом исследования кинетики полиморфных превращений и специфики их развития в зависимости от длины цепи и симметрии молекул (цис- или транс-), поскольку данный метод позволяет следить за локальными структурными трансформациями на уровне молекулярных колебаний, в отличие от других широко используемых методов исследования. Использование термоячеек с прецизионной регулировкой температуры при регистрации спектров позволяет выявлять структурные трансформации кристаллов *n*-алканов при нагревании, поскольку частоты ИК полос поглощения фундаментальных колебательных мод от протяжённых метиленовых транс-последовательностей в кристаллических сердцевинах ламелей зависят от типа симметрии суб-ячеек. Кроме того, современные высокочувствительные ИК-Фурье спектрометры позволяют получать спектры с высоким разрешением для образцов микронной толщины за короткие промежутки времени.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1) В монодисперсных *n*-алканах $C_{23}H_{48}$ и $C_{24}H_{50}$ с различной исходной кристаллической симметрией (орторомбической/триклинной) наблюдается общая последовательность фазовых переходов при нагревании: кристалл \rightarrow моноклиная ротационная R_V фаза \rightarrow орторомбическая ротационная R_I фаза \rightarrow ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная R_{II} фаза \rightarrow жидкость.
- 2) Появление метастабильных состояний обуславливает различие кинетики развития полиморфных превращений при нагревании *n*-алканов разной чётности ($C_{23}H_{48}$ и $C_{24}H_{50}$). 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.
- 3) Эффект чётности числа атомов углерода в молекулах *n*-алканов приводит к различию в очагах генерации структурных перестроений. В нечётном *n*-алкане $C_{23}H_{48}$ начальные перестроения структуры возникают в межламеллярном пространстве, содержащем концевые CH_3 и ближайшие к ним CH_2 группы. В чётном *n*-алкане $C_{24}H_{50}$ твердофазный переход зарождается в сердцевинах ламелей.

4) Появление конформационных дефектов типа концевых гош-дефектов gt_m и кинков gtg^* при нагревании исследуемых *n*-алканов обуславливает перестроение одной ротационно-кристаллической фазы в другую при твердофазных переходах.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается применением современных экспериментальных методов, сопоставлением получаемых данных с расчётными, а также с результатами, опубликованными в различных литературных источниках. Описываемые в работе результаты опубликованы в реферируемых научных журналах и представлены на российских и международных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 19 всероссийских и международных конференциях. В том числе: Научные конференции с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, 2018, 2019), Международная конференция “Emerging Trends in Applied and Computational Physics 2019” (ЕТАСР-2019) (Санкт-Петербург, 2019), Международные конференции «Физика.СПб» (Санкт-Петербург, 2019 – 2023), Всероссийская конференция «Неделя науки ИФНиТ» (Санкт-Петербург, 2020), 7th and 8th International School and Conference “Saint Petersburg OPEN” (Санкт-Петербург, 2020, 2021), World Forum on Advanced Materials “POLYCHAR 28” (Ереван, Армения, 2022), XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, 2023), Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2023), XXX и XXXI Каргинские чтения «Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2024, 2025), XI Всероссийский Молодежный научный форум “OpenScience” с международным участием (Гатчина, 2024), VI Международная научная конференция и X Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – наука молодых» (Саратов, 2025), Курчатовском форум «Исследования с применением синхротронного излучения, нейтронов и электронов» (Москва, 2025).

Личный вклад

Запись ИК-Фурье спектров гомологов *n*-алканов при ступенчатом варьировании температуры проводилась при непосредственном участии автора в Институте высокомолекулярных соединений (Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС). Комплекс исследований, выполненных лично соискателем, включает также обработку и анализ всех экспериментальных данных,

а также интерпретацию результатов и их оформление в виде научных работ для публикации.

Публикации

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 12 статьях в реферируемых научных журналах, 11 из которых уровня 1 «Белого списка» и/или индексируются базами данных Web of Science Core Collection и Scopus. Список публикаций автора приведён в конце автореферата.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Полный объём диссертации составляет 170 страниц, включая 50 рисунков и 7 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 138 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, обозначены научная новизна и практическая значимость работы, представлена методология исследования. Перечислены основные положения, выносимые на защиту, отражена степень достоверности полученных результатов, приведена апробация работы, и описан личный вклад автора.

В **первой главе** представлен обзор научной литературы, посвящённый объектам диссертационного исследования – длинноцепочечным молекулярным кристаллам (ДМК). К классу таких соединений относятся вещества, при кристаллизации которых из расплавов или растворов выпрямленные метиленовые CH_2 транс-последовательности укладываются в ламели – пластинчатые образования, сопоставимые по толщине с длиной молекулы гомолога (единицы нм). Таким образом, возникают ламеллярные нанокристаллы типа «кристаллы из выпрямленных цепей» (КВЦ). Наноламели, в свою очередь, наслаиваются друг на друга, формируя многоуровневую надмолекулярную организацию из разориентированных в пространстве стопок из КВЦ.

В разделе 1.1 рассмотрены структурные особенности n-алканов как представителей обширного класса ДМК. Подробно описано влияние молекулярной симметрии (цис- или транс-) гомологов разной чётности на строение кристаллов, а также на их физико-химические свойства. Показано, что в ламеллярных кристаллах углеводородов необходимо выделять два типа элементарных ячеек: основную ячейку, характеризующую способ укладки ламелей друг относительно друга в стопках, и суб-ячейку, описывающую характер укладки метиленовых транс-последовательностей внутри кристаллических сердечников ламелей. Кроме того,

определены типы симметрии основной ячейки и суб-ячейки упорядоченных кристаллических фаз ДМК, а также рассмотрены типы ячеек для *n*-алканов в зависимости от длин цепей гомологов.

Раздел 1.2 посвящён углублённому анализу научной литературы по теме диссертации, а именно существующим исследованиям полиморфных превращений в *n*-алканах. В первую очередь, подробно описано явление температурного полиморфизма длинноцепочечных *n*-алканов, в частности, рассмотрено появление ротационных *R* фаз, характеризующихся наличием позиционного порядка в расположении центров макромолекул при отсутствии дальнего ориентационного порядка во взаимном расположении плоскостей транс-зигзагов соседних молекул [1]. *R* фазы являются промежуточными между полностью упорядоченным кристаллическим состоянием и изотропной жидкостью в длинноцепочечных *n*-алканах. Основное их отличие от чисто кристаллических фаз состоит в наличии дискретного вращения молекул вокруг своих осей в ламелях, при этом для каждой из ротационных фаз характерно определённое число равновероятных ориентаций молекул в суб-ячейках. На основании совокупности литературных данных представлено сравнение структур кристаллических и *R* фаз, выявленных в гомологах *n*-алканов различных длин цепей. Приведены устоявшиеся в литературе сведения по типам температурных фазовых переходов в *n*-алканах, в том числе и между промежуточными *R* фазами [2–6].

Кроме того, большое внимание уделено твердофазному переходу типа порядок-беспорядок из упорядоченного кристаллического состояния *n*-алканов в ротационное, при котором молекулы обретают вращательную способность во всём объёме кристалла. Рассматриваемый твердофазный переход происходит за счёт флуктуационного возникновения нанозародышей *R* фазы в объёме исходной кристаллической фазы и относится к размытым фазовым переходам первого рода [7–10].

Анализ литературных данных по полиморфным превращениям в *n*-алканах показал отсутствие сведений о механизмах структурных перестроений и выявил необходимость проведения фундаментальных исследований кинетики фазовых превращений в монодисперсных гомологах разной чётности.

Во **второй главе** рассмотрены теоретические основы применяемых методов и подходов. В разделе 2.1 изложены физические основы спектроскопических методов исследования веществ, особое внимание уделено методу инфракрасной спектроскопии (ИКС). Кроме того, детально описана физическая природа экспериментально наблюдаемого контура спектральной полосы ИК поглощения для веществ в различных агрегатных состояниях, что позволило определить аппроксимирующую функцию, используемую для выделения индивидуальных полос поглощения в ИК спектрах, поскольку детальный анализ температурного

изменения параметров ИК полос лежит в основе настоящей работы. В разделе 2.2 представлены достоинства быстрых и точных ИК спектрометров с преобразованием Фурье в сравнении с дисперсионными приборами, поскольку именно использование высокоточного ИК-Фурье спектрометра в настоящей работе позволило проводить прецизионные исследования изменений спектров при нагревании n-алканов.

Настоящее исследование посвящено анализу температурных изменений средней ИК области спектра, содержащий частоты фундаментальных колебаний молекул. В этой связи в разделе 2.3 большое внимание уделено рассмотрению типов молекулярных колебаний, в частности характерных для наиболее интересующих нас n-алканов. Молекулярные колебания по форме разделяются на два типа: валентные колебания, характеризующиеся изменением длин связей между атомами, и деформационные колебания, связанные с изменением валентных углов связей. Валентные колебания, в свою очередь, делятся на симметричные и асимметричные в зависимости от сохранения или нарушения симметрии равновесной конфигурации ядер, тогда как среди деформационных колебаний принято выделять несколько типов: маятниковые, ножничные, веерные и крутильные колебания.

Кроме того, подчеркнута значимость классификации мод колебаний длинноцепочечных углеводородов на локализованные и нелокализованные моды [11]. К локализованным модам относятся колебания локальных участков цепи, охватывающие небольшое количество химических связей. Примерами локализованных мод в n-алканах могут служить колебания дефектных гош-связей или колебания концевых метильных CH_3 групп. Нелокализованные колебания охватывают большое число атомов в молекуле или даже всю цепь, например, колебания регулярных транс-последовательностей из CH_2 групп в длинноцепочечных n-алканах. Такие взаимосвязанные колебания приводят к возникновению прогрессий полос поглощения в спектрах молекулярных кристаллов. Таким образом, например, в ИК спектрах молекул с ограниченной длиной метиленовых транс-последовательностей возникает большое число (до нескольких десятков) регулярно расположенных полос поглощения для ряда мод колебаний CH_2 групп и валентных C – C связей скелета молекул. Число полос в прогрессии, их частоты и интенсивности зависят как от длины цепи, так и от её конформации. В этой связи рассмотрена модель связанных осцилляторов [12], позволяющая проводить анализ наблюдаемых в спектрах прогрессий полос с целью определения структуры молекул. Также проведено качественное сравнение колебательных ИК и рамановских спектров и соответствующих правил отбора, в том числе и для прогрессий полос в спектрах n-алканов разной чётности.

Более того, описано явление Давыдовского расщепления в спектрах молекулярных кристаллов [13]. Показано, что расщепление полос на дублеты должно наблюдаться в спектрах нечётных гомологов *n*-алканов с исходной орторомбической симметрией суб-ячеек, содержащих две молекулы. Соответственно, можно ожидать, что полиморфные превращения *n*-алканов при повышении температуры вызовут не только изменения дублетов полос, но и полное исчезновение одной из компонент дублета при переходах в высокотемпературные *R* фазы. Это обстоятельство позволяет исследовать поведение частот характеристических колебаний в зависимости от типа элементарных кристаллических суб-ячеек, подразумевая, что на значения силовых постоянных колебаний существенное влияние оказывает изменение расстояния между соседними молекулярными цепочками при структурных перестроениях.

На основании проведённого анализа установлено, что ИК спектр поглощения *n*-алканов существенно зависит от типа симметрии кристаллических суб-ячеек, и, соответственно, ИКС является эффективным методом изучения полиморфных превращений в *n*-алканах. Более того, ИК-Фурье спектроскопия обладает высокой чувствительностью к обнаружению малейших структурных трансформаций, поскольку частоты и интенсивности колебаний различных функциональных групп существенно зависят от окружения молекул.

В разделе 2.4 показано, что методы колебательной спектроскопии позволяют получить информацию и о конформационных изменениях, вызванных поворотами вокруг одиночных валентных связей в алифатических углеводородах. На основе трёх возможных конформаций одинарных связей в углеродных цепях (транс- (*t*) и гош- (*g* и *g*^{*})) охарактеризованы типы конформационных дефектов, возникающие в твёрдых фазах *n*-алканов [11], – концевые гош-дефекты *gt_m*, кинки *gtg/gtg*^{*} и двойные гош-дефекты *gg*. Каждой локальной конформационной структуре в колебательном спектре соответствует определённая полоса постоянной частоты. Интенсивность полос ИК поглощения конформеров должна возрасти в высокотемпературных фазах *n*-алканов в связи с ожидаемым увеличением концентрации дефектов. Таким образом, необходимо установить, существует ли связь между появлением конформационных дефектов в линейных цепях *n*-алканов при повышении температуры и предполагаемыми полиморфными превращениями.

Третья глава посвящена исследованию структурных трансформаций при температурных фазовых переходах в длинноцепочечных монодисперсных *n*-алканах разной чётности, имеющих, соответственно, различную симметрию молекул. В разделе 3.1 описаны выбранные объекты исследования – ближайшие гомологи *n*-алканов: трикозан *n*-C₂₃H₄₈ (C23) (цис-симметрия молекул) и тетракозан *n*-C₂₄H₅₀ (C24) (транс-симметрия молекул). Для определения температурных интервалов, в которых происходят полиморфные превращения в

гомологах C23 и C24, в разделе 3.2 описаны проведённые предварительные исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В разделе 3.3 описано проведение ИКС исследований гомологов n-алканов при ступенчатом повышении температуры. Детальный анализ изменений ИК спектров длинноцепочечных n-алканов C23 и C24 в температурном диапазоне от T_{room} до T_m , представленный в разделах 3.4 и 3.5, позволил методом ИКС выявить кинетику полиморфных превращений кристаллических и ротационных фаз n-алканов при нагревании.

Поскольку на частоты и интенсивности ИК полос поглощения колебаний различных функциональных групп влияют как силы внутримолекулярного, так и межмолекулярного взаимодействия, обусловленного типом кристаллической решётки, оказывается возможным следить за структурными перестроениями, происходящими под воздействием температуры, на молекулярном уровне. Благодаря этому в настоящей главе удалось изучить развитие твердофазных переходов в n-алканах в двух квазинеzáвисимых структурных составляющих – в кристаллических сердцевинах ламелей, содержащих CH_2 транс-последовательности, и в межламеллярных прослойках, образованных ван-дер-ваальсовыми контактами концевых CH_3 групп молекул в соседних ламелях.

В разделе 3.4 на основании температурных трансформаций полос поглощения деформационных (маятниковых и ножничных) колебаний метиленовых CH_2 групп, отражающих структурные перестроения сердцеви́н ламелей и, соответственно, типов суб-ячеек, удалось выявить кинетику полиморфных превращений в n-алканах C23 (рис. 1) и C24 (рис. 2).

На основании совокупности различных литературных данных [2–4,14–19] и наших собственных исследований методами синхротронной рентгеновской дифрактометрии и ДСК [A10] установлена следующая последовательность фазовых состояний C23 при нагревании: орторомбический кристалл ($Pbcm$) → моноклинная ротационная R_V фаза (Aa) → орторомбическая ротационная R_I фаза ($Fmmm$) → ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная R_{II} фаза ($R\bar{3}m$) → жидкость. Фазы R_V и R_I имеют орторомбические суб-ячейки, при этом в фазе R_I основные ячейки считаются гранецентрированными орторомбическими, тогда как в фазе R_V – молекулы располагаются под некоторым углом, образуя моноклинные основные ячейки. Для обеих фаз характерна двухслойная последовательность укладки ламелей (типа АВА...), как и для исходной орторомбической фазы C23. Высокотемпературная фаза R_{II} характеризуется вертикально расположенными молекулами в ламелях с ромбоэдрическими основными ячейками и гексагональными суб-ячейками, при этом ламеллярная укладка становится трёхслойной (типа АВСА...). Переход из одной R фазы в другую при нагревании

связан с растущим числом возможных равновероятных ориентаций молекул в суб-ячейках.

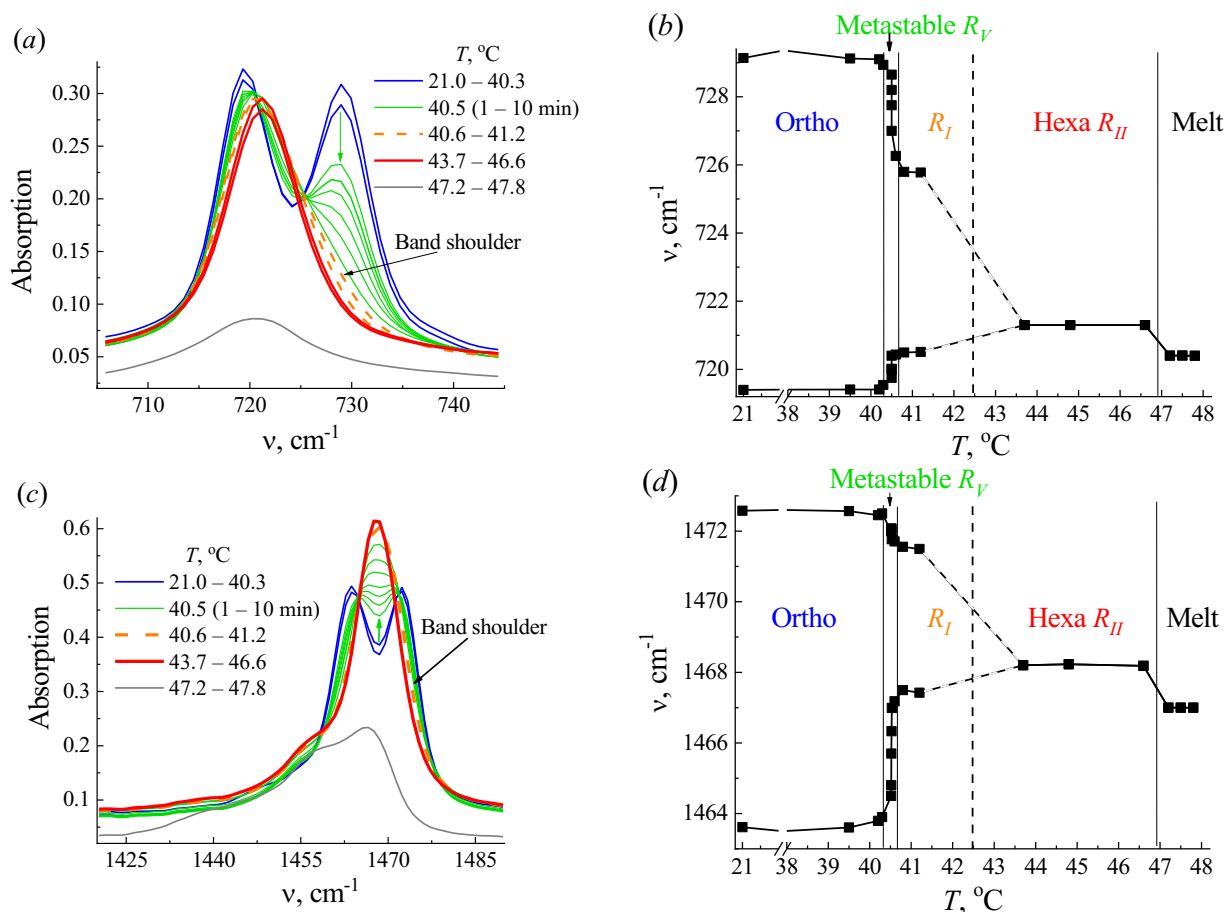


Рис. 1. Трансформация спектра трикозана C23 в области маятниковых (a), (b) и ножничных (c), (d) колебаний CH_2 групп при повышении температуры. Зелёные стрелки (a), (c) указывают на резкие изменения ИК спектра. Погрешность в определении частот составляет не более $\Delta\tilde{\nu} = \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$, что включает в себя размер точек на температурных зависимостях. [A6]

Установлено, что для нечётных n-алканов с исходной орторомбической симметрией суб-ячеек с ростом температуры величина Давыдовского расщепления полос в дублетах деформационных колебаний уменьшается. Именно уменьшение средних размеров доменов истинной орторомбической фазы приводит к резкому уменьшению расщепления, что связано с появлением доменов метастабильной ротационной фазы R_V с искажёнными орторомбическими суб-ячейками (с иными параметрами и изменённым ориентационным порядком), доля которых увеличивается при выдерживании образца при постоянной температуре. Полученные результаты согласуются с представлениями о размытом фазовом переходе первого рода. При дальнейшем переходе в фазу R_I расщепление ещё больше уменьшается, поскольку увеличивается степень свободы вращения молекул вокруг их главной оси: вместо двух равновероятных ориентаций молекул в фазе R_V [20] их становится четыре в R_I [14,21]. Последующее увеличение свободы

вращения молекул в фазе R_{II} с шестикратной вращательной симметрией [14,22] приводит к полному ориентационному беспорядку в расположении транс-зигзагов молекул в ламелях.

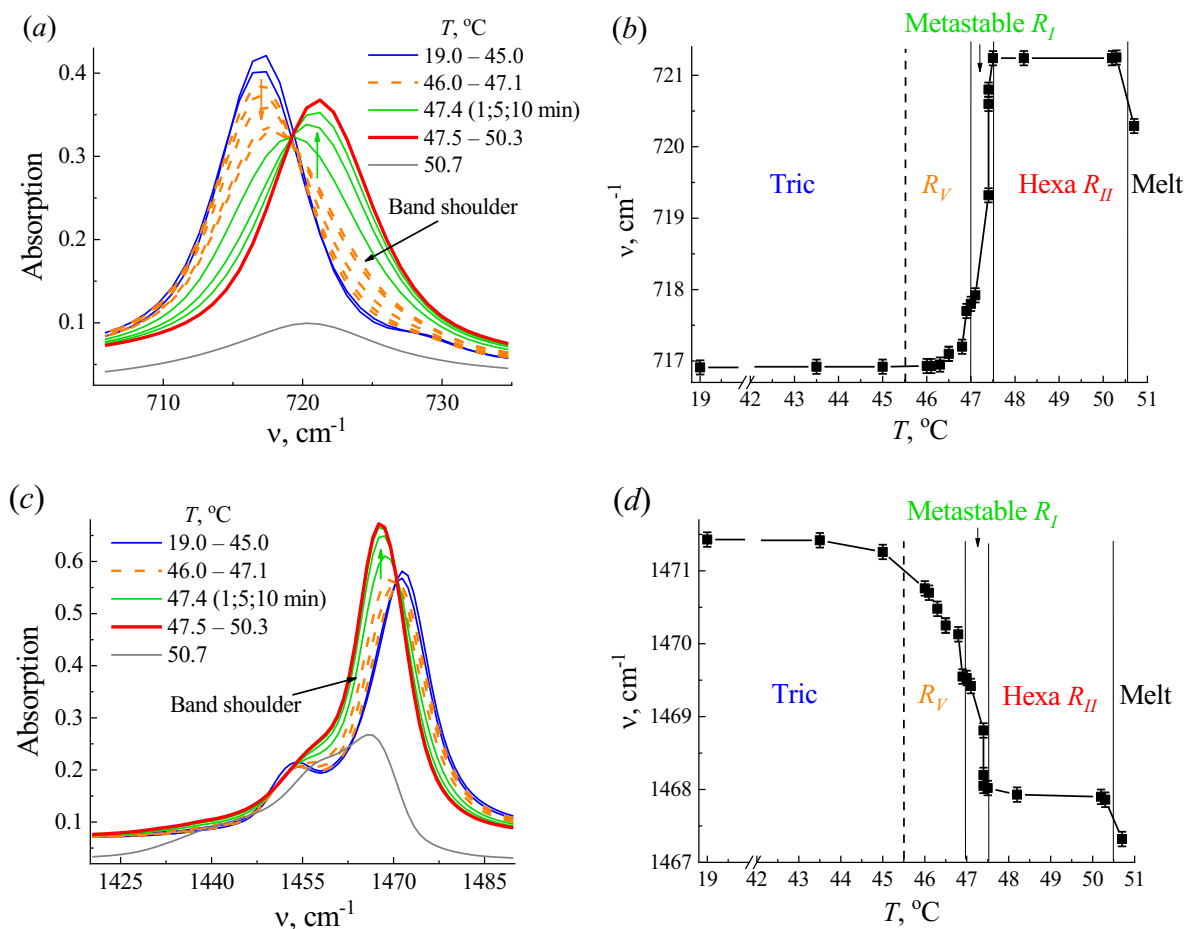


Рис. 2. Трансформация спектра тетракозана С24 в области маятниковых (a), (b) и ножничных (c), (d) колебаний CH_2 групп при повышении температуры. Зелёные и оранжевые стрелки (a), (c) указывают направление изменений ИК спектра при нагревании. [A1,A6]

На основании установленного соответствия между наблюдаемыми изменениями полос поглощения деформационных колебаний и твердофазными превращениями одних полиморфных модификаций трикозана С23 в другие оказывается возможным провести аналогичную интерпретацию трансформаций спектра тетракозана С24 при нагревании. Таким образом, по результатам ИК исследований и теоретического анализа в монодисперсных n -алканах (С23 и С24) вне зависимости от их чётности и исходной симметрии кристаллов выявлена общая последовательность фазовых переходов при нагревании: кристалл $\rightarrow R_V$ фаза $\rightarrow R_I$ фаза $\rightarrow R_{II}$ фаза \rightarrow жидкость. При этом для чётного n -алкана С24 полная последовательность твёрдых фаз (кристалл $\rightarrow R_V \rightarrow R_I \rightarrow R_{II}$) впервые выявлена при нагревании благодаря методике проведения эксперимента. Более того, впервые установлена различная кинетика выявленных полиморфных превращений в n -

алканах, обусловленная различием симметрии молекул гомологов (цис/транс). Различие в кинетике фазовых превращений связано с метастабильным развитием одной из ротационных фаз (R_V или R_I), что вызвано строением исходной низкотемпературной модификации гомолога (орторомбической/триклинной).

В разделе 3.5 впервые удалось выявить изменения частот валентных колебаний С – Н связей как в CH_2 группах в сердцевинах ламелей, так и в концевых CH_3 группах при температурах, соответствующих полиморфным превращениям н-алканов С23 (рис. 3) и С24 (рис. 4). Сдвиги частот валентных колебаний относительно их исходных значений свидетельствуют как об изменениях межмолекулярного взаимодействия при структурных перестроениях, так и о появлении конформационных дефектов. Таким образом, на основании температурных трансформаций полос поглощения симметричных d^+ и асимметричных d^- валентных колебаний С – Н связей в CH_2 транс-последовательностях удалось подтвердить выявленную кинетику полиморфных превращений, основанную на перестроениях в сердцевинах ламелей. В то же время температурные трансформации полос поглощения валентных колебаний С – Н связей в концевых метильных CH_3 группах (симметричные r^+ и асимметричные компоненты колебаний в плоскости r_a^- и вне плоскости r_b^- углеродного скелета н-алкана) и соседних с ними $w\text{-CH}_2$ группах (d_w^+) позволили выявить и изучить структурные перестроения межламеллярного пространства.

Вместе с тем, установлено, что при полиморфных превращениях в н-алканах более сильные изменения частот колебаний С – Н связей происходят именно в приповерхностных слоях ламелей, особенно в концевых группах, нежели в сердцевинах ламелей, что может быть связано со значительным увеличением межламеллярного пространства по сравнению с увеличением расстояния между молекулами внутри индивидуальной ламели.

Благодаря впервые выявленным трансформациям полос поглощения валентных колебаний С – Н связей обнаружены различия в очагах генерации структурных перестроений при нагревании в н-алканах разной чётности. Таким образом, установлено, что влияние эффекта чётности числа атомов углерода в молекулах н-алкана проявляется не только в исходной симметрии молекулярных кристаллов с наклонным (в чётных н-алканах) или вертикальным (в нечётных н-алканах) расположением цепей относительно базовых плоскостей из концевых метильных групп в кристаллических сердцевинах ламелей, но и приводит к различию в локальных областях ламелей, в которых зарождаются структурные перестроения. Оказалось, что в нечётном н-алкане (трикозане С23 с цис-симметрией молекул) начальные перестроения структуры при нагревании возникают в межламеллярном пространстве, содержащем концевые CH_3 и ближайшие к ним $w\text{-CH}_2$ группы (рис. 3). Напротив, в чётном н-алкане (тетракозане

С24 с транс-симметрией молекул) твердофазный переход зарождается именно в сердцевинах ламелей (рис. 4).

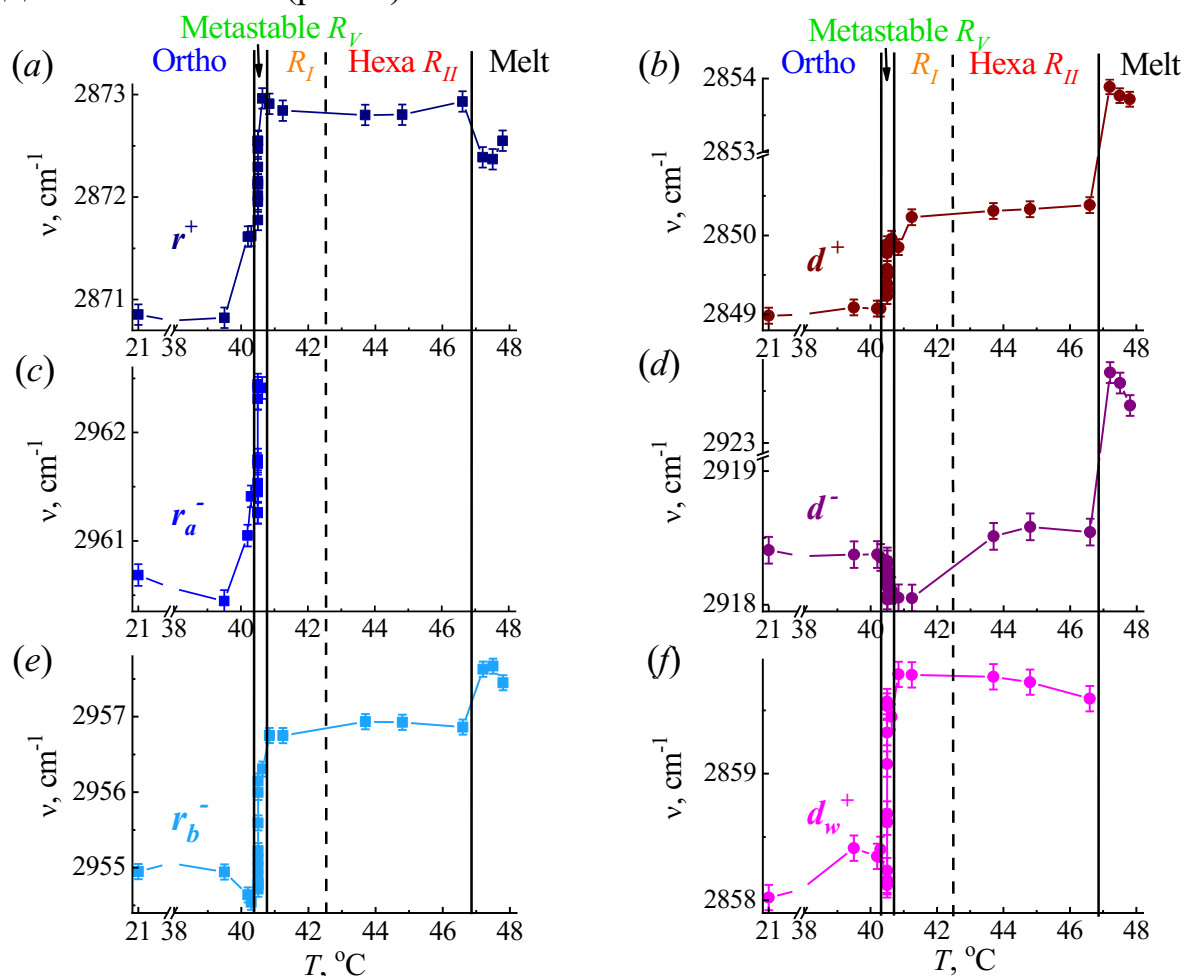


Рис. 3. Температурные зависимости частот полос поглощения валентных колебаний С – Н связей в С23: r^+ (a), d^+ (b), r_a^- (c), d^- (d), r_b^- (e) и d_w^+ (f). [A2]

Сделан вывод, что обнаруженный эффект обусловлен особенностями формирования межламеллярных прослоек в кристаллах с наклонными и перпендикулярно расположенными молекулами относительно базовых плоскостей из концевых групп в н-алканах разной чётности. Кроме того, известно, что в чётных н-алканах с триклинной симметрией суб-ячеек межламеллярная прослойка оказывается более узкой, нежели в нечётных [23,A5]. Этот факт также свидетельствует о том, что для размораживания подвижности сегментов молекул в межламеллярном пространстве чётных гомологов требуются более высокие энергии по сравнению с нечётными н-алканами.

Показано, что несмотря на общую последовательность фазовых состояний при нагревании н-алканов разной чётности, кинетика полиморфных превращений различается. Нужно учитывать, что в случае С23 при переходе в ротационные фазы орторомбическая симметрия суб-ячеек сохраняется, тогда как в случае чётных н-алканов исходная симметрия суб-ячеек является триклинной. Можно

предполагать, что при повышении температуры в связи с тепловым расширением триклинного кристалла в определённый момент либрационная энергия молекулы вокруг её главной оси станет достаточной, чтобы допустить скачки между несколькими положениями (ориентациями) молекул. Вероятно, именно благодаря такому механизму в исходной триклинной структуре появляются домены с укладкой молекул типа «ёлочка», что соответствует появлению суб-ячеек орторомбической симметрии (фазы R_V).

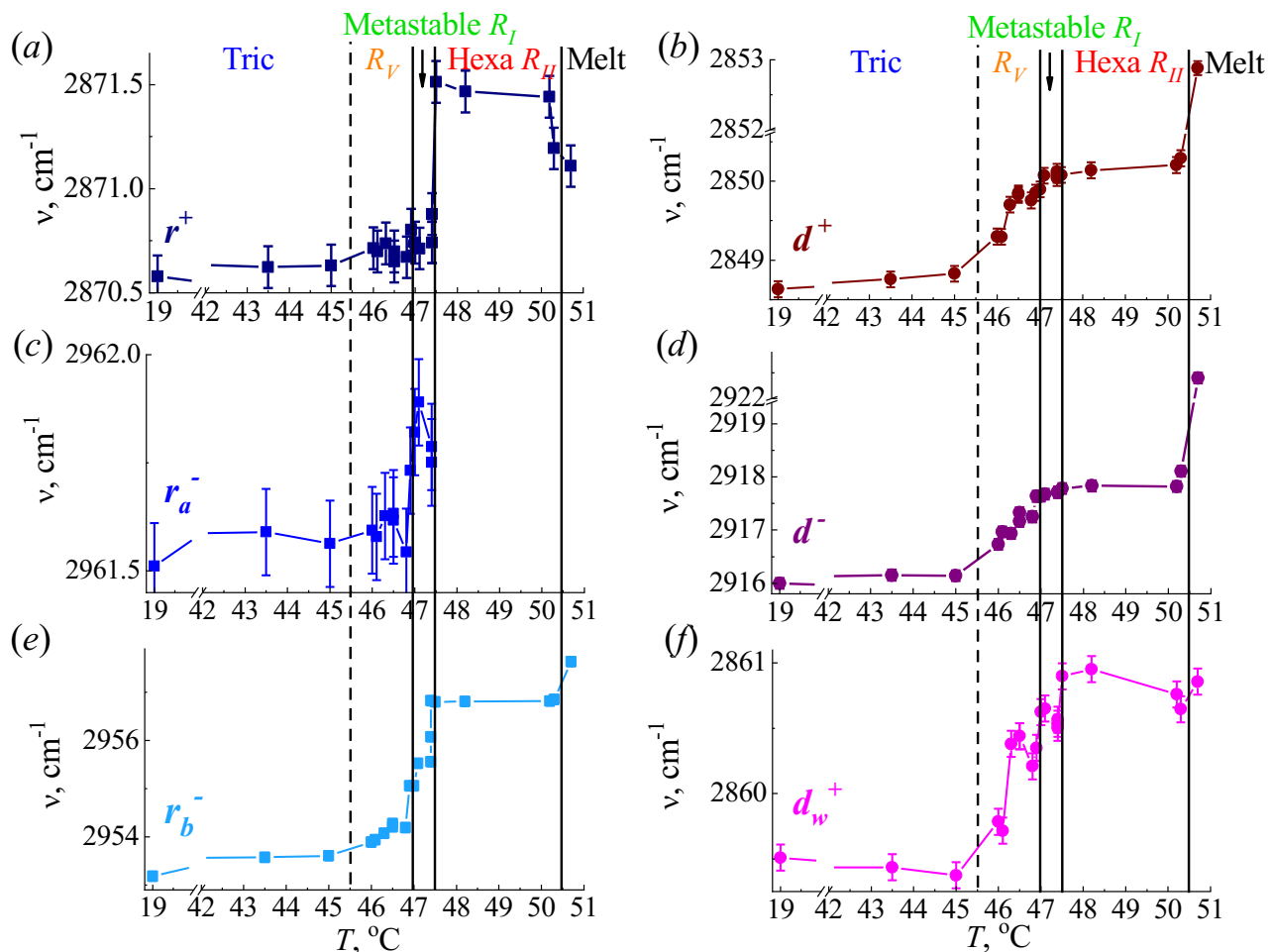


Рис. 4. Температурные зависимости частот полос поглощения валентных колебаний C – N связей в C24: r^+ (a), d^+ (b), r_a^- (c), d^- (d), r_b^- (e) и d_w^+ (f). [A2,A4]

Можно заключить, что для чётных n-алканов с исходной триклинной симметрией суб-ячеек 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. Эти предположения согласуются с результатами, полученными на основании изменений валентных колебаний, о зарождении структурных перестроений в чётном n-алкане именно в сердцевинах ламелей.

Основные результаты представленных в Главе 3 исследований опубликованы в работах [А1,А2,А4,А6,А9].

Четвёртая глава посвящена анализу термической активации конформационных дефектов при фазовых переходах в *n*-алканах. На основании анализа литературных данных установлено, что прогрессии полос могут служить уникальным спектроскопическим маркером конформационной упорядоченности молекул, а также могут быть чувствительны к структурным перестроениям в кристалле. В этой связи проведён детальный анализ температурных изменений ИК спектров гомологов монодисперсных *n*-алканов С23 и С24 в областях наиболее интенсивных прогрессий полос поглощения: прогрессий маятниковых колебаний СН₂ групп (P_k) и валентных (скелетных) колебаний С – С связей (R_k) (разделы 4.1 и 4.2), прогрессии веерных колебаний СН₂ групп (W_k) (раздел 4.3). Поскольку число полос в прогрессиях, их частоты и интенсивности определяются конформацией цепи, то изучение температурных трансформаций прогрессий полос при нагревании *n*-алканов позволило проследить за постепенным изменением транс-конформации молекул при различных фазовых переходах.

Установлено, что в спектрах гомологов С23 (рис. 5 (а)) и С24 (рис. 5 (b)) прогрессии полос сохраняются при нагревании не только на протяжении исходной фазы (орторомбической/триклинной), но и в ротационных фазах R_V и R_I , однако с уменьшенными интенсивностями. В высокотемпературной гексагональной R_{II} фазе интенсивность всех полос в прогрессиях значительно падает для обоих гомологов, при этом все полосы остаются различимыми, т.е. большинство молекул по-прежнему сохраняют регулярную транс-конформацию вплоть до перехода в расплав. Выявленное уменьшение интенсивности полос в прогрессиях прямо указывает на некоторое нарушение транс-структуры части молекул *n*-алкана при переходе в ротационное состояние вещества.

Уменьшение интенсивности полос в прогрессиях выявлено при каждом изменении фазового состояния *n*-алкана, в том числе и при промежуточных переходах между ротационными фазами. Более того, резкое уменьшение интенсивности прогрессий происходит для С23 вблизи перехода $R_V \rightarrow R_I$, тогда как для С24 вблизи перехода $R_I \rightarrow R_{II}$, что указывает на наиболее существенные нарушения структуры транс-зигзага молекул именно на этих стадиях структурных превращений в гомологах разной чётности. Этот результат вновь подчёркивает отличие структурных трансформаций молекул разной симметрии при одних и тех же полиморфных превращениях.

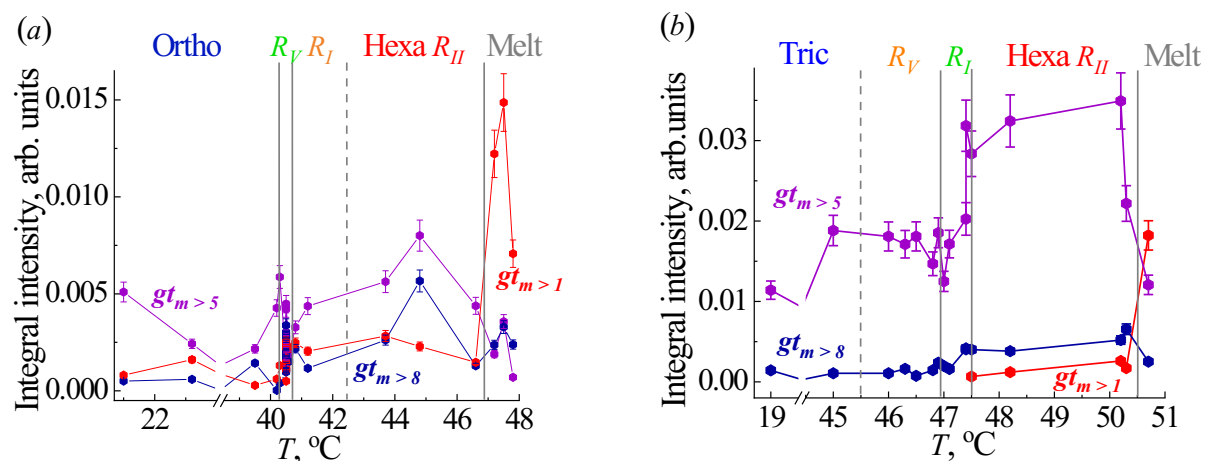


Рис. 6. Температурные зависимости интегральных интенсивностей ИК полос трикозана С23 (а) и тетракозана С24 (б), связанных с концевыми гош-дефектами gt_m , обнаруженными в области прогрессий P_k и R_k . Степень локализации дефекта m обозначает число соседних транс-связей. [А8,А11]

Показано, что переходу в моноклинную фазу R_V в гомологах n -алканов разной чётности может способствовать не только либрация молекул, но и возможные рототрансляционные (винтовые) движения молекул, когда молекулы выходят из сердцевины ламелей на одну $C - C$ связь и при этом поворачиваются на угол 180° [20]. Винтовые движения молекул приводят к образованию концевых гош-дефектов gt_m , а также к изменению наклона структуры, т.е. переходу исходной (триклинной или орторомбической) структуры в моноклинную R_V [2]. Термическая активация концевых гош-дефектов gt_m , предшествующая переходу в ротационное состояние, зарегистрирована для обоих гомологов.

Сделан вывод, что за счёт концевых дефектов в триклинной структуре С24 локально возникают искажённые орторомбические домены R_V фазы, а дальнейшее метастабильное развитие R_I облегчает переход в гексагональную R_{II} фазу. Аналогично, и в случае нечётного n -алкана С23 на начальном этапе структурных перестроений возникает небольшой наклон всей структуры при переходе исходной орторомбической фазы в моноклинную R_V при сохранении орторомбической симметрии суб-ячеек. Этот процесс происходит метастабильно, за счёт быстрого появления именно концевых дефектов и, возможно, кинков в приповерхностных областях ламелей. И это также подтверждает зарождение начальных перестроений именно в приповерхностных областях ламелей. Дальнейшие перестроения потребуют значительного теплового расширения кристаллов, что проявляется уже в изменениях колебаний в сердцевинах ламелей.

Установлено, что переходу $R_V \rightarrow R_I$ в трикозана С23 способствуют концевые гош-дефекты различных степеней локализации, а также кинк-дефекты gtg^* (рис. 7). Можно заключить, что уже в фазе R_I появляются молекулы с более чем одним дефектом на цепь и, более того, с кинками в середине цепи. Напротив, в тетракозана

С24 можно утверждать, что в фазе R_I остаются молекулы только с единичным дефектом в цепи, однако переходу $R_V \rightarrow R_I$ способствует активация всех характерных конформационных дефектов: кинков gtg^* , концевых gt_m и двойных gg гош-дефектов (рис. 8). При этом наибольший вклад вносят именно кинк-дефекты.

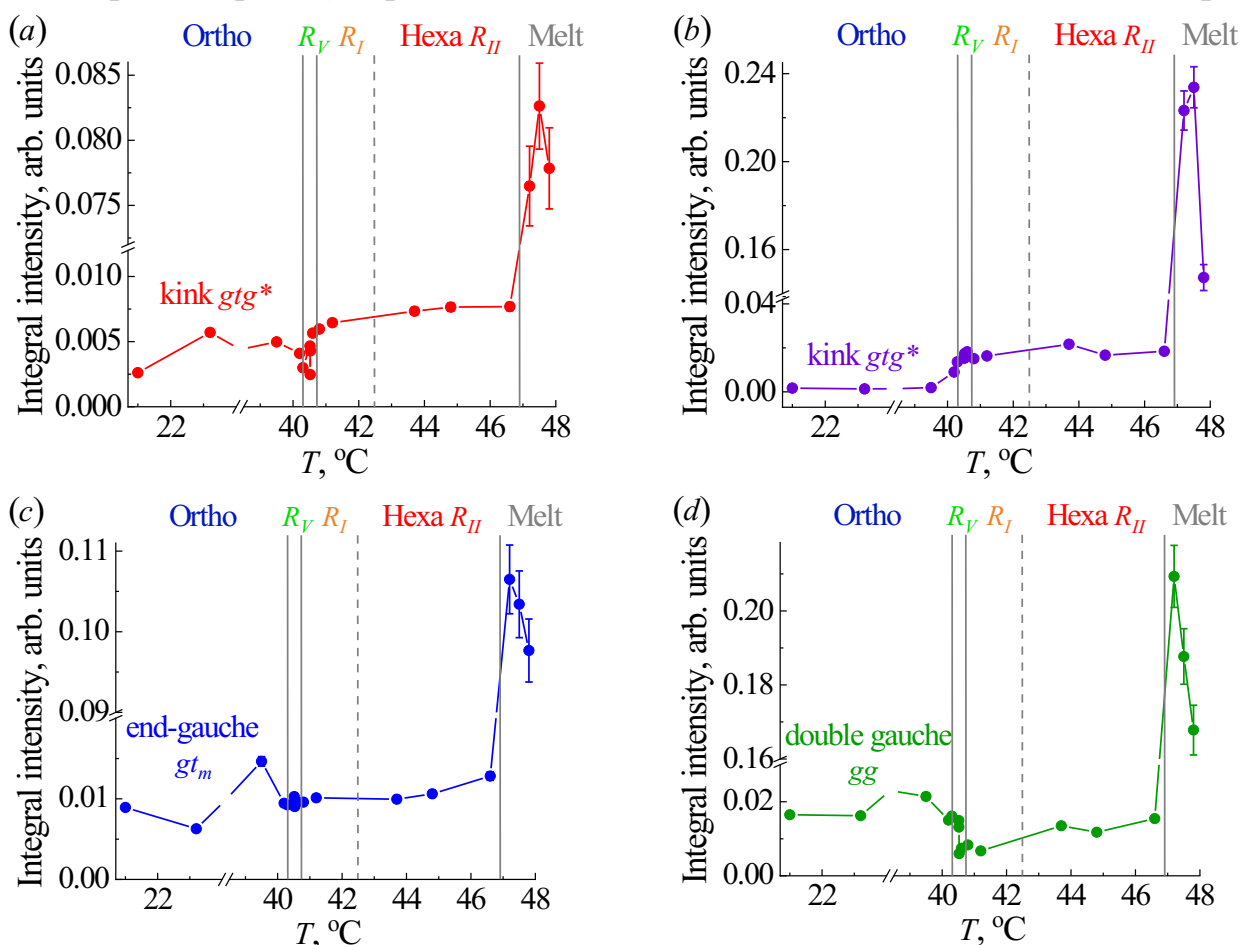


Рис. 7. Температурные зависимости интегральных интенсивностей полос поглощения, связанных с конформерами: gtg^* ($\tilde{\nu} \approx 1311 \text{ cm}^{-1}$) (a), gtg^* ($\tilde{\nu} \approx 1371 \text{ cm}^{-1}$) (b), gt_m ($\tilde{\nu} \approx 1341 \text{ cm}^{-1}$) (c) и gg ($\tilde{\nu} \approx 1352 \text{ cm}^{-1}$) (d), в спектре трикозана С23. [A7]

Выявлено, что в случае С23 на переход $R_I \rightarrow R_{II}$ в значительной степени реагируют лишь сильнолокализованные концевые гош-дефекты gt_m , вероятно, тем самым увеличивая общее число дефектных молекул, а также кинки gtg^* . Однако в тетракозана С24 только на этом этапе возникают слаболокализованные гош-дефекты gt_m ($m > 1$), т.е. только в фазе R_{II} в С24 появляются молекулы с более чем одним дефектом на цепь. Также в случае С24 при переходе $R_I \rightarrow R_{II}$ активируется существенная концентрация кинков gtg^* .

Таким образом, для n -алканов разной чётности обнаружено увеличение концентрации нерегулярных конформеров при переходе $R_I \rightarrow R_{II}$ к гексагональной упаковке молекул, при этом наиболее вероятно увеличение количества концевых гош-конформеров и кинков. Ослабление межмолекулярного взаимодействия приводит к образованию большинства конформеров именно в приповерхностных

областях ламелей, поскольку даже в высокотемпературной твёрдой фазе преимущественно сохраняется регулярная транс-конформация молекул. Образование дефектов несколько увеличивает расстояние между соседними цепями, поэтому концам из 3 – 4 атомов углерода [24] легче выйти из сердцевин ламелей в межламеллярное пространство, где они смогут расположиться параллельно базовым плоскостям ламелей. 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 ($-\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3 -$) молекул в соседних ламелях, поскольку происходит смена взаимной укладки ламелей с двухсловной (АВА...) на трёхслойную (АВСА...).

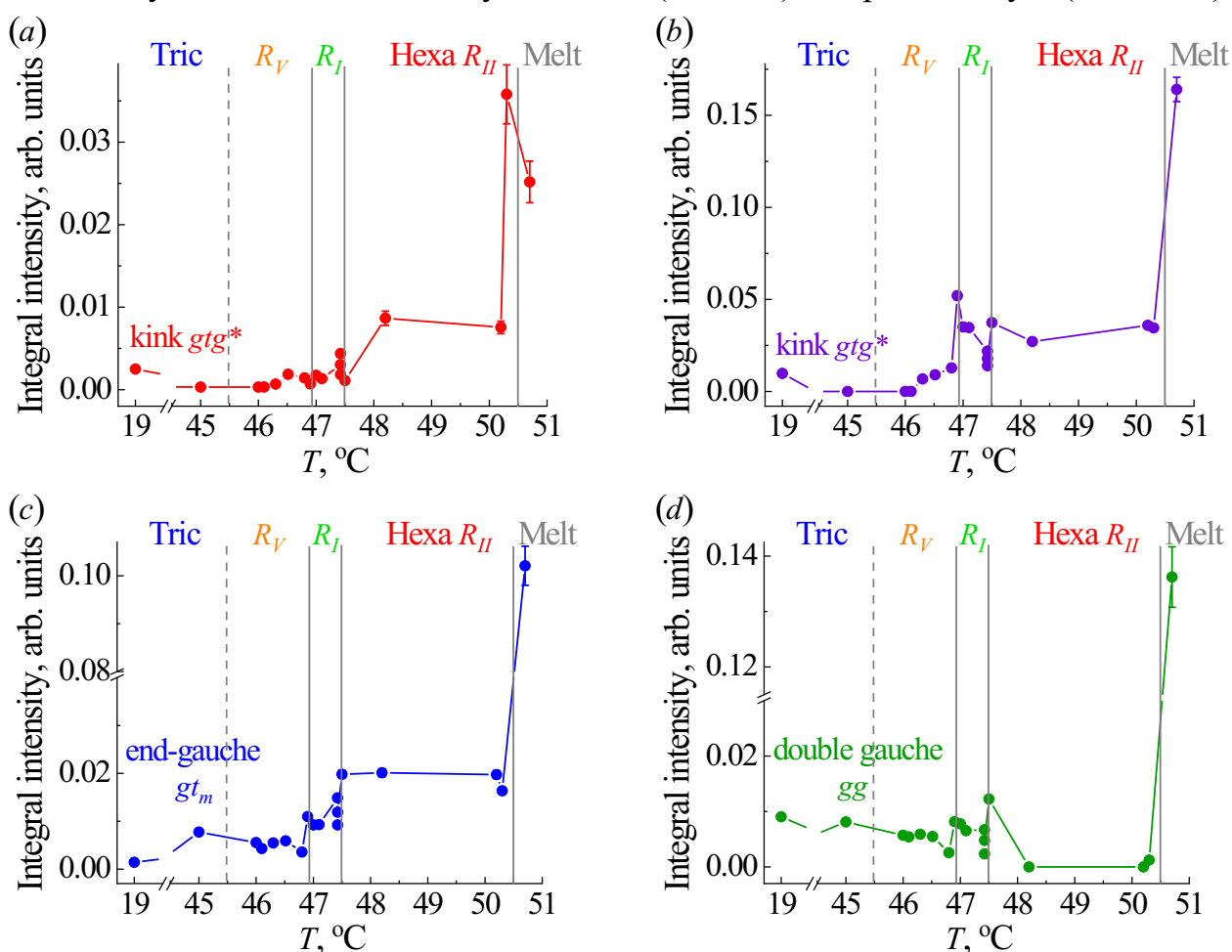


Рис. 8. Температурные зависимости интегральных интенсивностей полос поглощения, связанных с конформерами: gtg^* ($\tilde{\nu} \approx 1313 \text{ cm}^{-1}$) (a), gtg^* ($\tilde{\nu} \approx 1368 \text{ cm}^{-1}$) (b), gt_m ($\tilde{\nu} \approx 1341 \text{ cm}^{-1}$) (c) и gg ($\tilde{\nu} \approx 1352 \text{ cm}^{-1}$) (d), в спектре тетракозана C₂₄. [A3]

В расплавах *n*-алканов концентрации различных конформационных дефектов значительно возрастают, при этом среди концевых гош-дефектов gt_m остаются в основном только дефекты с малой степенью локализации, что повышает вероятность образования нескольких конформеров в одной цепи.

Можно заключить, что даже незначительное увеличение концентрации конформационных дефектов различного типа способствует структурным перестроениям при полиморфных превращениях. При этом основную роль играют кинки gtg^* и концевые гош-дефекты gt_m . Максимальные концентрации конформационных дефектов в твёрдых фазах достигаются в фазе R_{II} , для которой характерна высокая свобода вращения молекул.

Кроме того, на основании температурных трансформаций маятниковых и ножничных колебаний концевых метильных CH_3 групп также удалось изучить изменения конформации концов цепей *n*-алканов, связанные с полиморфными превращениями. Выявленные смещения частот свидетельствуют об увеличении конформационного беспорядка в приповерхностных областях ламелей, который всё более возрастает при переходе из одной ротационной фазы в другую. Установлено, что в случае С23 с исходной орторомбической симметрией суб-ячеек наиболее существенные трансформации контакта концевых групп молекул в соседних ламелях происходят при переходе в ротационные фазы, тогда как в случае С24 с исходными триклинными суб-ячейками аналогичные существенные изменения контакта концевых групп выявлены при переходе в высокотемпературную фазу R_{II} , что подчёркивает различия кинетики полиморфных превращений в гомологах разной чётности, а также согласуется с наиболее резким падением интенсивности полос в прогрессиях.

Характерное увеличение межламеллярного пространства при переходе в ротационные фазы приводит к ослаблению ван-дер-ваальсова взаимодействия между концевыми группами соседних ламелей ($-CH_3 \cdots CH_3-$) и к возможности некоторого поворота CH_3 групп относительно остальной цепи. Таким образом, концевые группы имеют возможность изменить своё пространственное расположение в более свободном межламеллярном пространстве. В случае С23 значительные изменения приповерхностных слоёв ламелей, обусловлены переходом молекул из вертикального расположения в исходной фазе к наклонному в фазе R_V . Установлено, что такой переход осуществляется за счёт образования концевых дефектов, число которых возрастает в связи с увеличением свободного пространства. В случае С24 наибольшее изменение взаимодействия между концевыми группами соседних ламелей происходит при смене последовательности укладки ламелей с двухслойной (АВА...) в фазах R_V и R_I на трёхслойную (АВСА...) в фазе R_{II} . Выявленные различия в перестроении поверхностей ламелей также вызваны влиянием симметрии молекул (цис/транс) *n*-алканов разной чётности.

Сделан вывод, что даже незначительное увеличение концентрации различных конформационных дефектов создает достаточную «рыхлость» кристаллической решётки, что способствует возникновению промежуточных

ротационных фаз. Установлено, что именно конформационный беспорядок играет ключевую роль в процессах перестроения ротационно-кристаллических фаз.

Таким образом, выявлена прямая связь между локальными структурными трансформациями, происходящими на молекулярном уровне, и полиморфными превращениями *n*-алканов при нагревании.

Основные результаты представленных в Главе 4 исследований опубликованы в работах [A3,A7,A8,A11,A12].

В заключении описаны основные результаты диссертации:

1. Детальный анализ изменений ИК спектров длинноцепочечных гомологов *n*-алканов (трикозана $C_{23}H_{48}$ и тетракозана $C_{24}H_{50}$) в температурном диапазоне от T_{room} до T_m позволил обнаружить смещения частот и изменения интенсивностей полос поглощения различных мод колебаний, которые обусловлены постепенным ослаблением ван-дер-ваальсова взаимодействия между молекулами вследствие не только теплового расширения кристаллов, но и изменения типов симметрии кристаллических суб-ячеек при структурных фазовых переходах.
2. На основании температурных трансформаций полос поглощения деформационных (маятниковых и ножничных) колебаний метиленовых CH_2 групп, отражающих структурные перестроения сердцевин ламелей и, соответственно, типов суб-ячеек, удалось выявить кинетику полиморфных превращений в *n*-алканах. По результатам экспериментальных ИК-спектроскопических данных и их теоретического анализа в исследуемых *n*-алканах вне зависимости от их чётности и исходной симметрии кристаллов выявлена общая многоступенчатая последовательность фазовых состояний при нагревании от полностью упорядоченного твёрдого состояния до жидкого: кристалл \rightarrow моноклинная ротационная R_V фаза \rightarrow орторомбическая ротационная R_I фаза \rightarrow ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная R_{II} фаза \rightarrow жидкость (расплав).
3. Необходимо отдельно подчеркнуть, что для чётного *n*-алкана тетракозана $C_{24}H_{50}$ полная последовательность твёрдых фаз (кристалл $\rightarrow R_V \rightarrow R_I \rightarrow R_{II}$) впервые выявлена в процессе нагревания благодаря разработанной нами методике проведения ИКС-эксперимента. Трудности разрешения полной последовательности различных фаз обусловлены сильными тепловыми эффектами размытого фазового перехода первого рода и его близостью по температуре к плавлению. По этой причине полная последовательность твердофазных переходов обычно наблюдается только при охлаждении.
4. Несмотря на общую последовательность твёрдых фаз, для исследуемых *n*-алканов установлена существенно различная кинетика выявленных полиморфных превращений, обусловленная различием симметрии молекул

гомологов (цис/транс). Различия в кинетике фазовых превращений связаны с метастабильным развитием одной из ротационных фаз (R_V или R_I), что вызвано строением исходной низкотемпературной модификации кристаллов исследуемых гомологов (орторомбической или триклинной симметрии). 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. При этом при дальнейшем нагревании появление устойчивой гексагональной R_{II} фазы характерно для обоих *n*-алканов.

5. Впервые обнаружены изменения частот валентных колебаний C – H связей как в CH_2 группах в кристаллических сердцевинах ламелей, так и в концевых CH_3 группах на поверхностях ламелей при температурах, соответствующих полиморфным превращениям *n*-алканов.
6. Установлено, что при полиморфных превращениях в *n*-алканах более сильные изменения валентных колебаний C – H связей происходят именно в приповерхностных слоях ламелей, особенно в концевых группах, нежели в сердцевинах ламелей, что обусловлено значительным увеличением размера межламеллярного пространства по сравнению с увеличением расстояния между молекулами внутри индивидуальной ламели.
7. Развитие твердофазных переходов в *n*-алканах изучено в двух квазинеzáвисимых структурных составляющих – в кристаллических сердцевинах ламелей, содержащих CH_2 транс-последовательности, и в межламеллярных прослойках, образованных ван-дер-ваальсовыми контактами концевых CH_3 групп молекул в соседних ламелях. Впервые на основании данных ИК спектроскопии установлены структурные перестроения межламеллярного пространства, обусловленные полиморфными превращениями *n*-алканов.
8. Более того, обнаружены различия в очагах генерации структурных перестроений в *n*-алканах разной чётности при нагревании. В нечётном *n*-алкане (трикозане $C_{23}H_{48}$) начальные перестроения структуры флуктуационно возникают в межламеллярном пространстве, содержащем концевые CH_3 и ближайшие к ним CH_2 группы. Напротив, в чётном *n*-алкане (тетракозане $C_{24}H_{50}$) твердофазный переход зарождается в сердцевинах ламелей.
9. Впервые проведён детальный анализ температурных изменений ИК спектров гомологов *n*-алканов в областях наиболее интенсивных прогрессий полос поглощения трёх различных колебательных мод (маятниковых и веерных колебаний CH_2 групп и валентных (скелетных) колебаний C – C связей). Установлено, что интенсивность полос в прогрессиях уменьшается при каждом переходе между ротационными фазами, что свидетельствует об увеличении числа молекул, содержащих конформационные дефекты. Этот эффект

наблюдается не только при переходах *n*-алканов в ротационное состояние, но и при дальнейших переходах между промежуточными фазами, что обусловлено увеличением свободы вращения молекул вокруг главных осей в ламелях. Однако оказалось, что даже в высокотемпературной гексагональной фазе R_{II} большинство молекул по-прежнему сохраняют регулярную транс-конформацию (без каких-либо конформационных дефектов).

10. Установлено, что термическая активация нерегулярных конформационных дефектов различных типов происходит скачкообразно при каждом переходе в промежуточную фазу. Обнаружено, что наибольшие концентрации дефектов достигаются именно в гексагональной фазе R_{II} , для которой характерна высокая подвижность молекул в ламелях. Можно заключить, что даже незначительное увеличение концентрации конформационных дефектов различного типа при нагревании исследуемых *n*-алканов способствует структурным перестроениям при последовательных полиморфных превращениях. Выявлено, что основной вклад в перестроения структуры вносят кинки gtg^* и концевые гош-дефекты gt_m .
11. Анализ перестроений структуры межламеллярного пространства, вызванных полиморфными превращениями, проведён также на основании температурных трансформаций маятниковых и ножничных колебаний концевых метильных CH_3 групп. Установлено, что эти моды существенно реагируют не только на изменения конформации концов цепей *n*-алканов, но также и на изменение наклона молекул в различных полиморфных модификациях. Выявлены смещения частот колебаний, свидетельствующие об увеличении конформационного беспорядка в приповерхностных областях ламелей, который возрастает при переходе из одной ротационной фазы в другую.
12. Установлено, что в случае $C_{23}H_{48}$ с исходной орторомбической симметрией суб-ячеек наиболее существенное увеличение межламеллярного пространства происходит при переходе в ротационные фазы (R_V и R_I). Выявленные значительные изменения приповерхностных слоёв ламелей обусловлены переходом молекул из вертикального расположения в исходной фазе к наклонному в фазе R_V за счёт образования концевых дефектов, число которых возрастает в связи с увеличением свободного пространства. В случае $C_{24}H_{50}$ с исходными триклинными суб-ячейками аналогичные существенные изменения контакта концевых групп в соседних ламелях выявлены при переходе в высокотемпературную фазу R_{II} , что в значительной степени обусловлено сменой последовательности укладки ламелей с двухслойной (АВА...) в фазах R_V и R_I на трёхслойную (АВСА...) в фазе R_{II} . Выявленные различия в перестроении приповерхностных слоёв ламелей также вызваны влиянием симметрии молекул (цис/транс) *n*-алканов разной чётности и подчёркивают

отличие структурных трансформаций при одних и тех же полиморфных превращениях.

13. На основании всех проведённых исследований предположен механизм структурных перестроений *n*-алканов при нагревании, связывающий локальные структурные трансформации, происходящие на молекулярном уровне, и полиморфные превращения.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

- A1. Марихин В. А. Исследование кинетики фазового перехода I рода в тетракозане $C_{24}H_{50}$ методом ИК-Фурье спектроскопии / В. А. Марихин, С. А. Гурьева, Л. П. Мясникова, Б. З. Волчек, Д. А. Медведева // ФТТ — 2019. — Т. 61, № 10. — С. 1831 – 1835. Лично диссертантом проводился анализ результатов ИКС.
- A2. Gureva S. A. The effect of the *n*-alkane evenness on structural phase transitions / S. A. Gureva, V. A. Marikhin, L. P. Myasnikova, B. Z. Volchek, D. A. Medvedeva // J. Phys. Conf. Ser. — 2020. — Vol. 1697. — 012093. Лично диссертантом проводились анализ результатов ИКС и подготовка публикации.
- A3. Gureva S. A. The influence of conformational defects on the development of structural phase transition in tetracosane $C_{24}H_{50}$ / S. A. Gureva, V. A. Marikhin, L. P. Myasnikova, B. Z. Volchek, D. A. Medvedeva // J. Phys. Conf. Ser. — 2021. — Vol. 2103. — 012091. Лично диссертантом проводились анализ результатов ИКС и подготовка публикации.
- A4. Марихин В. А. Специфика трансформации концевых метильных групп в межламеллярных областях тетракозана при твердофазном переходе по данным ИК-Фурье-спектроскопии / В. А. Марихин, С. А. Гурьева, Е. Н. Власова // ФТТ — 2022. — Т. 64, № 12. — С. 2040 – 2048. Лично диссертантом проводился анализ результатов ИКС.
- A5. Гурьева С. А. Анализ молекулярной структуры и упаковки концевых групп *n*-алканов разной чётности / С. А. Гурьева, А. К. Борисов, В. А. Марихин // ФТТ — 2023. — Т. 65, № 12. — С. 2092 – 2095. Лично диссертантом проводились расчёты и подготовка публикации.
- A6. Гурьева С. А. Специфика полиморфизма *n*-алканов при температурных фазовых переходах / С. А. Гурьева, В. А. Марихин, Е. Н. Власова // ФТТ — 2023. — Т. 65, № 12. — С. 2286 – 2294. Лично диссертантом проводились анализ результатов ИКС и подготовка публикации.
- A7. Gureva S. A. Conformational disorder and its effect on structural phase transitions in tricosane $C_{23}H_{48}$ / S. A. Gureva, V. A. Marikhin, E. N. Vlasova // St. Petersburg.

- State. Polytech. Univ. J. Phys. Math. — 2023. — Vol. 16, N 1.1. — P. 84 – 89. Лично диссертантом проводились анализ результатов ИКС и подготовка публикации.
- А8. Гурьева С. А. Влияние нарушения конформационного порядка на развитие твердофазных переходов в тетракозанае / С. А. Гурьева, В. А. Марихин, Е. Н. Власова // ФТТ — 2024. — Т. 66, № 9. — С. 1562 – 1576. Лично диссертантом проводились анализ результатов ИКС и подготовка публикации.
- А9. Гурьева С. А. Особенности полиморфизма n-алканов при температурных фазовых переходах / С. А. Гурьева, В. А. Марихин, Е. Н. Власова // Известия КБГУ — 2024. — Т. 14, № 1 — С. 5 – 10. Лично диссертантом проводились анализ результатов ИКС и подготовка публикации.
- А10. Гурьева С. А. Кинетика полиморфных превращений трикозана n-C₂₃H₄₈ при нагревании / С. А. Гурьева, А. К. Борисов, В. А. Марихин, М. В. Байдакова, Е. С. Куликова, П. В. Дороватовский // ФТТ — 2025. — Т. 67, № 4. — С. 711 – 723. Лично диссертантом проводились анализ результатов синхротронной рентгеновской дифрактометрии и подготовка публикации.
- А11. Гурьева С. А. Конформационная чувствительность прогрессий полос поглощения трикозана к полиморфным превращениям / С. А. Гурьева, В. А. Марихин, А. К. Борисов, Е. Н. Власова // ФТТ — 2025. — Т.67, № 10 — С. 1960 – 1971. Лично диссертантом проводились анализ результатов ИКС и подготовка публикации.
- А12. Гурьева С. А. Анализ прогрессий полос поглощения в длинноцепочечных n-алканах / С. А. Гурьева, В. А. Марихин, А. К. Борисов, Е. Н. Власова // ФТТ — 2025. — Т.67, № 11 — С. 2165 – 2172. Лично диссертантом проводились анализ результатов ИКС и подготовка публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner W. R. Normal alkanes / W. R. Turner // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. — 1971. — Vol. 10, N 3. — P. 238 – 260.
2. Sirota E. B. Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study / E. B. Sirota, H. E. King Jr., D. M. Singer, H. H. Shao // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 98, N 7. — P. 5809 – 5824.
3. Sirota E. B. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes / E. B. Sirota, D. M. Singer // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 101, N 12. — P. 10873 – 10882.
4. Dirand M. Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization / M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, V. Ruffier-Meray // J. Chem. Eng. Data. — 2002. — Vol. 47, N 2. — P. 115 – 143.

5. Mukherjee P. K. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes: A review / P. K. Mukherjee // *Physics Reports*. — 2015. — Vol. 588. — P. 1 – 54.
6. Mondieig D. Chains / D. Mondieig, E. Moreno-Calvo, M. À. Cuevas-Diarte // *Molecular mixed crystals. Physical chemistry in action* / eds. by M. À. Cuevas-Diarte, H. A. J. Oonk. — Cham: Springer. — 2021. — P. 107 – 161.
7. Егоров В. М. Фазовые переходы в парафинах, n-алканоспиртах и α - ω -алкандиолах с разной длиной цепи / В. М. Егоров, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова // *Высокомолек. соед.* — 2007. — Т. А49, № 12. — С. 2182 – 2194.
8. Егоров В. М. Фазовые переходы в молекулярных кристаллах парафинового ряда: генэйкозане и докозане / В. М. Егоров, В. А. Марихин // *ФТТ* — 2016. — Т. 58, № 12. — С. 2482 – 2487.
9. Егоров В. М. Анализ процесса образования нанозародышей при структурном фазовом переходе в молекулярных кристаллах нормальных алканов / В. М. Егоров, А. К. Борисов, В. А. Марихин // *ФТТ* — 2021. — Т. 63, № 3. — С. 406 – 412.
10. Борисов А. К. Эффект четности – симметрии молекул n-алканов / А. К. Борисов, В. А. Марихин, В. М. Егоров // *ФТТ* — 2024. — Т. 66, № 5. — С. 752 – 757.
11. Maroncelli M. Nonplanar conformers and the phase behavior of solid n-alkanes / M. Maroncelli, S. P. Qi, H. L. Strauss, R. G. Snyder // *J. Am. Chem. Soc.* — 1982. — Vol. 104, N 23. — P. 6237 – 6247.
12. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров / Р. Збинден. Пер. с англ. М. А. Маркевича, Э. Ф. Олейника. Под ред. Л. А. Блюмменфельда. — М.: Мир. — 1966. — 355 с.
13. Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов / А. С. Давыдов // *УФН* — 1964. — Т. 82, № 3. — С. 393 – 448.
14. Ungar G. Structure of rotator phases in n-alkanes / G. Ungar // *J. Phys. Chem.* — 1983. — Vol. 87, N 4. — P. 689 – 695.
15. Nozaki K. Solid-solid phase transitions in n-alkanes $C_{23}H_{48}$ and $C_{25}H_{52}$: X-ray power diffraction study on new layer stacking in phase V / K. Nozaki, N. Higashitani, T. Yamamoto, T. Hara // *J. Chem. Phys.* — 1995. — Vol. 103, N 13. — P. 5762 – 5766.
16. Robles L. Mise au point sur le comportement énergétique et cristallographique des n-alcane. II. Série de $C_{22}H_{46}$ à $C_{27}H_{56}$ / L. Robles, D. Mondieig, Y. Haget, M. A. Cuevas-Diarte // *J. Chim. Phys.* — 1998. — Vol. 95, N 1. — P. 92 – 111.
17. Rajabalee F. New insights on the crystalline forms in binary systems of n-alkanes: Characterization of the solid ordered phases in the phase diagram tricosane + pentacosane / F. Rajabalee, V. Metivaud, D. Mondieig, Y. Haget, M. A. Cuevas-Diarte // *J. Mater. Res.* — 1999. — Vol. 14, N 6. — P. 2644 – 2654.

18. Nene S. A diffusionless transition in a normal alkane / S. Nene, E. Karhu, R. L. Flemming, J. L. Hutter // *J. Cryst. Growth.* — 2009. — Vol. 311, N 23 – 24. — P. 4770 – 4777.
19. Blázquez-Blázquez E. Synchrotron and raman study of the rotator phases and polymorphism in tricosane paraffin / E. Blázquez-Blázquez, R. Barranco-García, M. L. Cerrada, J. C. Martínez, E. Pérez // *Polymers.* — 2020. — Vol. 12, N 6. — 1341.
20. Ewen B. Phase transitions in crystals of chain molecules. Relation between defect structures and molecular motion in the four modifications of n-C₃₃H₆₈ / B. Ewen, G. R. Strobl, D. Richter // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* — 1980. — Vol. 69. — P. 19 – 31.
21. Ungar G. Order in the rotator phase of n-alkanes / G. Ungar, N. Masic // *J. Phys. Chem.* — 1985. — Vol. 89, N 6. — P. 1036 – 1042.
22. Cho Y. Raman band profiles and mobility of polymethylene chains / Y. Cho, M. Kobayashi, H. Tadokoro // *J. Chem. Phys.* — 1986. — Vol. 84, N 8. — P. 4636 – 4642.
23. Chevallier V. Correlations between the crystalline long c-parameter and the number of carbon atoms of pure n-alkanes / V. Chevallier, D. Petitjean, V. Ruffier-Meray, M. Dirand // *Polymer.* — 1999. — Vol. 40, N 21. — P. 5953 – 5956.
24. Zerbi G. Molecular mechanics for phase transition and melting of n-alkanes: A spectroscopic study of molecular mobility of solid n-nonadecane / G. Zerbi, R. Magni, M. Gussoni, K. H. Moritz, A. Bigotto, S. Dirlikov // *J. Chem. Phys.* — 1981. — Vol. 75, N 7. — P. 3175 – 3194.