

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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физ.-мат. наук  
Марихин Вячеслав Александрович

Санкт-Петербург – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
Актуальность темы исследования .....	4
Цель и задачи научного исследования .....	6
Научная новизна исследования .....	7
Научная и практическая значимость работы .....	8
Метод исследования .....	9
Основные положения, выносимые на защиту .....	9
Достоверность полученных результатов .....	10
Апробация работы .....	10
Личный вклад .....	11
Публикации .....	11
Объем и структура работы .....	12
Глава 1. Обзор литературы по молекулярным кристаллам .....	13
1.1 Нормальные алканы и их структурные особенности .....	13
1.2 Полиморфные превращения в n-алканах .....	22
1.3 Выводы к Главе 1 .....	40
Глава 2. Теоретические основы применяемых методов и подходов .....	41
2.1 Метод инфракрасной спектроскопии .....	41
2.2 Спектрометры с преобразованием Фурье .....	52
2.3 Молекулярные колебания .....	55
2.4 Конформационные дефекты .....	66
2.5 Выводы к Главе 2 .....	75
Глава 3. Исследование структурных трансформаций при фазовых переходах в n-алканах .....	77
3.1 Объекты исследования .....	77
3.2 Предварительные исследования методом ДСК .....	78
3.3 Проведение ИК-спектроскопического эксперимента .....	80

3.4 Анализ структурных трансформаций в сердцевинах ламелей на основе изменений деформационных колебаний $\text{CH}_2$ групп .....	82
3.5 Анализ структурных трансформаций в межламеллярном пространстве на основе изменений валентных колебаний $\text{C} - \text{H}$ связей.....	94
3.6 Выводы к Главе 3 .....	104
Глава 4. Анализ термической активации конформационных дефектов при фазовых переходах в $n$ -алканах.....	108
4.1 Приписывание полос в прогрессиях маятниковых колебаний $\text{CH}_2$ групп и валентных (скелетных) колебаний $\text{C} - \text{C}$ связей .....	108
4.2 Анализ температурных изменений полос в области прогрессий маятниковых колебаний $\text{CH}_2$ групп и валентных (скелетных) колебаний $\text{C} - \text{C}$ связей .....	115
4.3 Анализ температурных изменений полос в области прогрессий веерных колебаний $\text{CH}_2$ групп .....	131
4.4 Выводы к Главе 4 .....	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	148
Список сокращений и условных обозначений .....	153
Список публикаций автора по теме исследования .....	155
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	157

## ВВЕДЕНИЕ

### 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  $\text{CH}_2$  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  $70^{\circ}\text{C}$ . 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 наслоённых друг на

друга элементарных надмолекулярных образований в виде тонких пластинчатых кристаллов из выпрямленных цепей – наноламельей. При этом в ламеллярных стопках периодически чередуются кристаллические сердцевины ламелей и межламеллярные прослойки пониженной плотности, образованные контактами концевых групп. Специфическое надмолекулярное строение кристаллов *n*-алканов позволяет предполагать возможность независимого анализа изменений в отдельных структурных составляющих при полиморфных превращениях в *n*-алканах. В этой связи возникает проблема, связанная с необходимостью изучения перестроений структуры *n*-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 *n*-алканов, позволит повысить эффективность использования этих соединений в качестве материалов с изменяемым фазовым состоянием (PCM).

### **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  $T_{\text{room}}$  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  $C_{24}H_{50}$  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 С – Н 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 состоит 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 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**

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 → 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” (ETACP-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 диссертации.

### **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.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ КРИСТАЛЛАМ

## 1.1 Нормальные алканы и их структурные особенности

В качестве модельных объектов для различных полимерных материалов могут быть выбраны схожие по химическому строению, однако существенно более низкомолекулярные вещества.

В случае крупнотоннажного промышленного линейного полиэтилена высокой плотности такими очень удачными модельными объектами оказались коммерчески доступные в настоящее время, но дорогостоящие длинноцепочечные нормальные алканы (н-алканы)  $C_nH_{2n+2}$ , производимые несколькими фирмами в виде хлопьев, молекулы в которых являются монодисперсными (с точностью до одной С – С связи в скелете молекулы). Возможно получить широкий гомологический ряд монодисперсных н-алканов при варьировании длин цепей  $5 \leq n \leq 60$ , где  $n$  – число атомов углерода в скелете цепи. Чистота таких материалов превышает  $\geq 95.0\%$  и может достигать до  $99.9\%$ .

Исследование подобных химически бездефектных модельных объектов позволит на количественном уровне ответить на многие дискуссионные вопросы, касающиеся особенностей их структурообразования в процессах кристаллизации из расплавов и растворов; установления взаимосвязи между структурой возникающих надмолекулярных образований и их физико-химическими свойствами; а также механизмов структурных превращений при изменении фазового состояния кристалла и т.д.

Рассмотрим более подробно гомологический ряд алканов – предельных (или насыщенных, т.е. содержащих только одинарные связи между атомами углерода) алифатических углеводородов [1]. Простейшим представителем этого ряда является метан  $CH_4$ . Каждый последующий член этого ряда по составу отличается от предыдущего на одну метиленовую  $CH_2$  группу. Характерно, что, начиная с бутана  $C_4H_{10}$ , у членов ряда при одинаковом химическом составе может различаться структура молекул вследствие появления боковых разветвлений. В этой связи алканы с линейной структурой цепи (когда каждый атом углерода связан

не более чем с двумя другими атомами углерода) называются нормальными (н-алканы), тогда как алканы разветвлённого строения относятся к структурным изомерам [1,2]. Также для алканов характерно явление пространственной изомерии, рассмотрению которой посвящён раздел 2.4.

При нормальных условиях (атмосферное давление  $P = 10^5$  Па и температура  $T = 0^\circ\text{C}$ ) гомологи н-алканов с  $\text{CH}_4$  до  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  являются газами, более длинные гомологи с  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  до  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$  – жидкостями, а высшие члены ряда с  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  и более – твёрдыми веществами [1,3].

Нужно отметить, что исследования чистых монодисперсных веществ позволяют не только с большой точностью определить их структуру, но и установить взаимосвязь структура – свойства на количественном уровне. Однако большинство природных алифатических соединений являются преимущественно полидисперсными [4], т.е. в составе присутствует некоторое количество гомологов других длин цепей, а следовательно, имеет место молекулярно-массовое распределение. Содержание всего нескольких процентов гомолога с близкой длиной цепи может привести к кристаллизации вещества в несвойственной для него полиморфной модификации [5]. Природные смеси н-алканов с добавлениями производных этих соединений принято называть парафинами, термин «нормальный алкан» корректнее использовать исключительно для обозначения высокочистых материалов [6].

Важно отметить, что н-алканы относятся к классу длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК), при кристаллизации которых из расплавов или растворов выпрямленные метиленовые  $\text{CH}_2$  транс-последовательности, оси которых параллельны, укладываются в ламели – пластинчатые образования, сопоставимые по толщине с длиной молекулы гомолога (единицы нм), т.е. возникают ламеллярные нанокристаллы типа «кристаллы из выпрямленных цепей» (КВЦ) [7]. Далее наноламели наслаиваются друг на друга, образуя разориентированные в пространстве стопки из КВЦ. Таким образом, при кристаллизации ДМК формируется многоуровневая надмолекулярная организация.

Кристаллический сердечник индивидуальных наноламелей представляет собой трёхмерно упакованные метиленовые  $\text{CH}_2$  транс-последовательности, между которыми действуют силы Ван-дер-Ваальса. Поверхность ламелей образована концевыми группами молекул, которые посредством ван-дер-ваальсова взаимодействия или водородных связей (в зависимости от типа ДМК) формируют контакт соседних ламелей в стопках. Модель стопки из двух ламелей для *n*-алканов представлена на рис. 1.1.

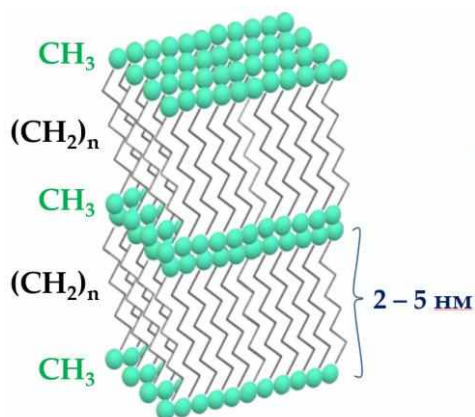


Рис. 1.1. Ламеллярное строение ДМК *n*-алканов. Кристаллический сердечник ламели, образованный из повторяющихся  $\text{CH}_2$  групп, представлен в виде плоских транс-зигзагов (см. текст далее). Концевые метильные  $\text{CH}_3$  группы аппроксимированы шарами.

*n*-Алканы с общей формулой  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_3$  (где *n* – число атомов углерода в молекуле) являются представителями семейства ДМК с наиболее простой химической структурой. Ещё два семейства ДМК образуются замещением одной или обеих концевых метильных  $\text{CH}_3$  групп на гидроксильные  $\text{OH}$  или карбоксильные  $\text{COOH}$  группы – это соответственно семейства спиртов (*n*-алканолов  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_2\text{OH}$  или *n*-алкандиолов  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_2\text{OH}$ ) и *n*-карбоновых кислот (монокарбоновых  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$  или дикарбоновых  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$  кислот). Атомы водорода и кислорода в концевых группах этих производных *n*-алканов способны к образованию межмолекулярных водородных связей ( $\sim 3 - 8$  ккал/моль [8]), значительно превышающих по энергии ван-дер-ваальсово взаимодействие ( $\sim 0.1 - 3$  ккал/моль [8]) между ламелями *n*-алканов. Для сравнения, в макромолекулах между атомами скелета цепи действует

на порядок более прочная ковалентная связь ( $>80$  ккал/моль). Образование водородных связей между молекулами в спиртах и кислотах главным образом обуславливает более высокие температуры плавления по сравнению с гомологами *n*-алканов аналогичных длин цепей.

Подчеркнём, что представители ДМК имеют одинаковое строение сердцевин ламелей из повторяющихся групп  $-\text{CH}_2-$ , так называемый углеродный скелет. При этом характерно, что молекулы принимают наиболее стабильную в кристаллической фазе плоскую транс-зигзагообразную конформацию, обусловленную  $sp^3$ -гибридными орбиталями атомов углерода. Подробно описание четырёх возможных типов молекулярных конформаций (транс-конформация, концевой гош-, двойной гош- и кинк- дефекты) в цепях производных семейств *n*-алканов представлено в разделе 2.4. Нужно отметить, что пропорционально росту числа атомов углерода в молекулах увеличивается и взаимное притяжение соседних цепей, что существенно влияет на прочность кристаллической решётки, а также на соответствующий рост температур плавления в гомологических сериях ДМК.

Можно заключить, что при равных длинах метиленовых  $\text{CH}_2$  транс-последовательностей кристаллы представителей различных семейств ДМК имеют одинаковые объёмные энергии, тогда как поверхностные энергии существенно зависят от типа концевой группы.

Общность термодинамических свойств ДМК, к числу которых относятся *n*-алканы, и алифатических полимеров (в том числе полиэтилена) основана на схожем строении кристаллических сердцевин ламелей из метиленовых  $\text{CH}_2$  транс-последовательностей [9,10]. Основное структурное отличие ДМК от полимеров заключается в том, что ламеллярные кристаллы в них образованы из выпрямленных цепей (КВЦ), т.е. поверхности ламелей формируются концевыми группами молекул.

В то же время при кристаллизации линейных полимеров образуются заметно более утолщённые наноламели (15 – 20 нм и более в зависимости от температуры кристаллизации) из складчатых макромолекул. Кристаллические сердцевинки

наноламель и в этом случае образованы из метиленовых транс-последовательностей. При этом важно подчеркнуть, что длинные макромолекулы при обычных условиях кристаллизации принципиально не могут образовывать кристаллы типа КВЦ. Предложенные термодинамические и кинетические подходы, объясняющие энергетическую выгодность образования складок различной степени свёрнутости, детально рассмотрены в трёхтомной монографии Вундерлиха Б. «Физика макромолекул» [11]. Таким образом, в полимерах поверхность наноламель представляет собой существенно большую по размерам и рыхлую прослойку из изогнутых метиленовых участков цепей, содержащих не менее 15 C – C связей в транс- и гош- конформациях (типы конформаций связей рассмотрены в разделе 2.4).

В связи с существенным влиянием концевых групп на укладку молекул в ламелях ДМК возникают эффекты, не характерные для полимерных материалов, например, т.н. «эффект чётности». В зависимости от чётного/нечётного значения числа атомов углерода в цепи изменяется симметрия индивидуальных молекул гомологов, которая определяется расположением концевых групп либо по одну сторону от оси транс-зигзага – цис-форма молекулы, либо по разные – транс-форма [12,13]. Как следствие, меняется контакт молекул в соседних ламелях, который в свою очередь обуславливает характер расположения регулярных транс-зигзагов в кристаллических сердечниках ламелей относительно базовых плоскостей из концевых групп – вертикальное расположение молекул в ламелях для нечётных гомологов и наклонное для чётных [14] (рис. 1.2).

Таким образом, для различных гомологических рядов с нормальным строением углеродных цепей характерно подразделение гомологов на чётные и нечётные в зависимости от числа атомов углерода в цепи, поскольку явно прослеживаются две отдельные закономерности в развитии структуры кристаллов [15,16], а также физических свойств при увеличении длин цепей в двух сериях гомологов определённого семейства ДМК. Одним из наиболее известных таких эффектов является альтернирование (или чередование) температур плавления в гомологических рядах (рис. 1.3), впервые обнаруженное Байером А. ещё в конце

XIX в. [17]. Физическое объяснение альтернирования, связанное с положением концевой группы, было впервые представлено в работе [12]. Эффект заключается в том, что в гомологическом ряду соединения с чётным числом атомов углерода имеют, как правило, более высокую температуру плавления, чем соединения с нечётным числом. Аналогичный эффект выявлен и для температур твердофазных переходов в гомологах длинноцепочечных *n*-алканов [18], подробнее о природе этих переходов изложено в разделе 1.2. При удлинении цепи (при достаточно большом числе атомов углерода) эффект чётности постепенно ослабевает и вовсе исчезает, а физические свойства ДМК устремляются к характеристикам, присущим алифатическим полимерам.

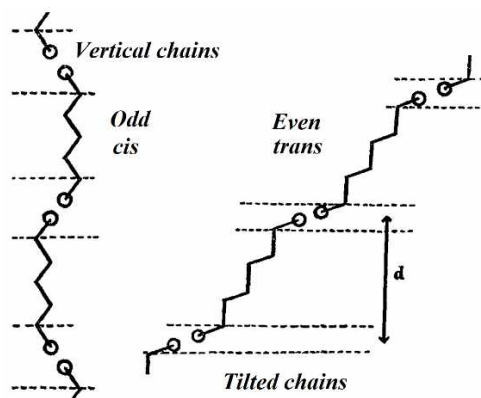


Рис. 1.2. Расположение молекул в ламелях в зависимости от *цис*- или *транс*-симметрии молекул [14]. Концевые группы представлены кружками.

Подчеркнём вновь, что структура упорядоченной кристаллической фазы гомолога ДМК определяется *транс*- или *цис*-симметрией молекулы, что описывается симметрией элементарной ячейки. Таким образом, вертикальное расположение цепей в ламелях нечётных гомологов характерно для орторомбической симметрии элементарной ячейки, тогда как наклонное расположение цепей чётных гомологов соответствует моноклинным или триклинным ячейкам. Можно заключить, что регулярные *транс*-последовательности в сердцевинах ламелей в зависимости от *n* (числа атомов углерода в цепи) и условий кристаллизации могут образовывать кристаллические ячейки трёх типов симметрии: орторомбические, моноклинные, триклинные (рис. 1.4). Кроме того, возможен ещё один тип ячеек, в которых молекулы располагаются

вертикально относительно базовых плоскостей ламелей, – это гексагональные ячейки, однако такое фазовое состояние ДМК уже не будет считаться полностью упорядоченным (см. раздел 1.2).

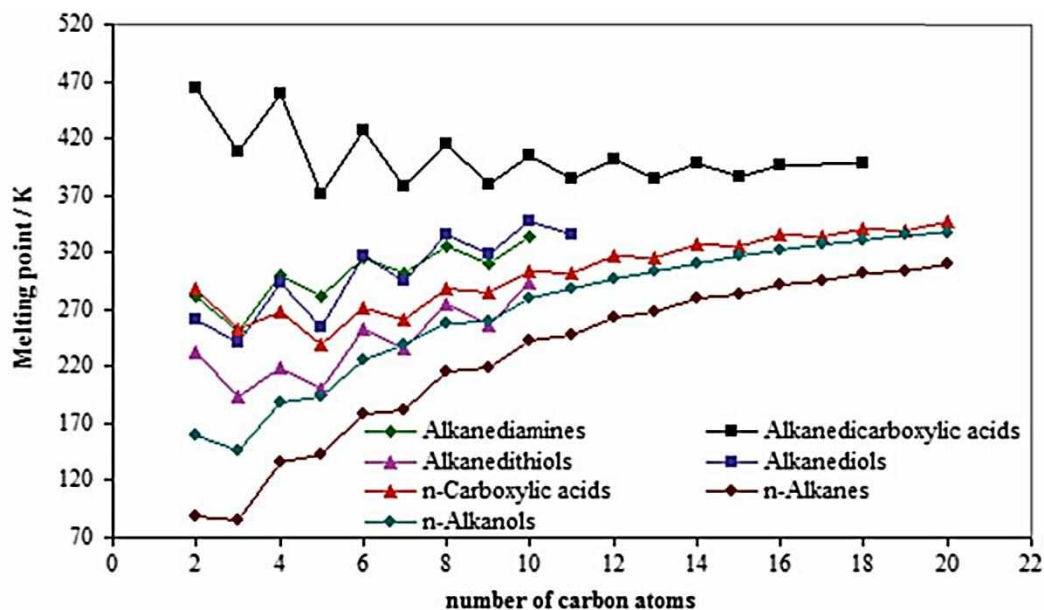


Рис. 1.3. Альтернирование температур плавления в гомологических рядах некоторых производных *n*-алканов [16].

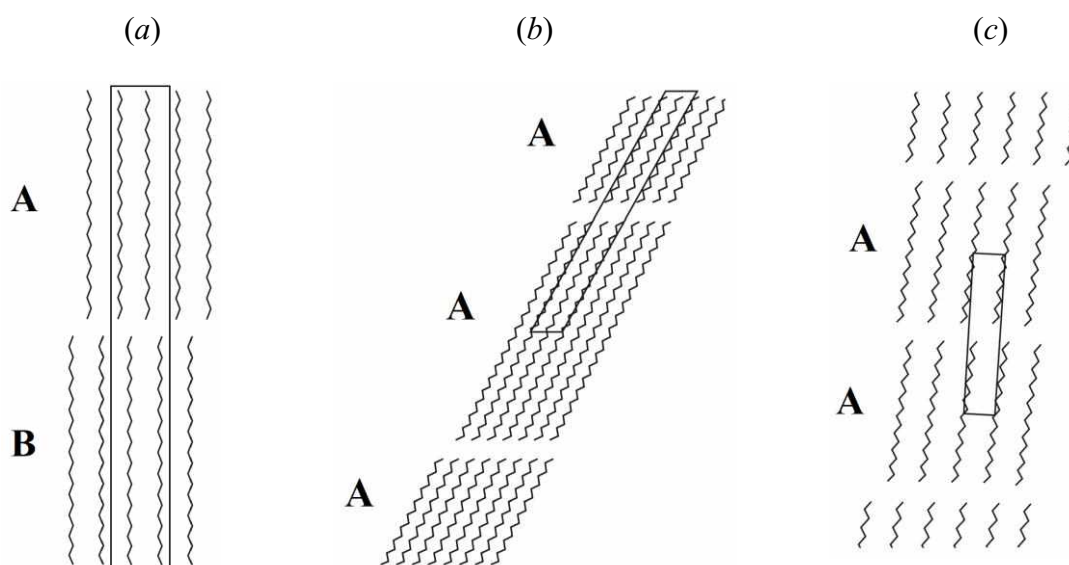


Рис. 1.4. Упаковка метиленовых  $\text{CH}_2$  транс-последовательностей в упорядоченных кристаллических фазах с симметрией элементарной ячейки: орторомбической (a), моноклинной (b), триклинной (c).

Рассмотрим подробнее устойчивые кристаллические модификации *n*-алканов в зависимости от длин цепей гомологов. При нормальных условиях кристаллизации *n*-алканы с чётным числом атомов углерода в цепи  $6 \leq n \leq 26$

образуют триклинные ячейки, а с  $28 \leq n \leq 36$  – моноклинные ячейки, тогда как с нечётным  $9 \leq n \leq 45, 61, 65, 69$  и чётным  $n \geq 38$  – структуры с орторомбическими ячейками [15,19,20,21].

Отметим, что ламели ДМК, укладываясь друг на друга в стопки, полностью повторяют предыдущий слой за исключением небольшого смещения молекул так, чтобы «выступ» одной ламели попадал во «впадину» другой по принципу плотной упаковки Китайгородского А. И. [7]. Внутри самих ламелей с вертикальным расположением молекул (орторомбические ячейки) плотная упаковка цепей может быть возможна только, если плоскости транс-зигзагов соседних молекул будут расположены под углом  $\sim 90^\circ$ . Таким образом, «выступы» одной молекулы, т.е. метиленовые группы, войдут во «впадины» другой. В ламелях же с наклонным расположением молекул плотная упаковка молекул достигается за счёт небольшой трансляции цепей вдоль оси молекул. Можно заключить, что упаковка  $-\text{CH}_2-$  последовательностей схожа для всех трёх структур, разница заключается лишь в относительном смещении соседних молекул в направлении осей цепей: для орторомбической структуры его нет, для триклинной – сдвиг на одну С – С связь, а для моноклинной – на две С – С связи [15].

Упаковка  $-\text{CH}_2-$  групп в орторомбической и моноклинной структурах считается почти одинаковой [22]. Однако для орторомбической структуры характерна двухслойная последовательность укладки ламелей (АВА...), тогда как для моноклинной и триклинной структур, напротив, свойственна однослойная укладка ламелей (АА...) (рис. 1.4) [20]. При этом укладка ламелей в триклинной структуре является более плотной, чем в моноклинной, которая в свою очередь плотнее орторомбической [7]. Повышенная плотность упаковки молекул обеспечивает более низкую энергию решётки (т.е. энергетически более выгодное строение). Кристаллы с более низкой энергией решётки плавятся при более высоких температурах (т.е. кристаллическая решётка дольше остаётся устойчивой) [23], что объясняет эффект альтернирования, описанный выше.

При обсуждении упаковки цепей в кристаллической структуре обычно игнорируется взаимная укладка концевых групп молекул [23]. Дополнительным

принципом кристаллографии линейных высокомолекулярных соединений является существование порядка вдоль полимерной цепи. Таким образом, было введено понятие «суб-ячейки» [24], наименьшей пространственной единицы  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , повторяющейся вдоль оси цепи в элементарной ячейке (рис. 1.5). В этой связи, естественно, параметр  $c_0$  ( $c_0 = 2.55 \text{ \AA}$  – расстояние между двумя  $\text{CH}_2$  группами вдоль оси цепи) одинаков для всех типов суб-ячеек [4], поэтому обычно суб-ячейки представляют в проекции, перпендикулярной плоскости транс-зигзага. Для упорядоченных кристаллических фаз углеводородов различают две суб-ячейки: орторомбическую и триклинную (рис. 1.6). Нужно уточнить, что в наклонной моноклинной структуре суб-ячейки считаются орторомбическими [22]. Подчеркнём, что при орторомбической укладке молекул в ламели каждый следующий слой смещён относительно предыдущего, и его молекулы повернуты на  $\sim 90^\circ$  вокруг своей длинной оси по сравнению с молекулами первого слоя (рис. 1.6 (a)). Такая укладка молекул в ламелях называется укладкой типа «ёлочка» (herringbone).

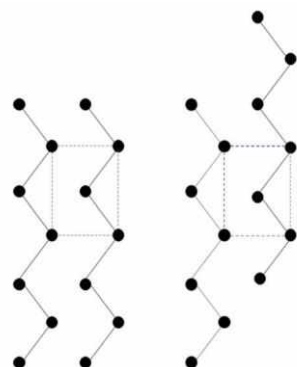


Рис. 1.5. Выделение суб-ячейки в ламелях с вертикальным и наклонным расположением цепей.

В результате можно заключить, что в ламеллярных кристаллах углеводородов выделяют два типа элементарных ячеек: основную ячейку (main cell), характеризующую способ укладки ламелей друг относительно друга в стопках, и суб-ячейку (subcell), описывающую характер укладки метиленовых транс-последовательностей внутри кристаллических сердечников ламелей. При этом симметрии основных и суб-ячеек могут не совпадать.

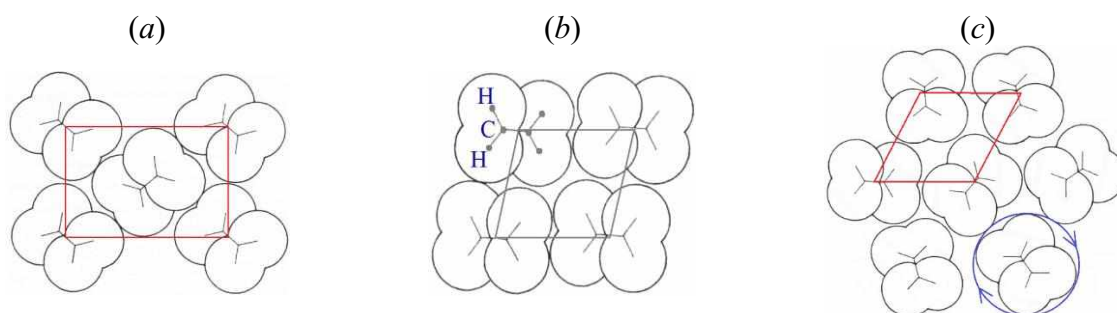


Рис. 1.6. Типы суб-ячеек ДМК, характеризующих укладку молекул в ламелях: орторомбическая (a), триклинная (b) и гексагональная ротационная (c) суб-ячейки. Подробнее про гексагональную структуру см. раздел 1.2.

## 1.2 Полиморфные превращения в n-алканах

Начиная с середины прошлого века и по настоящее время неуклонно растёт количество исследований, посвящённых выявлению и анализу полиморфных превращений в различных гомологах длинноцепочечных n-алканов под воздействием температуры [15,18,21,25–37]. Однако до сих пор не удалось установить единого для всех гомологов механизма структурных перестроений при переходе из твёрдого состояния в жидкое и обратно в циклах нагревание-охлаждение. Эта неопределённость обусловлена богатым разнообразием возникающих полиморфных модификаций в зависимости от длин цепей гомологов, что затрудняет выявление общих закономерностей. В связи с этим особое значение приобретает проведение подобных исследований на коммерчески доступных длинноцепочечных n-алканах  $C_nH_{2n+2}$  с высокой степенью чистоты ( $\geq 95\%$ ) и монодисперсности при различных длинах цепей ( $5 \leq n \leq 60$  с точностью до одного атома углерода в скелете молекулы).

У большинства гомологов n-алканов  $C_nH_{2n+2}$  с числом атомов углерода в цепи  $9 \leq n \leq 60$  в процессах нагревания/охлаждения появляется одна дополнительная, а зачастую и целый ряд промежуточных твёрдых фаз [21,32]. Некоторые из этих промежуточных фаз получили название ротационных (rotator phase, *R*), поскольку характеризуются наличием позиционного порядка в расположении центров макромолекул при отсутствии дальнего ориентационного порядка во взаимном расположении плоскостей транс-зигзагов соседних молекул. Ротационные (или

ротационно-кристаллические [7]) *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 (т.е. возможны азимутальные повороты только на дискретные углы), при этом для каждой из ротационных фаз характерно определённое число равновероятных ориентаций молекул в суб-ячейках. Чем больше возможных ориентаций молекул, тем более «рыхлой» является структура, с большим беспорядком в расположении молекул в ламелях.

Впервые появление новой устойчивой кристаллической структуры, возникающей вблизи температуры плавления при нагревании *n*-алканов, было установлено Мюллером А. ещё в 1930 г. методом рентгеновской дифрактометрии [38]. Эти ранние исследования показали не только, что структурный переход в *n*-алканах является обратимым, но и что в новой фазе сохраняется ламеллярная упаковка молекул, следовательно, перестроения кристаллической решётки должны происходить за счёт неких «осцилляций» молекул вокруг оси цепи. В продолжении своих исследований в 1932 г. Мюллер установил [39], что во многих гомологах *n*-алканов симметрия упаковки молекул в высокотемпературной фазе повышается до гексагональной (но некоторые *n*-алканы плавятся прежде, чем перейти в гексагональную фазу). Модель вращающихся молекул предполагает, что к повышению симметрии кристалла приводят именно «осцилляции» молекул вокруг оси цепи. Амплитуда «осцилляций» при повышении температуры возрастает настолько, что, по мнению автора, молекулы могут совершать даже полные обороты. Это приводит к тому, что молекулы, представляющие собой плоский транс-зигзаг, в среднем обретают симметрию цилиндрического стержня, что согласуется с переходом к гексагональной плотной упаковке молекул в виде цилиндров.

Таким образом, работы Мюллера открыли не только явление температурного полиморфизма в *n*-алканах, но и заложили основу для дальнейшего развития модели *R* фаз, поскольку стало очевидным, что ротационно-кристаллическое

состояние, типичное для молекул, имеющих форму сферы (например, метан), т.е. газокристаллическое состояние, характерно и для молекул, форма которых близка к цилиндру. Такие фазы также получили название «мезофазы» или «мезоморфные состояния» (греч. *mésos* означает средний, промежуточный) [40].

Другим типом мезофаз с частичной упорядоченностью являются жидкие кристаллы. Если в  $R$  фазах существует дальний порядок в расположении центров макромолекул, то в жидких кристаллах дальний порядок проявляется именно в ориентации молекул, в их взаимном расположении [41]. Жидkokристаллическое состояние характерно для молекул с асимметричным строением, имеющим, например, ароматическое ядро и углеводородный хвост [41,42]. Это менее симметричная форма по сравнению с линейными предельными углеводородами.

Рассмотрим подробнее явление полиморфизма, заключающееся в существовании различных кристаллических структур одного и того же вещества при разных термодинамических условиях [43]. Полиморфные превращения между кристаллическими (полиморфными) модификациями связаны со структурными изменениями, вызванными воздействием температуры, давления, электрических или других силовых полей.

Таким образом, полиморфные превращения являются фазовыми переходами, происходящими в твёрдом состоянии вещества. Состояние системы, в которой происходит фазовый переход, описывается двумя термодинамическими независимыми параметрами (обычно температурой  $T$  и давлением  $P$ ), тогда, согласно правилу фаз Гиббса, в равновесии могут сосуществовать не более трёх полиморфных модификаций. Обычно только одна из фаз является термодинамически стабильной при данных условиях, остальные считаются метастабильными (неравновесными) [43]. Соответственно, наиболее устойчивой при данных термодинамических условиях является полиморфная модификация вещества, обладающая минимальной свободной энергией Гиббса ( $G$ ). Метастабильные состояния соответствуют локальным минимумам свободной энергии  $G$ , при этом для того, чтобы системе перейти из этого состояния в глобальный минимум, необходимо преодолеть энергетический барьер [44].

В точке фазового перехода (при постоянных  $P$  и  $T$ ) свободные энергии Гиббса двух сосуществующих фаз равны. Предположим, что для рассматриваемого вещества характерны две полиморфные модификации А и В, тогда возможны три типа поведения структуры при изменении температуры  $T$  [4]. Пусть в первом случае свободные энергии Гиббса двух полиморфов  $G(A)$  и  $G(B)$  пересекаются при определённой температуре  $T_0$  (рис. 1.7 (a)). Наиболее стабильный полиморф (с меньшей  $G$ ) будет кристаллизоваться из расплава при  $T_m$ . Переходы одного полиморфа в другой в этом случае обратимы, и переход называется энантиотропным (т.е. мезофазы возникают и при нагревании, и при охлаждении). Во втором случае (рис. 1.7 (b)) кривые свободной энергии Гиббса  $G(A)$  и  $G(B)$  также пересекаются, и переход также является энантиотропным. Однако полиморфные превращения при  $T_0$  в процессах нагревания/охлаждения в данном случае необратимы. Если температура  $T_0 < T_m$  температуры плавления наиболее высокоплавкой модификации, то из расплава кристаллизуется полиморф В. Если  $T_0 > T_m$ , то кристаллизоваться может и А, и В. Обычно ниже некоторой температуры  $T_0'$  полиморф А из расплава предпочтительнее превратится в В. С другой стороны, при кристаллизации из раствора ниже  $T_0'$  могут образовываться и А, и В модификации. Если же  $G(A)$  и  $G(B)$  не пересекаются (рис. 1.7 (c)), при кристаллизации из расплава можно наблюдать любую из кристаллических форм (стабильную или метастабильную). В таком случае процесс перехода однонаправленный, т.е. мезофазы возникают только при охлаждении, и переход является монотропным.

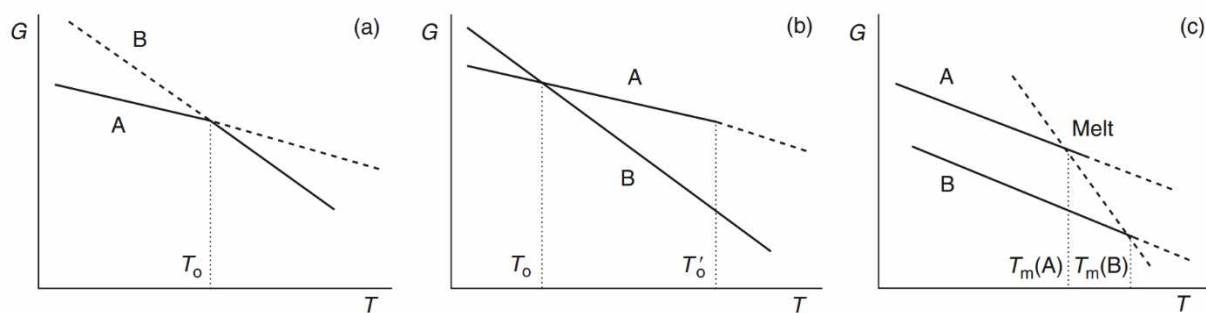


Рис. 1.7. Свободные энергии Гиббса ( $G$ ) полиморфных модификаций: энантиотропных (a), (b) и монотропных (c) [4]. Стабильные состояния представлены сплошными линиями.

Как подчёркивалось ранее, в момент фазового перехода в равновесии существуют две фазы, и их свободные энергии Гиббса равны  $G(I) = G(II)$ . Следовательно, при фазовом переходе энергия Гиббса изменяется непрерывно, в то время как другие термодинамические параметры могут изменяться как непрерывно, так и скачкообразно. В связи с чем различают фазовые переходы первого и второго рода (классификация по Эренфесту) [45].

Фазовые переходы первого рода характеризуются скачкообразным изменением первых производных энергии Гиббса по температуре и давлению: энтропии  $S = -(\partial G/\partial T)_P$  и объёма  $V = (\partial G/\partial P)_T$ . Таким образом, энтропия и объём вещества при фазовом переходе первого рода изменяются скачком от значений  $S(I)$  и  $V(I)$  одной фазы до значения  $S(II)$  и  $V(II)$  другой фазы. Поскольку свободная энергия связана с энтальпией и энтропией  $G = H - TS$ , а при температуре перехода нет изменения  $\Delta G = 0$ , то для фазового перехода справедливо равенство  $T\Delta S = \Delta H$ . Отсюда следует, что и энтальпия изменяется скачкообразно от  $H(I)$  до  $H(II)$ , т.е. должна существовать теплота перехода  $\Delta H$ . При этом  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ , то, очевидно, скачком изменяется и внутренняя энергия. Таким образом, к фазовым переходам первого рода относятся переходы, сопровождающиеся скачкообразным изменением внутренней энергии, объёма, энтропии и поглощением/выделением тепла. К таким фазовым переходам относятся процессы плавления/кристаллизации, испарения/конденсации, сублимации/десублимации.

Фазовыми переходами второго рода называются переходы, для которых непрерывна не только энергия Гиббса, но и внутренняя энергия, энтальпия, объём и энтропия. Следовательно, при фазовом переходе отсутствует выделение или поглощение тепла, и скачкообразно изменяются не первые, а вторые производные энергии Гиббса по давлению и температуре:  $(\partial^2 G/\partial P^2)_T = (\partial V/\partial P)_T$ ,  $(\partial^2 G/\partial T^2)_P = C_p/T$ ,  $(\partial^2 G/\partial P\partial T) = (\partial V/\partial T)_P$ . При этом  $\beta = -(1/V_0)(\partial V/\partial P)_T$  – коэффициент изотермической сжимаемости,  $\alpha = (1/V_0)(\partial V/\partial T)_P$  – коэффициент термического расширения. Следовательно, фазовые переходы второго рода сопровождаются скачкообразным изменением теплоёмкости ( $C_p$ ), коэффициентов сжимаемости и термического расширения. К переходам второго рода относятся переходы парамагнетик –

ферромагнетик и парамагнетик – антиферромагнетик, переход металлов в сверхпроводящее состояние, переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние.

Полиморфные превращения между различными кристаллическими модификациями могут происходить как скачкообразной перестройкой кристаллической решётки (переход первого рода), так и с резким изменением симметрии кристалла при непрерывном смещении атомов (когда не происходит скачка в изменении состояния тела), т.е. посредством непрерывного фазового перехода второго рода [46]. Главное отличие двух типов фазовых переходов заключается в том, что в точке фазового перехода первого рода сосуществуют в равновесии две фазы вещества, тогда как в точке перехода второго рода состояния обеих фаз совпадают (нельзя выделить ту или иную фазу отдельно). При этом для фазовых переходов второго рода характерно, что симметрия одной фазы является более высокой, чем другой, однако это условие является необходимым, но не достаточным, поскольку для фазовых переходов первого рода нет никаких ограничений на симметрии обеих фаз.

Для количественной характеристики изменения структуры тела при прохождении через точку фазового перехода принято вводить параметр порядка  $\eta$ , равный по определению нулю по одну сторону от перехода (в более симметричной или неупорядоченной фазе) и отличный от нуля по другую его сторону (в менее симметричной, но упорядоченной фазе). Для переходов типа смещения  $\eta$  определяется величиной смещения атомов. При переходе типа порядок-беспорядок  $\eta$  выражается через вероятность заполнения. При фазовом переходе первого рода параметр порядка  $\eta$  изменяется скачком при непрерывном изменении внешних условий (рис. 1.8 (a)). При фазовом переходе второго рода параметр порядка непрерывно меняется от точки перехода в менее симметричной фазе до нуля в более симметричной (рис. 1.8 (b)). Также возможны случаи, когда  $\eta$  возникает скачком, но имеет заметную температурную зависимость в менее симметричной фазе (рис. 1.8 (c)). Эти переходы относят к переходам первого рода, близким к переходам второго рода [47]. Они могут стать переходами второго рода, например, при повышении давления.

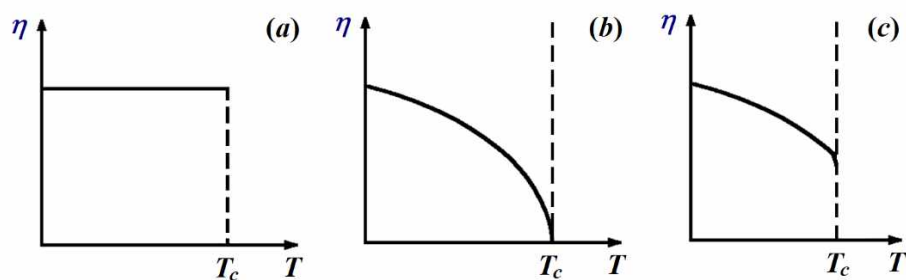


Рис. 1.8. Температурная зависимость параметра порядка для фазовых переходов первого рода (a), второго рода (b) и первого рода, близких к переходам второго рода (c).

В литературе имеются некоторые разногласия по поводу отнесения того или иного полиморфного превращения в *n*-алканах к определённому роду фазовых переходов в виду большого разнообразия возникающих структур и сложности интерпретации получаемых результатов, в частности, в процессах нагревание-охлаждение [21,30–32]. Остановимся подробнее на наиболее устоявшихся в литературе сведениях о возможных полиморфных превращениях в длинноцепочечных *n*-алканах. Подчеркнём, что необратимые и монотропные фазовые превращения здесь не будут рассматриваться, поскольку в основном такие переходы связаны с образованием дефектной структуры кристалла, обусловленной наличием примесей гомологов других длин цепей.

Как было отмечено ранее, при повышении температуры длинноцепочечные *n*-алканы испытывают полиморфные превращения структуры, в частности, появление ротационных *R* фаз, характеризующихся дискретным вращением молекул вокруг их главных осей внутри кристаллических сердечников наноламелей во всём объёме кристалла. Необходимо отметить, что для некоторых гомологов возможны также переходы и между полностью упорядоченными кристаллическими (неротационными) фазами, которые предшествуют переходу в ротационное состояние [21,28,32,48].

Наибольший интерес, конечно, вызывает ротационное состояние кристалла. Для *R* фаз характерно, что ближний порядок в расположении молекул весьма неустойчив, несмотря на то что основную долю времени каждая молекула проводит, покачиваясь около положения равновесия, в некоторый момент она

скачком переходит в другое состояние равновесия с иной ориентацией в суб-ячейке [7]. Поскольку переориентационные переходы молекул считаются достаточно редкими, то кристалл рассматривается как система молекул, центры которых занимают узлы решётки, а их возможные ориентации распределены случайным образом. В связи с чем  $R$  фазы и считаются промежуточными между полностью упорядоченным кристаллическим состоянием и изотропной жидкостью.

Теоретические расчёты показывают [7], что полный беспорядок (когда все ориентации молекул равновероятны) в  $R$  фазах невозможен, поскольку для этого требуются температуры, намного превышающие температуры плавления. Тем не менее, переход от условно «полного» беспорядка к полному порядку при понижении температуры может проходить через несколько частично упорядоченных фаз. Следовательно, теоретически возможно наблюдать целую последовательность полиморфных ротационных превращений в процессах нагревания/охлаждения. Ещё в конце XIX в. было сформулировано правило «ступенчатых переходов» Оствальда [49], гласящее, что при фазовых переходах сначала образуется полиморфная модификация, которая ближе по свободной энергии к исходному состоянию, а не наиболее устойчивая фаза, что подчёркивает возможность развития метастабильных состояний при полиморфных превращениях.

Как упоминалось выше, по определению, метастабильное состояние – это состояние вещества, которое может существовать согласно законам термодинамики и является устойчивым относительно бесконечно малых флуктуаций, но не представляет собой абсолютно устойчивое состояние равновесия с наименьшей свободной энергией [50]. Другими словами, это устойчивое состояние с локальным минимумом свободной энергии  $G$ , которое можно представить на зависимости  $G$  от параметра порядка  $\eta$  (рис. 1.9) [51]. Разница между двумя минимумами свободной энергии  $\Delta G$  отражает различие в устойчивости между метастабильным и равновесным состояниями и, таким образом, представляет собой движущую силу релаксации метастабильного состояния в равновесное состояние. При переходе система должна преодолеть

энергетический барьер активации  $\Delta G^*$  для достижения равновесного состояния. Таким образом, релаксация метастабильного состояния в сторону более стабильного (или равновесного состояния) требует активации для преодоления барьера.

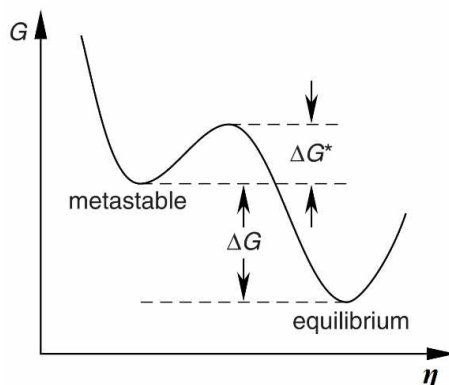


Рис. 1.9. Представление метастабильного состояния с помощью графика зависимости свободной энергии  $G$  от параметра порядка  $\eta$  [51].

Каждое метастабильное состояние имеет ограниченное время жизни и устойчиво только по отношению к бесконечно малым флуктуациям. Следовательно, метастабильное состояние может смещаться в сторону равновесного устойчивого состояния со временем, а также с изменениями окружающей среды, включая температуру  $T$  и давление  $P$ . Метастабильные фазы при изменении  $T$  и  $P$  могут испытывать обратимые переходы с выполнением законов равновесной термодинамики, когда превращения соответствуют равенству свободных энергий для двух фаз. Однако, также метастабильные фазы при изменении  $T$  и  $P$  могут релаксировать к термодинамически равновесным состояниям необратимо при уменьшении свободной энергии и при соответствующем выделении тепла. Такие превращения не соответствуют равенству свободных энергий до и после перехода, т.е., строго говоря, не являются фазовыми переходами [44].

Таким образом, в процессах нагревание-охлаждение можно ожидать целую последовательность  $R$  фаз  $n$ -алканов, которая будет постепенными преобразованиями приближать исходную кристаллическую фазу к неупорядоченному жидкому состоянию и наоборот. В настоящее время выделяют

пять различных  $R$  фаз  $n$ -алканов [30,31], возникающих при изменении температуры в зависимости от длин цепей и исходной симметрии кристаллов и отличающихся типами кристаллических основных ячеек и суб-ячеек, а также числом равновероятных ориентаций молекул в суб-ячейках. При увеличении температуры любая комбинация из нескольких фаз может реализовываться в следующем порядке [52]: кристалл  $\rightarrow R_V \rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow R_{III} \rightarrow R_{IV} \rightarrow$  жидкость, однако полная последовательность фаз невозможна ни для одного  $n$ -алкана. Нужно отметить, что экспериментально многие из этих фаз удаётся выделить только при охлаждении (см. далее).

Ряд исследований  $R$  фаз был проведён для гомологов с длинами цепей  $11 \leq n \leq 34$  в работах [25–29]. Для  $n$ -алканов с  $n < 27$  атомов углерода характерно появление трёх ротационных фаз:  $R_V$ ,  $R_I$  и  $R_{II}$ . 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...). Высокотемпературная фаза  $R_{II}$  характеризуется вертикально расположенными молекулами в ламелях с ромбоэдрическими основными ячейками и гексагональными суб-ячейками (рис. 1.6 (с)), при этом ламеллярная укладка становится трёхслойной (типа АВСА...). Именно эту гексагональную фазу и наблюдал Мюллер в своих ранних исследованиях вблизи температуры плавления  $T_m$  некоторых  $n$ -алканов. Для гомологов  $n$ -алканов с большими значениями  $n$  характерны малоизученные ротационные фазы  $R_{III}$  и  $R_{IV}$  [29]. Фаза  $R_{III}$  характеризуется триклинной основной элементарной ячейкой, а  $R_{IV}$  – моноклинной, при этом в обоих случаях суб-ячейки рассматриваются как псевдогексагональные, а взаимная укладка ламелей считается однослойной (типа АА...). Возникновение той или иной ротационной  $R$  фазы определяется энергетической выгодой перестроения исходной кристаллической решётки  $n$ -алкана в новую, являющуюся следующим этапом на пути к расплаву.

Схематическое представление молекулярного расположения в ротационных фазах изображено на рис. 1.10. Для наглядности транс-последовательности в сердцевинах ламелей представлены в виде жёстких цилиндрических стержней. Сравнение структурных особенностей кристаллических и  $R$  фаз длинноцепочечных  $n$ -алканов представлено в табл. 1.1 [19,25–29,53–55].

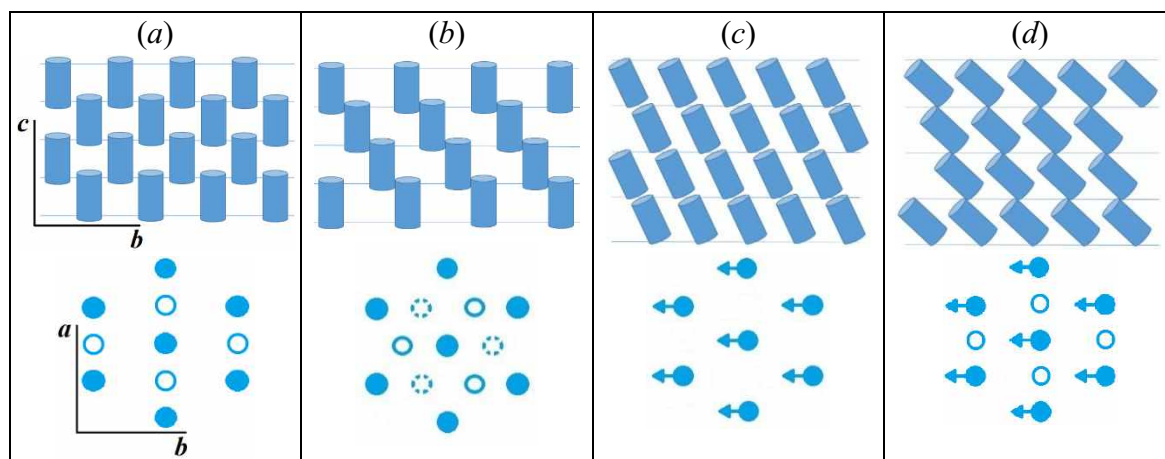


Рис. 1.10. Схематическое изображение укладки ламеллярных слоёв в фазах:  $R_I$  (a),  $R_{II}$  (b),  $R_{IV}$  (c) и  $R_V$  (d). Линейные транс-последовательности молекул представлены в виде цилиндрических стержней. Кружками обозначен вид сверху: закрасненные кружки представляют молекулы в первом слое структуры, незакрасненные кружки – во втором слое, пунктирные кружки (b) являются третьим слоем трёхслойной ламеллярной структуры. Стрелки обозначают направление наклона молекул в слоях.

При охлаждении фазовый переход  $R_I \rightarrow R_V$ , связанный с появлением наклона молекул в ламелях, в основном в литературе относят к фазовым переходам второго рода ввиду отсутствия острого пика теплоёмкости [16,31,52]. Аналогично, и переход  $R_{IV} \rightarrow R_{III}$ , при котором меняется только наклон цепей, также считается переходом второго рода. Фазовый переход  $R_{II} \rightarrow R_I$  относят к переходам первого рода, близким к переходам второго рода, поскольку в точке перехода немного меняются параметры суб-ячеек, а также модифицируется характер взаимной укладки ламелей, однако это не вызывает большого теплового эффекта [30,52]. Установлено [30], что данному переходу соответствует уменьшение площади поперечного сечения, приходящейся на одну молекулу вдоль оси цепи, с  $19.65 \text{ \AA}^2$

в фазе  $R_{II}$  до  $19.45 \text{ \AA}^2$  в фазе  $R_I$ . При этом в кристаллических фазах эта площадь составляет  $\sim 18.5 \text{ \AA}^2$  [30], т.е. мезофазы являются значительно менее плотными по сравнению с кристаллическими фазами, и это объясняет возможность дискретного вращения цепей внутри ламелей в  $R$  фазах.

Таблица 1.1. Основные характеристики кристаллических и ротационных фаз.

Фаза	Укладка ламелей	Суб-ячейка	Основная ячейка	Пространственная группа	Количество равновероятных ориентаций молекул
Орторомбическая	ABAB...	O	PO	$Pbcm$ (57), $Pbnm$ (62)	1
Моноклиная	AA...	O	PM	$P2_1/a$ (14)	1
Триклиная	AA...	T	PT	$P\bar{1}$ (2)	1
$R_V$	ABAB...	O	CM	$Aa$ (9)	2 (180° поворот)
$R_I$	ABAB...	O	FCO	$Fmmm$ (69)	4 (180° поворот + отражение)
$R_{II}$	ABCABC ...	H	RH	$R\bar{3}m$ (166)	6 (120° повороты + отражение)
$R_{III}/R_{IV}$	AA...	?	PT/PM	?	?

Обозначения элементарных ячеек: O – орторомбическая; T – триклиная; M – моноклиная; H – гексагональная; RH – ромбоэдрическая (дважды объемноцентрированная гексагональная); P – примитивная; C – базоцентрированная; FC – гранецентрированная.

Как подчёркивалось ранее, для  $R$  фаз характерно, что в кристаллических сердцевинах наноламелей сохраняется дальний порядок в расположении центров макромолекул друг относительно друга (дистанционное упорядочение), но при этом нарушается строгое относительное расположение плоскостей метиленовых транс-последовательностей (ориентационное разупорядочение) вследствие заторможенного вращения молекул, ограниченного дискретными поворотами вокруг оси цепи. Переход из одной  $R$  фазы в другую при нагревании связан с растущим числом возможных равновероятных ориентаций молекул в суб-ячейках. Так, в фазе  $R_V$  молекулы совершают скачкообразные повороты на  $180^\circ$  между двумя равновероятными ориентациями (точечная группа  $C_s$ ) [53], в фазе  $R_I$  возможны четыре ориентации молекул ( $D_{2h}$ ) [28,54], а наиболее неупорядоченная фаза  $R_{II}$  имеет шестикратную вращательную симметрию ( $D_{3d}$ ) [28,55]. Обычно принимается, что в гексагональной фазе  $R_{II}$  возникает полный ориентационный беспорядок плоскостей транс-зигзагов в суб-ячейках, однако, как было упомянуто

выше, это невозможно. Беспорядок в фазах  $R_{III}$  и  $R_{IV}$  никому не удавалось исследовать детально.

На основании литературных данных можно заключить, что наиболее полная последовательность фаз длинноцепочечных  $n$ -алканов наблюдается именно в процессе их охлаждения из состояния расплава до полностью упорядоченного закристаллизованного состояния [30,31]. Этот эффект связан с наличием температурного гистерезиса у твердофазных переходов первого рода в циклах нагревание-охлаждение. Таким образом, при нагревании возникают трудности выявления  $R$  фаз для некоторых гомологов  $n$ -алканов, обусловленные близостью по температуре твердофазных переходов к плавлению. Наиболее явно невозможность выделения последовательности фазовых состояний проявляется в чётных гомологах длинноцепочечных  $n$ -алканов [18]. Вследствие этого в настоящее время не существует достоверных данных о структурах ротационно-кристаллических состояний  $n$ -алканов, возникающих в процессе нагревания, а также о возможных механизмах переходов между  $R$  фазами.

Следует уделить особое внимание твердофазному переходу из упорядоченной кристаллической фазы в ротационную, поскольку именно в момент этого перехода молекулы обретают вращательную способность во всём объёме кристалла. Такие переходы принято относить к переходам типа порядок-беспорядок (order-disorder, o-d) [32]. Характерно, что этот фазовый переход сопровождается наиболее сильным тепловым эффектом среди всех твердофазных переходов в  $n$ -алканах [18]. Соответственно, переходы между полностью упорядоченными кристаллическими фазами в  $n$ -алканах можно отнести к переходам типа порядок-порядок (order-order, o-o), а между  $R$  фазами – к переходам типа беспорядок-беспорядок (disorder-disorder, d-d) [32]. Характерный вид ДСК термограмм  $n$ -алканов, демонстрирующий тепловые эффекты от различных фазовых переходов, представлен на рис. 1.11.

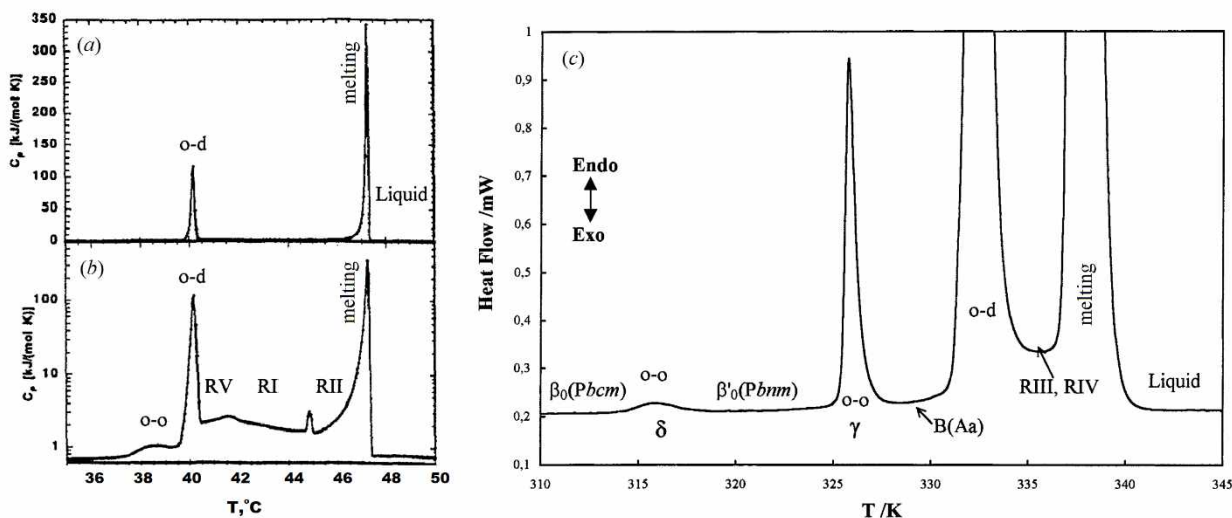


Рис. 1.11. ДСК термограммы н-алканов: трикозана  $C_{23}H_{48}$  [31] в линейном (a) и логарифмическом (b) масштабе и нонакозана  $C_{29}H_{60}$  [21] (c).

Более того, необходимо отметить, что методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для различных семейств ДМК (н-алканов, н-алканолов, моно- и дикарбоновых кислот и др.) в циклах нагревание-охлаждение установлено существование двух типов температурных фазовых переходов [18,34,36,56–58]: высокотемпературный переход, соответствующий плавлению/кристаллизации ДМК при  $T_m$ , и твердофазный (структурный) переход при температуре, ниже  $T_m$ , связанный с изменением симметрии упаковки молекул в кристаллических сердцевинах ламелей. Поскольку твердофазные переходы всех представителей ДМК оказываются сравнимыми по энтальпии с плавлением, то выдвигается очевидное предположение о том, что ротационные фазы являются характеристическим свойством всех линейных углеводородов.

Таким образом, при нагревании ДМК за счёт некоторого теплового расширения и перехода в ротационное состояние кристаллическая решётка сначала «разрыхляется», т.е. увеличиваются расстояния между молекулами в пределах одной ламели и промежутки между соседними ламелями в стопках, но при этом сохраняется пространственно-периодическая ламеллярная структура (дальний порядок в укладке молекул). Вероятно, как и в н-алканах, существует последовательность фаз, в которых постепенно возрастает свобода вращения

молекул; и лишь затем, при ещё более высоких температурах, кристаллическая решётка полностью разрушается, т.е. происходит плавление кристалла.

Систематические исследования твердофазных переходов (o-d) в гомологах ДМК различных длин цепей [18,34,36,56–58] позволили установить наличие истинного температурного гистерезиса в циклах нагревание-охлаждение, который является характерным признаком фазовых переходов первого рода [46]. Таким образом, физическая природа o-d перехода в различных гомологах ДМК будет определять возможность экспериментального обнаружения ротационных состояний как в процессе охлаждения, так и в процессе нагревания.

Кроме того, в перечисленных исследованиях методом ДСК установлено, что рассматриваемый твердофазный o-d переход в ДМК развивается в достаточно узких температурных интервалах  $\Delta T \approx 1 - 2^\circ\text{C}$ , однако отличных от нуля, как это было бы в случае идеальных монокристаллов [46], когда переход первого рода является точечным. В действительности же форма пика теплоёмкости значительно отличается от  $\delta$ -функции.

Классификация фазовых переходов в зависимости от поведения производных термодинамического потенциала на первый и второй род (очевидно, можно ввести понятие и о фазовых переходах более высокого порядка) является достаточно идеализированной и соответствует только предельным случаям. В реальных системах фазовые переходы протекают в некоторых интервалах соответствующих параметров. Реальные фазовые переходы принято называть размытыми фазовыми переходами (РФП) [59]. В случае РФП ярче, чем в точечном (или чётком) переходе, проявляется кинетика фазового превращения в виду размытия параметров, что позволяет следить за сменой фаз. Можно выделить температурные, временные и пространственные РФП. Температурный РФП чаще всего интерпретируется с помощью сосуществования фаз в интервале  $\Delta T$  размытия перехода. Однако также возможен и другой вариант, когда исходная фаза превращается в конечную через промежуточные фазы.

При фазовых переходах между твёрдыми фазами с различными структурами обычно невозможно избежать образования зародышей, так как граница между

структурами не может быть диффузной [59]. При этом образование зародышей новой фазы существенно различается для фазовых переходов первого и второго рода. При фазовом переходе первого рода зарождение новой фазы связано с флуктуационно возникающими зародышами, которые должны быть достаточно велики, чтобы быть термодинамически выгодными (из-за поверхностной энергии на границе раздела фаз). При этом устойчивая поверхность раздела свидетельствует о неустойчивости системы относительно образования новой фазы, т.е. неустойчивость по отношению к образованию зародышей. Такое состояние является метастабильным. При фазовом переходе второго рода новое состояние мало отличается от старого, оно возникает сразу во всём объёме (нет вклада поверхностной энергии). Существенно и то, что по обе стороны от точки перехода может существовать лишь одна из фаз, другая не может существовать даже как метастабильное состояние (это исключает гистерезис при фазовом переходе второго рода).

Если вещество находится в метастабильном состоянии, то рано или поздно оно перейдет в устойчивое состояние. И этот переход можно описать следующим образом [46]. В однородной фазе за счёт флуктуаций образуются небольшие скопления другой фазы. При этом зародыш новой фазы, возникающий в метастабильной фазе, должен обладать определённым минимальным критическим размером, для того чтобы он стал центром образования новой фазы. Поскольку для размеров, меньших и больших критического, устойчива одна или другая фаза, то «критический зародыш» находится в неустойчивом равновесии с метастабильной фазой.

Обычно рассматривают два типа зародышеобразования [6]. Когда зародышеобразование происходит внутри структурно чистой фазы, оно называется гомогенным или спонтанным зародышеобразованием; но, если оно возникает из-за структурных примесей, таких как посторонние частицы или поверхностные дефекты кристалла, оно называется гетерогенным зародышеобразованием. Дефекты являются предпочтительными местами зародышеобразования, и любое зародышеобразование в принципе может быть гетерогенным по своей природе,

однако причину иногда не удаётся обнаружить. Возникновение флуктуаций новой фазы внутри старой относится к гетерогенному зародышеобразованию [59]. При этом зародыши новой фазы растут за счёт исходной фазы.

Таким образом, для реальных фазовых переходов характерно наличие температурного интервала их развития и соответствующее размытие формы пика теплоёмкости, наблюдаемое на термограммах в методе ДСК. Для размытых фазовых переходов первого рода свойственны колоколообразные пики теплоёмкости [59], получившие из-за своей формы название симметричных  $\Lambda$ -образных пиков [60]. Для описания РФП используется теория самосогласованного поля [61], развитая Малыгиным Г. А. для мартенситных переходов. Такой подход позволяет получать количественные характеристики РФП.

Теория РФП для описания твердофазных переходов (o-d) в гомологах ДМК различных длин цепей впервые была применена Егоровым В. М. и др. [18,34,36,56–58]. На основании проведённого анализа авторы установили, что изменение фазового состояния кристалла происходит по гетерогенному механизму путём флуктуационного возникновения зародышей новой фазы в объёме исходной фазы на дефектах различной природы, при чём размеры зародышей оказываются нанометровыми. Объёмы зародышей составляют  $\sim 100 - 200 \text{ нм}^3$ , что эквивалентно нескольким сотням молекул ДМК. Постепенное распространение новой фазы и исчезновение старой происходит за счёт добавления всё новых устойчивых нанозародышей на возникшую межфазную границу.

Можно заключить, что o-d переход при нагревании n-алканов происходит за счёт флуктуационного возникновения зародышей (или доменов)  $R$  фазы. При дальнейшем нагревании происходят последовательные переходы из менее симметричной фазы в более симметричную, в конечном итоге, в гексагональную  $R_{II}$  (или псевдогексагональную  $R_{III}/R_{IV}$  в зависимости от длины цепи гомолога). При этом в качестве параметра порядка при полиморфных превращениях в n-алканах можно принять дальний порядок типа «ёлочка» (herringbone) в укладке молекул в ламелях [52], который последовательно нарушается при переходах между  $R$  фазами за счёт увеличения числа равновероятных ориентаций молекул в суб-ячейках.

Переход из упорядоченной орторомбической фазы с укладкой типа «ёлочка» в гексагональную фазу с полным беспорядком ориентаций молекул в суб-ячейках ( $\eta = 0$ ), происходящий за счёт зарождения доменов промежуточных фаз, схематически представлен на рис. 1.12 на основании идей, предложенных в работах [53,54].

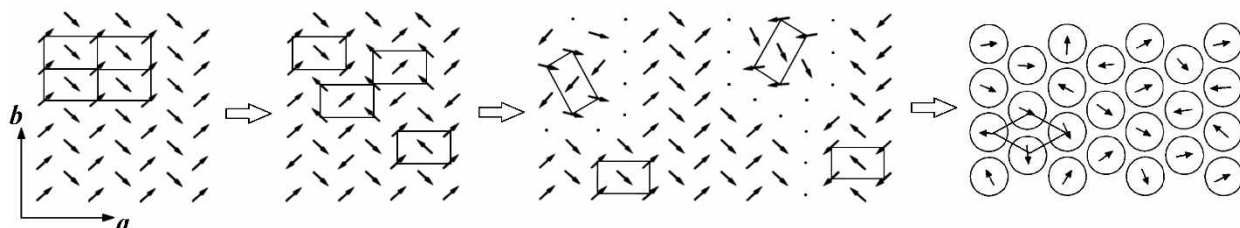


Рис. 1.12. Схема перехода упорядоченной орторомбической фазы в высокотемпературную гексагональную фазу. Молекулы, рассматриваемые вдоль их осей, обозначены стрелками. Молекулы в переходных слоях между упорядоченными доменами показаны точками.

Таким образом, помимо основных фазовых переходов (твёрдофазный о-д переход и плавление/кристаллизация) в *n*-алканах выделяют и менее энергозатратные переходы между малоизученными промежуточными состояниями. Однако до сих пор остаётся не выясненной природа факторов, обуславливающих температурный полиморфизм длинноцепочечных *n*-алканов. Можно предполагать, что более дефектное кристаллическое упорядочение в *R* фазах приводит к возможности появления конформационных гош-дефектов (особенно, на концах цепей), которые, нарушая симметрию индивидуальной молекулы, приводят к возникновению упорядоченных областей с иной кристаллической симметрией. Следовательно, растущее при нагревании количество дефектных молекул выше некоторой предельной концентрации индуцирует возникновение иной молекулярной симметрии, что приводит к возникновению новых ротационно-кристаллических структур (по аналогии с различием кристаллических структур, образованных молекулами с транс- и цис-симметриями). В этой связи возникает необходимость проведения дополнительных исследований для выяснения кинетики фазовых превращений в зависимости от

исходной структуры кристалла, а также для установления единого механизма поэтапных структурных перестроений длинноцепочечных n-алканов.

### **1.3 Выводы к Главе 1**

В первой главе рассмотрены структурные особенности n-алканов как представителей обширного класса ДМК. Подробно описано влияние молекулярной симметрии гомолога (цис- или транс-) на строение кристаллов, а также на их физико-химические свойства. Охарактеризованы типы симметрии элементарной ячейки и суб-ячейки упорядоченных кристаллических фаз ДМК, а также для наиболее интересующих нас n-алканов представлены типы ячеек в зависимости от длин цепей гомологов.

Кроме того, изложены основы физики фазовых переходов первого и второго рода. Подробно описано явление полиморфизма, введено понятие ротационных фаз в длинноцепочечных n-алканах, представлено их сравнение с кристаллическими фазами, а также их структурные особенности. Приведены устоявшиеся в литературе сведения по типам температурных фазовых переходов в n-алканах. Детально рассмотрен твердофазный переход типа порядок-беспорядок, который происходит за счёт флуктуационного возникновения нанозародышей ротационной фазы и относится к размытым фазовым переходам первого рода.

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.

## ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЯЕМЫХ МЕТОДОВ И ПОДХОДОВ

### 2.1 Метод инфракрасной спектроскопии

Метод инфракрасной спектроскопии (ИКС), представляющий собой один из эффективных современных физических методов идентификации химических соединений, количественного анализа состава различных смесей и изучения строения молекул [62], находит широкое применение в различных областях науки, включая физику, химию и биологию. Этот метод позволяет изучать спектры газообразных, жидких и твёрдых веществ (органических и неорганических) в различных условиях.

Понятие «спектроскопия» в общем виде охватывает область физики, связанную с изучением взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Методы спектроскопии позволяют исследовать переходы между энергетическими уровнями атомов, молекул и образованных из них макроскопических систем, благодаря чему можно получать необходимую информацию о строении и свойствах веществ.

Сложное по сравнению с атомами строение молекул приводит к возникновению более разнообразных энергетических состояний. Полную энергию молекулы в первом приближении можно представить в виде суммы электронной  $E_e$ , колебательной  $E_v$  и вращательной  $E_r$ , составляющих (при этом  $E_e \gg E_v \gg E_r$ ) [63]. Энергии  $E_e$ ,  $E_v$  и  $E_r$  квантуются независимо. Каждому электронному уровню соответствует система колебательных подуровней, а каждому колебательному подуровню – совокупность близко расположенных вращательных состояний (рис. 2.1).

Поскольку внутренняя энергия молекулы квантована, то поглощение энергии возможно только отдельными порциями, что вызывает возбуждение молекулы и её переход с одного энергетического уровня на другой. Таким образом, поглощение может происходить только на определённых частотах, соответствующих расстоянию между уровнями энергии. При этом электронные, колебательные и

вращательные переходы принадлежат различным частотным диапазонам ( $\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$ ).

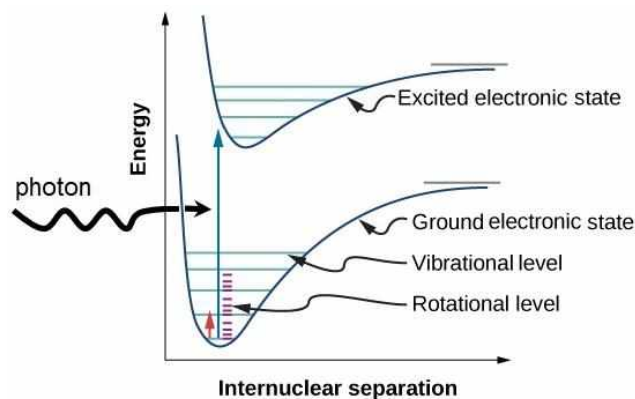


Рис. 2.1. Уровни энергии молекулы.

Вращательные уровни энергии располагаются очень близко к друг другу, поэтому переходы между ними наблюдаются в дальней инфракрасной и микроволновой области спектра. Расстояние между колебательными уровнями энергии больше, и, соответственно, поглощение попадает в инфракрасный диапазон, что соответствует энергиям перехода 1 – 10 ккал/моль [64]. Электронное возбуждение требует ещё больших энергий, и для большинства молекул электронные спектры располагаются в видимой или ультрафиолетовой области. Энергия возбуждения в этом случае возрастает до 60 ккал/моль и становится того же порядка, что и энергии диссоциации связей. Радиочастотное излучение может вызывать переориентацию спинов атомных ядер (основа метода ядерного магнитного резонанса), микроволновое – переориентацию спинов неспаренных электронов (метод электронного парамагнитного резонанса). Разделение шкалы электромагнитного излучения на диапазоны, связанные с определённым спектроскопическим методом, представлено на рис. 2.2.

Как видно из рис. 2.2, инфракрасный (ИК) диапазон занимает весьма узкий участок в спектре электромагнитного излучения. Рассматриваемое излучение характеризуется длиной волны  $\lambda$ , частотой  $\nu$  и волновым числом  $\tilde{\nu}$ , связанными следующим соотношением

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c/n} = \frac{1}{\lambda}, \quad (2.1)$$

где  $c$  – скорость света,  $n$  – показатель преломления среды. Волновое число ( $\text{см}^{-1}$ ), пропорциональное энергии, было введено для задания большей точности при измерениях и обычно используется в ИКС для обозначения частот поглощения.

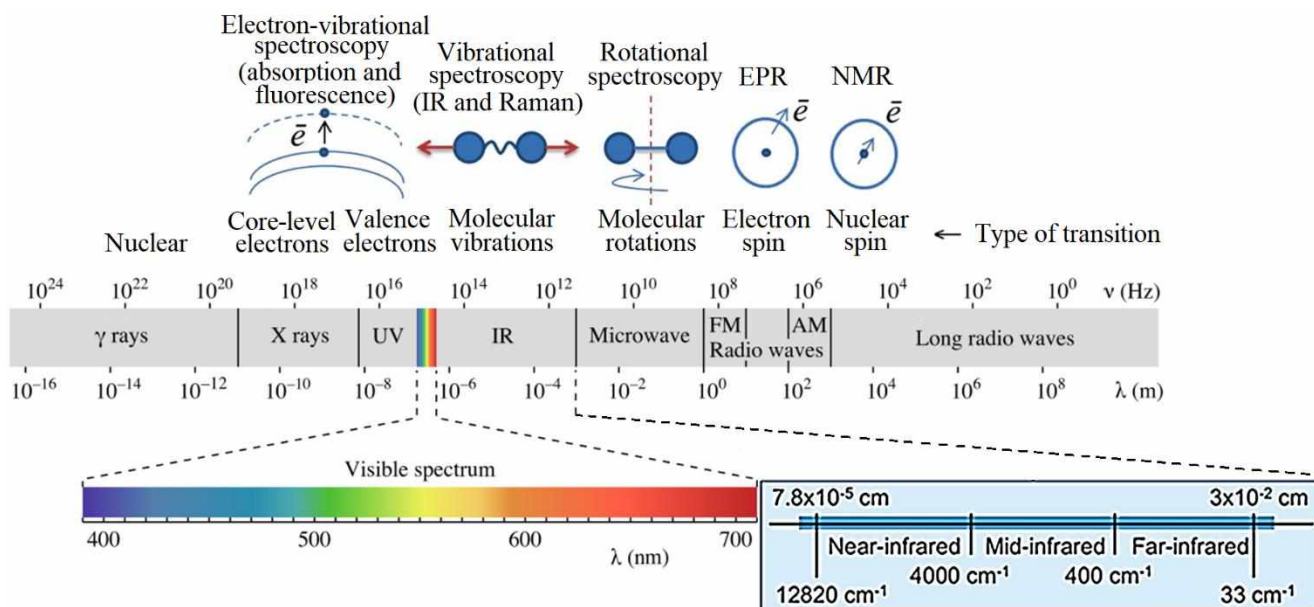


Рис. 2.2. Электромагнитный спектр.

Принято условно выделять три ИК области: ближнюю, среднюю и дальнюю, названные так по отношению к видимому диапазону спектра [65]. В средней ИК области ( $2.5 - 25 \text{ мкм}/4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ ) располагаются частоты фундаментальных колебаний молекул, которые используются для выяснения молекулярной структуры. Ближняя ИК область ( $0.8 - 2.5 \text{ мкм}/12500 - 4000 \text{ см}^{-1}$ ) состоит из обертонов и комбинационных полос, возникающих в результате колебаний в средней области. Дальняя ИК область ( $25 - 1000 \text{ мкм}/400 - 10 \text{ см}^{-1}$ ) содержит частоты вращательных переходов молекул и колебаний кристаллической решётки. В данной работе основное внимание будет уделено средней ИК области, одной из самых информативных и охватывающих широкий спектр применений.

ИК область спектра была открыта в 1800 г. английским астрономом Уильямом Гершелем. При исследовании Солнца с помощью стеклянной призмы он определил, что максимум исходящего от него тепла располагается за пределами видимой красной границы [66]. Однако прошло почти сто лет, прежде чем начались реальные работы по записи спектров ИК поглощения. С 1882 по 1900 гг. Уильяму Эбни и Эдварду Фестингу удалось получить спектры 52 соединений в ближней ИК

области от 1 до 1.2 мкм и найти связь обнаруженных полос поглощения с определёнными группами атомов, присутствующими в органических молекулах [67].

Независимые спектроскопические исследования Виллема Анри Юлиуса, проведённые в 1892 г., выявили для 20 органических соединений закономерности поглощения в зависимости от типов атомов и их расположения в молекулах [68]. Ему удалось обнаружить, что соединения, содержащие метильную  $\text{CH}_3$  группу, поглощают на длине волны 3.45 мкм ( $\sim 2899 \text{ см}^{-1}$ ), т.е. впервые было установлено взаимно однозначное соответствие между полосой в ИК спектре и наличием конкретной функциональной группы в молекуле.

Существенный вклад в развитие метода ИКС внёс Уильям Кобленц, который, начиная с 1903 г., зарегистрировал более 100 спектров как органических, так и неорганических веществ в твёрдых, жидких и газообразных состояниях [69]. Его работа, благодаря точности и полноте, заложила основу базы данных ИК спектров, существующей до сих пор.

Можно заключить, что основной принцип ИКС заключается в поглощении излучения на определённых длинах волн, отвечающих колебаниям сегментов молекул, возбуждённым внешним тепловым воздействием. При поглощении излучения молекула или её сегмент продолжает колебаться с той же частотой, но с увеличенной амплитудой. Таким образом, поглощение падающей электромагнитной волны на конкретной частоте свидетельствует о наличии соответствующей функциональной группы в веществе, а кроме того, характеризует конкретный тип колебательных движений (см. раздел 2.3). ИК спектр представляет собой совокупность полос поглощения и областей прозрачности. Чем сложнее исследуемый химический состав, тем больше появляется полос поглощения с различными интенсивностями.

ИК спектры определяются строением молекулы и связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями или, в классической интерпретации, с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений. Соответственно, отклонение атомов от их состояний равновесия под

воздействием света приводит к появлению квазиупругих сил, препятствующих этому процессу и характеризующихся силовой постоянной  $\kappa$ . Возникающие в результате колебания атомов относительно исходного состояния равновесия могут быть описаны при помощи моделей гармонического и ангармонического осцилляторов.

В модели гармонического осциллятора двухатомную молекулу можно представить в виде двух масс  $m_1$  и  $m_2$ , соединённых упругой пружиной, не имеющей массы, с силовой постоянной  $\kappa$  химической связи. Частота колебаний атомов ( $\text{см}^{-1}$ ) такой молекулы описывается уравнением

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{m}}, \quad (2.2)$$

где  $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  – приведённая масса атомов. Таким образом, частоты колебаний определяются массой колеблющихся атомов и силовой постоянной, являющейся мерой прочности связи.

Рассматриваемая модель подходит для описания характеристических колебаний, сохраняющих в значительной степени свои частоты в различных соединениях. В таких колебаниях основную роль играют определённые группы близко расположенных атомов, остальные вносят незначительный вклад. Например, с помощью выражения (2.2) можно оценить частоту валентного колебания (сжатия/растяжения) С – Н связи. Если учесть массы атомов  $m_{\text{H}} = 1.674 \cdot 10^{-24}$  г,  $m_{\text{C}} = 1.994 \cdot 10^{-23}$  г [70] и характерную величину силовой постоянной колебаний одинарных связей  $\kappa = 5 \cdot 10^5$  дин/см [71], то получим частоту колебания  $\sim 3019 \text{ см}^{-1}$ , действительно близкую к экспериментально наблюдаемым значениям (см. Главу 3 с экспериментальными результатами).

В модели гармонического осциллятора колебательная энергия описывается параболической потенциальной кривой и имеет дискретные значения  $E_n = h\nu(n + \frac{1}{2})$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $n$  – колебательное квантовое число ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). При этом разрешены переходы только с  $\Delta n = \pm 1$ , т.е. на соседние уровни (это правило отбора). Соответственно, спектр гармонического осциллятора состоит только из

одной линии на частоте собственных колебаний, так как энергетические уровни расположены на равных расстояниях друг от друга.

В действительности молекулярные колебания не являются гармоническими, и потенциальная энергия отличается от функции, симметричной относительно положения равновесия атомов. Модель гармонического осциллятора применима только при малых амплитудах колебаний, а при больших – колебания становятся ангармоническими, поскольку амплитуда не может становиться сколь угодно большой. Потенциальная кривая ангармонического осциллятора (рис. 2.1) может быть описана потенциалом Морзе [71]:  $U = D(1 - e^{-ar})^2$ , где  $D$  – энергия диссоциации (энергия, необходимая для разрыва химической связи в молекуле),  $r$  – смещение атомов из положения равновесия,  $a = 2\pi\nu\sqrt{\frac{m}{2D}}$  – параметр, характеризующий форму потенциальной кривой.

Колебательная энергия двухатомной молекулы в ангармоническом приближении определяется выражением [72]:  $E_n = h\nu(n + \frac{1}{2}) - h\nu\chi(n + \frac{1}{2})^2$ , где  $\chi$  – параметр ангармоничности ( $\chi \ll 1$ ).

Ангармоничность колебаний реальных молекул проявляется, прежде всего, в нарушении правила отбора ( $\Delta n = \pm 1$ ), так что становятся возможны переходы не только на соседние, но и на более высокие энергетические уровни. В результате в спектре ангармонического осциллятора наряду с полосой основного колебания появляются дополнительные линии, называемые обертонами. Переход с нулевого уровня  $n = 0$  на второй  $n = 2$  отвечает первому обертону и т.д.

Кроме того, ангармоничность колебаний выражается также в изменении расстояния между энергетическими уровнями: по мере увеличения квантового числа  $n$  они будут располагаться плотнее друг к другу. Соответственно, частота первого обертона оказывается немного меньше удвоенной частоты основного перехода и т.д. Заселённость колебательных уровней молекулами определяется распределением Больцмана, поэтому интенсивность спектральных линий быстро уменьшается с ростом  $n$ . При значении энергии  $E_n = D$  колебательные уровни

образуют сплошной спектр значений, что соответствует свободно движущимся атомам.

Основными экспериментальными характеристиками ИК спектров молекул являются частоты спектральных полос и их интенсивности. Интенсивность полосы зависит от вероятности перехода (требующей изменения дипольного момента молекулы) и заселённости уровней, которые вместе определяют макроскопический коэффициент поглощения исследуемого вещества.

Для многоатомных молекул или конденсированных систем в спектрах наблюдаются не узкие линии, соответствующие переходам между энергетическими уровнями, а сплошные полосы, конечной ширины, описываемые неким контуром (распределением интенсивности). Рассмотрим подробнее физическую природу контура спектральной полосы поглощения.

Нужно отметить, что тепловой энергии при комнатной температуре достаточно для возбуждения вращательного движения молекул, поэтому каждый колебательный переход всегда сопровождается изменением вращательных уровней [73]. Тонкую вращательную структуру, когда каждая полоса поглощения разделяется на множество отдельных узких спектральных полос, можно наблюдать только в спектрах газов.

Вращательное движение молекул в конденсированных (жидких и твёрдых) средах заторможено и определяется высотой потенциального барьера  $V$  между двумя соседними ориентациями. При низких температурах ( $kT \ll V$ ) оно проявляется в виде качаний около некоторых положений, изменяющихся под действием теплового движения (либрационные колебания). При высоких температурах ( $kT \gg V$ ) молекулы могут совершать беспорядочные повороты на небольшие углы (вращательная диффузия) [63]. В конденсированной фазе вращательная структура сливается в одну широкую полосу поглощения.

Основными факторами, определяющими ширину колебательных спектров в конденсированных средах, являются вращательное движение молекул и флуктуации межмолекулярного поля [63]. Таким образом, полную ширину полос можно представить в виде:  $\Delta\tilde{\nu} = \Delta\tilde{\nu}_1 + \Delta\tilde{\nu}_2 + \Delta\tilde{\nu}_3$ , где  $\Delta\tilde{\nu}_1$  – уширение ( $\sim 1 - 2 \text{ см}^{-1}$ ),

связанное с внутримолекулярными и межмолекулярными взаимодействиями колебаний,  $\Delta\tilde{\nu}_2$  и  $\Delta\tilde{\nu}_3$  – броуновская и флуктуационная составляющие. Под броуновской составляющей подразумевается вклад вращательного движения (переориентации молекул). Кроме того, существенный вклад в ширину ИК полос вносят флуктуации энергии межмолекулярных взаимодействий, обусловленные, например, тепловым движением частиц среды.

Разнообразие форм и ширин ИК полос свидетельствует о чрезвычайно сложном механизме межмолекулярных взаимодействий. Однако можно ограничиться качественным рассмотрением физической природы явления уширения полос.

Как уже отмечалось, каждому переходу между различными уровнями энергии соответствует конкретная частота, т.е. форма спектральной линии должна описываться  $\delta$ -функцией. Однако реальные полосы поглощения имеют конечную ширину в спектре, что не связано с пределом разрешения спектрометра. Нужно отметить, что если для атомов характерны спектральные линии, то для молекул – спектральные полосы, которые состоят из множества близко расположенных линий колебательных и вращательных переходов. Однако существует естественная ширина также и линий атомной системы. В основе естественного уширения спектральных линий лежит тот факт, что энергетические уровни в действительности характеризуются не строго определёнными значениями энергии, а некоторым интервалом, т.е. шириной уровня  $\Delta E_n$  [74]. Согласно квантовомеханическому соотношению Гейзенберга для неопределённостей времени и энергии:  $\Delta E_n \cdot \Delta t \sim \hbar$ , ширина энергетического уровня считается бесконечно узкой только в случае, если существование системы в соответствующем состоянии вечно. Это правило выполняется только для основного состояния, а ширина возбуждённого уровня с малым временем жизни будет всегда значительной.

Контур спектральной линии, обусловленный её естественной шириной, может быть описан следующим выражением [74]

$$\varphi_{\text{ест}}(\nu) = \frac{1}{\left(\frac{4\pi}{\gamma}\right)^2 (\nu - \nu_0)^2 + 1}, \quad (2.3)$$

где полуширина линии  $(\Delta\nu)/2 = \nu - \nu_0 = \gamma/4\pi$ . Интенсивность контура линии убывает с увеличением разности частот симметрично относительно  $\nu = \nu_0$ . Выражение (2.3) представляет собой функцию Лоренца. Естественная ширина любой спектральной линии настолько мала, что её невозможно зарегистрировать обычными оптическими методами.

Рассмотренная естественная форма линии может наблюдаться только лишь в идеальных условиях, т.е. при отсутствии каких-либо внешних воздействий на атом в процессе излучения. В действительности атомы или молекулы взаимодействуют с друг другом, что приводит к дополнительному уширению спектральных линий.

Выделяют однородное и неоднородное уширения спектральных линий [75]. Однородное уширение одинаково для всех атомов. Неоднородное уширение имеет характерную величину для каждого из атомов, при этом спектральные полосы являются наложением совокупности линий отдельных атомов.

Согласно классическим представлениям, необходимо учитывать атомные столкновения, приводящие к рассеянию. Соответственно, время жизни в определённом состоянии уменьшается, что приводит к уширению контура спектральной линии, называемому ударным. Ударное уширение является однородным и описывается лоренцевым контуром, рассмотренным ранее. Такое уширение особенно сильно проявляется в газах при соударениях одного атома с другими атомами, молекулами, ионами, электронами или со стенками резервуара.

Кроме того, и тепловое движение атомов приводит к уширению спектральных линий. Такой тип уширения обусловлен эффектом Допплера, т.е. изменением частоты, зависящей от скорости поступательного движения частицы. Поскольку частицы движутся в различных направлениях и с различными скоростями, появляется некоторый интервал частот. Таким образом, появляется доплеровское уширение спектральной линии, контур которой описывается функцией Гаусса [74]

$$\varphi_{\text{допл}}(\nu) = e^{-\beta(\nu - \nu_0)^2}, \quad (2.3)$$

где параметр  $\beta = mc^2/2kTv_0^2$ ,  $m$  – масса частицы.

Интенсивность спектральной линии доплеровского контура убывает по экспоненциальному закону, т.е. гораздо быстрее, чем при естественном уширении. При этом доплеровское и естественное уширения независимы, поэтому они одновременно влияют на контур спектральной линии. Любой элементарный акт поглощения в доплеровском контуре имеет естественное уширение. Таким образом, набор элементарных составляющих определяет неоднородное (гауссово) уширение полосы.

Ширина линии  $\Delta\nu$  в данном случае определяется из условия  $e^{-\beta(v-v_0)^2} = 1/2$ , что даёт  $\beta(v-v_0)^2 = \ln 2$ , откуда  $\Delta\nu = 2|v-v_0| = 2v_0(2kT \cdot \ln 2/mc^2)^{1/2}$ , т.е. доплеровская ширина прямо пропорциональна  $\sqrt{T}$ . При комнатной температуре доплеровская ширина значительно превосходит естественную ( $\sim$  в 100 раз [74]), однако на крыльях линии (при больших  $v-v_0$ ) интенсивность будет определяться естественным уширением. Для более лёгких атомов значение ширины больше, чем для тяжёлых, так как это неоднородное уширение. Доплеровское уширение является основным в достаточно разрежённых газах, когда число столкновений мало. Также оно характерно для молекул, у которых имеется вклад не только от поступательного, но и от вращательного движения.

Ранее рассмотрены случаи без учёта воздействия внешних факторов, но причинами уширения спектральных линий могут быть и различные силовые поля. Например, в постоянных электрических полях, создаваемых окружающими атомами, спектральные линии претерпевают расщепление по эффекту Штарка.

Описание спектров поглощения твёрдых тел оказывается ещё более сложным в сравнении с газами, поскольку спектральные полосы превышают доплеровское уширение уже в сотни и даже тысячи раз [76]. Ударное (однородное) уширение в твёрдых телах определяется взаимодействием атомов с фононами решётки. В жидкостях и растворах основной вклад в однородное уширение вносит броуновское вращение [63]. В твёрдых телах неоднородное уширение обусловлено уже не эффектом Доплера, а локальными неоднородностями электрических полей в объёме кристалла. Неоднородность определяется тем, что отдельные центры

находятся в различных местах кристаллической структуры и нарушают её. Вследствие дефектов кристаллической решётки локальное электрическое поле кристалла изменяется от точки к точке случайным образом [77]. Таким образом, по эффекту Штарка возникнут локальные сдвиги энергетических уровней отдельных центров, а вместе с ними и частот переходов. Соответственно, неоднородное уширение возникает за счёт наложения полос поглощения молекул, находящихся в неодинаковых условиях окружения, т.е. за счёт флуктуаций частот колебаний молекулы. В твёрдых телах уширение спектральных полос и даже их расщепление возможно также и вследствие влияния магнитных полей (эффект Зеемана).

Следует отметить, что гауссову и лоренцеву формы полос практически невозможно связать с экспериментально наблюдаемым контуром спектра, поскольку одновременно воздействует несколько механизмов уширения. В общем случае контур спектральной полосы, учитывающий совместный вклад однородного и неоднородного уширений, называется профилем Фойгта [75]. Он представляет собой свёртку лоренцевой ( $L$ ) и гауссовой ( $G$ ) функций

$$\varphi(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_L(\nu - x)\varphi_G(x)dx. \quad (2.4)$$

Сравнительное изображение трёх профильных функций, соответствующих различным механизмам уширения, представлено на рис. 2.3. Видно, что на крыльях лоренцевого контура спад мощности происходит значительно медленнее, чем в случае функции Гаусса, поэтому в профиле Фойгта центр и ширина линии в основном определяются неоднородным уширением, а распределение на крыльях линии – однородным.

Можно заключить, что налагающиеся полосы поглощения в ИК спектрах твёрдых тел следует разделять на отдельные составляющие (деконволюция) с использованием сложных математических функций, включающих в себя базовые –  $L$  и  $G$ . Зачастую для описания пиков поглощения используют аппроксимирующие аналитические функции: Псевдо-Фойгт (линейная комбинация функций  $L$  и  $G$ ) и Пирсон VII (эмпирическая обобщённая функция).

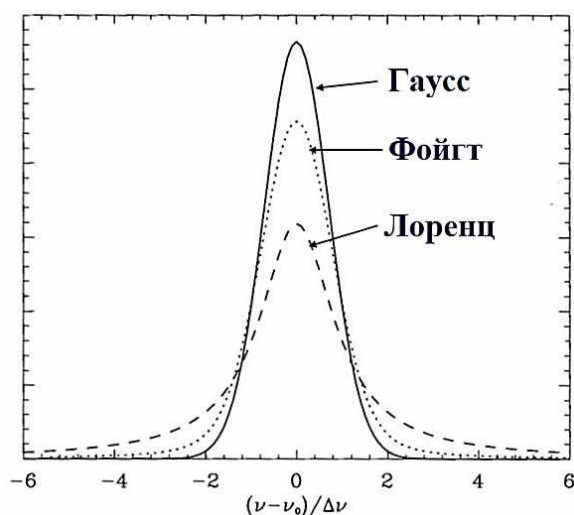


Рис. 2.3. Профильные функции Гаусса, Лоренца и Фойгта.

В дальнейшем для разложения спектров мы будем пользоваться именно функцией Пирсон VII ( $P$ ) для достоверного анализа экспериментальных кривых, поскольку зачастую  $P$  обеспечивает лучшее качество фитирования. Выражение для  $P$  представлено ниже

$$P = \frac{a_0}{\left[1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_1}\right)^2 \left(2^{\frac{1}{\nu_2}} - 1\right)\right]^{\nu_2}}, \quad (2.5)$$

где  $a_0$  – амплитуда пика (высота), пр. е.;  $\nu_0$  – положение максимума,  $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu_1 = (\Delta\nu)/2$  – полуширина (hwhm),  $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu_2$  – параметр формы. За счёт параметра формы использование этой функции позволяет плавно переходить от лоренцева к гауссову контуру и находить наилучшее приближение для конкретной полосы.

## 2.2 Спектрометры с преобразованием Фурье

Появление спектрометров с преобразованием Фурье по праву считается расцветом ИК спектроскопии, фундамент для которого был заложен ещё в 1807 г. Жаном-Батистом Фурье. В своей работе, посвящённой теории распространения тепла в твёрдом теле, он показал, что любую периодическую функцию можно разложить в тригонометрический ряд, и при этом будет существовать переход из временного пространства в частотное. Таким образом, параметры электромагнитной волны стало возможным измерять в зависимости от частоты.

Ближе к середине XIX в. стали появляться измерительные приборы на основе интерференции. Принцип действия интерферометров заключается в том, что два

одинаковых когерентных пучка света, проходя разные оптические пути, производят интерференционную картину, по которой может быть определена приобретённая разность фаз. Таким образом, в 1845 г. был создан интерферометр Физо, в котором интерференция происходит между двумя отражающими поверхностями. Затем в 1881 г. был разработан более усовершенствованный интерферометр Майкельсона, являющийся и сегодня базовым конструкционным узлом всех современных ИК-Фурье спектрометров. В 1907 г. Альберт А. Майкельсон получил Нобелевскую премию в области физики за созданные им прецизионные оптические приборы и выполненные с их помощью спектрометрические работы.

Дальнейшее развитие ИК спектроскопии связано с 1910 г., когда Г. Рубенс и Р. Вуд выполнили обратное преобразование Фурье интерферограммы, благодаря чему им удалось получить первые спектры в дальней ИК области. Последующие активные исследования утвердили ИК-Фурье спектроскопию в качестве нового спектрального метода исследования.

Для увеличения скорости операций, проводимых со спектральными данными, в 1960-х гг. был разработан алгоритм Кули-Тьюки для быстрого преобразования Фурье. Это способствовало появлению коммерческих ИК-Фурье спектрометров в 1968 г. для средней и ближней областей, которые получили широкое распространение. Прежде всего, пользователей привлекла высокая скорость регистрации ИК спектров. Кроме того, удалось достичь на порядок более низких пределов обнаружения. Открылись новые области применения, не доступные до сих пор для традиционных систем. Таким образом, начиная с 1970 гг., происходил переход от дисперсионных приборов к более современным, быстрым и точным Фурье спектрометрам высокого разрешения.

Принципиальная схема ИК-Фурье спектрометра (рис. 2.4) представляет собой интерферометр Майкельсона, в котором после прохождения светоделителя, образуется два одинаковых когерентных пучка, каждый из которых падает на своё зеркало и отражается от него. Перемещение подвижного зеркала позволяет изменять разность хода лучей. Затем пучки вновь встречаются на светоделителе и

интерferируют. Степень ослабления или усиления интенсивности для различных длин волн в интерferограмме зависит от разности хода лучей.

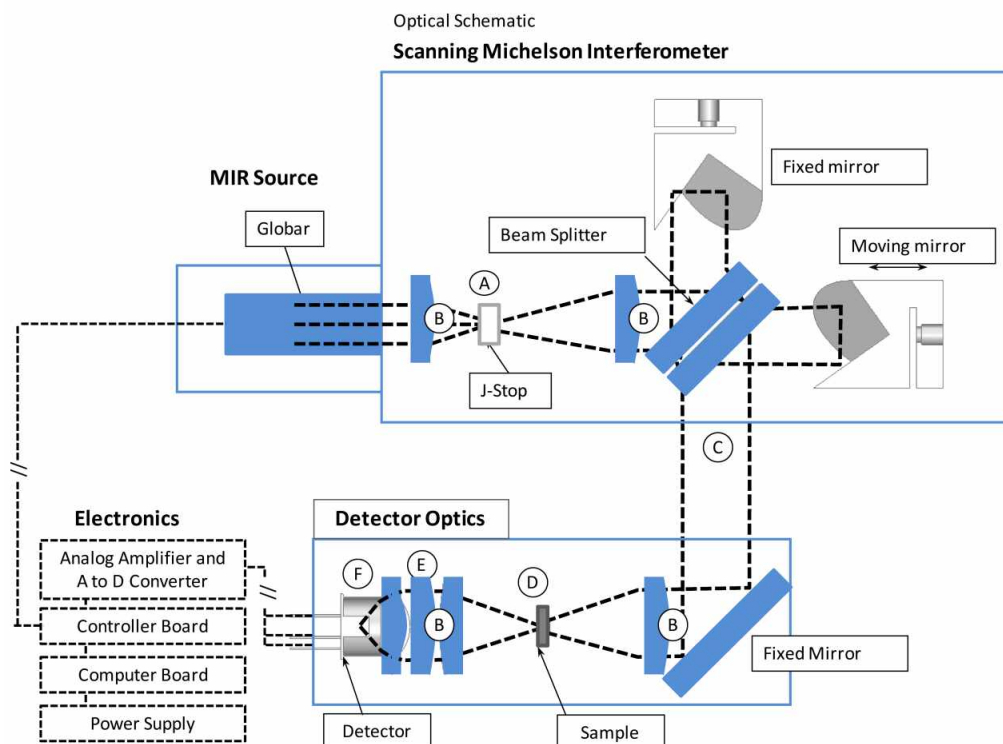


Рис. 2.4. Оптическая конфигурация ИК-Фурье спектрометра [65]. Система на основе интерферометра. А = диафрагма Жакино (апертура), В = коллимирующая оптика, С = оптическая система, D = ячейка для образца, E = фокусирующая оптика, F = ИК детектор.

Подвижное зеркало линейно перемещается на мельчайшие расстояния, создавая постоянно меняющуюся интерференционную картину в виде серии синусоидальных волн. Следует отметить, что, если через интерферометр проходит монохроматическое излучение, соответствующий сигнал имеет вид синусоиды с определённой частотой. Поскольку в спектроскопии применяется полихроматическое инфракрасное излучение, совокупность накладывающихся синусоид разных частот образует сложную картину, принятую называть интерferограмма [78]. При помощи компьютерных вычислений преобразований Фурье интерferограмма быстро превращается в ИК спектр поглощения.

Следует выделить наиболее существенные достоинства Фурье спектрометров. Прежде всего, за счёт одновременной регистрации поглощения на

всех длинах волн достигается высокое отношение сигнал/шум за короткое время сканирования спектра (доли секунд-секунды). Кроме того, работа во всём спектральном диапазоне проходит без смены диспергирующих элементов. Режим накопления спектров (особенно важный в случае слабых сигналов) позволяет повысить чувствительность анализа и получить разрешение до  $0.001 \text{ см}^{-1}$ .

Развитие цифровых технологий позволило найти новые применения ИК-Фурье спектроскопии [79]. Открылась возможность создавать библиотеки спектров и информационные базы по структурам различных веществ, проводить обработку спектральных данных, в том числе при необходимости производить разложение сложных экспериментальных спектров на отдельные полосы поглощения с достаточно высокой точностью.

В настоящее время с помощью ИК-Фурье спектроскопии успешно решаются прикладные задачи химического анализа во многих отраслях промышленности, в медицине и даже астрономии. С исследовательской точки зрения, высокая разрешающая способность помогает приблизиться к интерпретации сложных спектров органических соединений, в том числе полимеров. Кроме того, использование интерферометров в дальней ИК области привело к возможности не только изучения колебаний кристаллических решёток, но и динамических процессов, связанных с ней, благодаря ступенчатому сканированию во времени.

### **2.3 Молекулярные колебания**

Инфракрасная спектроскопия (ИКС) является одним из наиболее распространённых методов, позволяющих идентифицировать вещество и его структуру на основании колебательных спектров молекул. Количество полос в ИК спектре и их частоты определяются несколькими основными факторами: числом атомов, образующих молекулу, массами их атомных ядер, геометрией молекулы и симметрией равновесной ядерной конфигурации, а также эффектами внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия.

Полное колебательное движение молекулы можно представить в виде комбинации нормальных колебаний, т.е. независимых повторяющихся движений

молекулы (собственных гармонических колебаний). Колебательные движения молекул определяются их внутренними, или колебательными, степенями свободы. Полное число степеней свободы определяется минимальным количеством независимых переменных, необходимых для описания системы, и равно  $3n$ , где  $n$  – число частиц в системе. В общее число степеней свободы молекулы входят три поступательные степени и две или три вращательные степени в зависимости от строения молекулы, поэтому число колебательных степеней свободы и соответствующих им нормальных колебаний равно  $(3n - 5)$  – для линейных молекул и  $(3n - 6)$  – для нелинейных (пространственных) молекул, где  $n$  – число атомов в молекуле [80].

Необходимо подчеркнуть важность установления симметрии нормальных колебаний, которая определяется свойствами симметрии равновесной ядерной конфигурации молекулы, поскольку именно симметрия нормальных колебаний определяет их активность (правила отбора) в ИК спектрах и спектрах комбинационного (рамановского) рассеяния (КР) [71,72]. Таким образом, в зависимости от симметрии молекулы в спектрах может наблюдаться только часть нормальных колебаний. К поглощению ИК излучения приводят только те колебания, при которых происходит изменение дипольного момента молекулы, поэтому исследовать ИК спектры, например, молекул  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , а также солей без ковалентных связей и металлов не получится. С высокой интенсивностью в ИК спектрах проявляются колебания полярных связей. При этом интенсивность полос в ИК спектре пропорциональна квадрату изменения дипольного момента.

Напротив, в КР спектре активны только те колебания, при которых происходят изменения электрической поляризуемости молекулы. В связи с этим выполняется правило альтернативного запрета в случае центросимметричных молекул: в ИК спектре активны колебания, антисимметричные относительно центра симметрии, а в КР спектре – колебания, симметричные относительно центра симметрии. Таким образом, ИК и КР спектроскопии являются взаимодополняющими методами исследования.

Следует также обратить внимание на понятие характеристических или групповых частот. В характеристических колебаниях основную роль играют определённые группы близко расположенных атомов, остальные вносят незначительный вклад. Поскольку характеристические колебания сохраняют в значительной степени свои частоты в различных соединениях, они позволяют идентифицировать определённые химические связи, функциональные группы или вещество в целом, а также его структуру.

В ИК спектрах интересующих нас n-алканов характеристические полосы обусловлены наличием углерод-водородных связей. Молекулярные колебания по форме разделяются на два типа: валентные колебания (stretching), характеризующиеся изменением длин связей между атомами, и деформационные колебания, связанные с изменением валентных углов связей. Можно подчеркнуть, что для возбуждения валентных колебаний требуются сравнительно большие энергии. Валентные колебания, в свою очередь, делятся на симметричные (symmetrical) и асимметричные (asymmetrical) в зависимости от сохранения или нарушения симметрии равновесной конфигурации ядер, а деформационные – на маятниковые (rocking), ножничные (scissoring, bending), веерные (wagging) и крутильные (twisting). Характер каждого из перечисленных колебаний демонстрирует рис. 2.5 на примере  $\text{CH}_2$  группы [81], основной структурной единицы n-алканов.

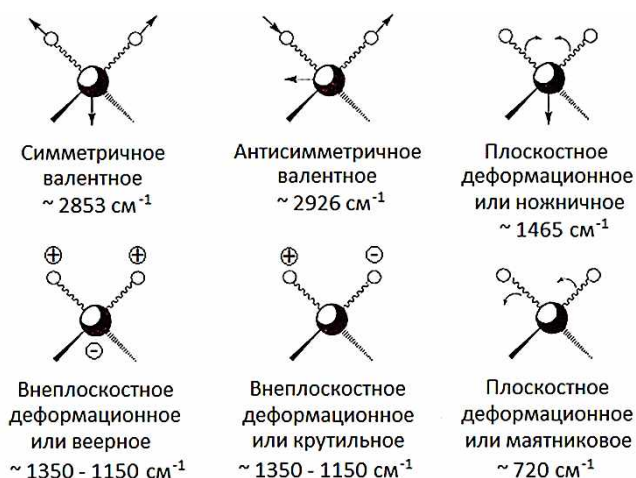


Рис. 2.5. Виды колебаний группы  $\text{CH}_2$  [81].

Для более сложных молекул, в которых одна из колеблющихся частей гораздо массивнее другой, деформационные колебания чаще описывают как плоскостные (in-plane) и внеплоскостные (out-of-plane). Колебания, которые заключаются в одновременном изменении нескольких длин связей или валентных углов, называются скелетными.

Кроме того, при обсуждении спектров длинноцепочечных n-алканов необходимо рассматривать два типа колебаний в зависимости от того, какими именно движениями они обусловлены: локальных участков цепи или же цепи как целого [82]. К первому типу колебаний относятся движения, локализованные в определённых частях цепи и охватывающие небольшое количество химических связей. Примерами локализованных мод в n-алканах могут служить колебания дефектных гош-связей (см. раздел 2.4) или колебания концевых метильных  $\text{CH}_3$  групп. Соответственно, второму типу колебаний принадлежат нелокализованные моды, которые охватывают большое число атомов в молекуле или даже всю цепь, например, колебания регулярных транс-последовательностей из  $\text{CH}_2$  групп в длинноцепочечных n-алканах. Такие внутримолекулярные взаимосвязанные колебания приводят к последовательностям (прогрессиям) полос поглощения в ИК спектре. Число, частоты и интенсивности полос в прогрессии зависят как от длины цепи, так и от её конформации. Поскольку прогрессии полос характерны для молекул, имеющих высокую степень конформационного порядка, то они будут наблюдаться в спектрах всех гомологов n-алканов с несколько отличными частотами. Вследствие зависимости от длины цепи гомолога эти полосы принято называть полосами переменной частоты. Полосы же постоянной частоты связаны с определёнными локальными конформационными структурами и не зависят от остальной части молекулы, поэтому они одинаковы для всех гомологов.

Один из наиболее простых методов расчёта нелокализованных колебаний длинноцепочечных молекул основан на модели линейной цепи связанных осцилляторов, где каждый осциллятор представляет собой электрический диполь [83,84]. Модель связанных осцилляторов не позволяет получать частоты поглощения с высокой точностью в противоположность расчётам, базирующимся

на геометрических моделях и силовых постоянных валентных и деформационных колебаний. Тем не менее, модель осцилляторов может быть применена ко многим цепным молекулам и широко используется для определения структуры цепи, в частности, длинноцепочечных  $n$ -алканов.

При математическом анализе колебаний конечной цепи связанных осцилляторов применяют модели параллельных или антипараллельных диполей в зависимости от типа изучаемых колебаний. Например, при веерных и маятниковых колебаниях  $\text{CH}_2$  групп в нормальных углеводородах изменения всех дипольных моментов параллельны, в то время как при ножничных и симметричных валентных колебаниях  $\text{CH}_2$  групп смежные осцилляторы колеблются в противоположных направлениях. Кроме того, для конечных цепей не применимы граничные условия Борна-Кармана, и рассматриваются случаи со свободными или фиксированными концами. Однако при рассмотрении нормальных углеводородов более реалистичной оказывается модель с фиксированными концами.

Простая модель связанных осцилляторов для цепи из  $N$  параллельных/антипараллельных диполей с фиксированными концами позволяет найти  $N$  возможных дискретных частот нормальных колебаний [83]:

$$\tilde{\nu}_k^2 = \tilde{\nu}_0^2 + 2\tilde{\nu}^{*2} \left( 1 \pm \cos \frac{k\pi}{N+1} \right), \quad k = 1, \dots, N, \quad (2.6)$$

где  $\tilde{\nu}_0$  – частота невозмущённого осциллятора,  $\tilde{\nu}^*$  – параметр взаимодействия, имеющий размерность частоты,  $\tilde{\nu}_k$  – частота осцилляторов  $k$ -ой колебательной моды,  $N$  – число мономерных единиц в цепи или число связанных диполей. Набор частот со знаком « $-$ » соответствует колебаниям цепи параллельных диполей, со знаком « $+$ » – цепи антипараллельных диполей. Набор колебательных мод для случая восьми параллельных диполей с фиксированными концами представлен на рис. 2.6.

Таким образом, если бы связь между осцилляторами отсутствовала, в ИК спектре наблюдалась бы только одна полоса поглощения вблизи частоты свободного несвязанного осциллятора  $\tilde{\nu}_0$ , однако взаимодействие колебаний

приводит к расщеплению полосы поглощения на  $N$  компонент при условии, что все эти компоненты активны в ИК спектре.

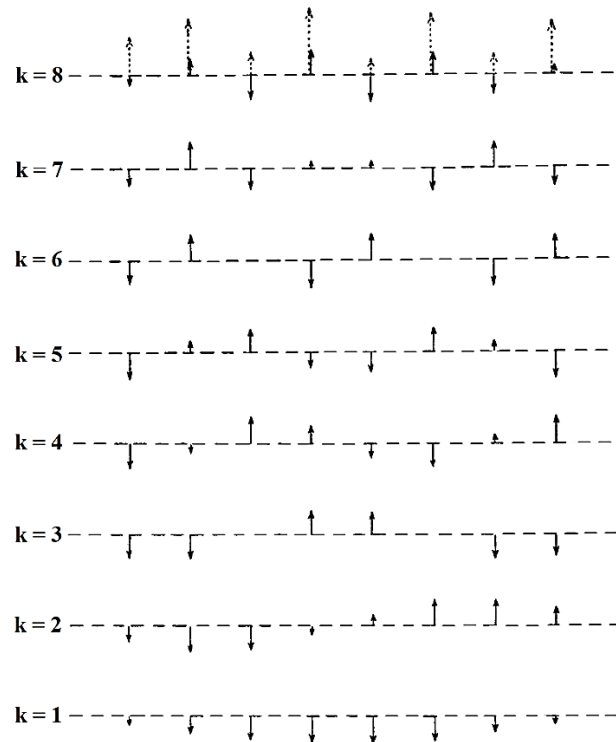


Рис. 2.6. Набор колебательных мод для случая восьми параллельных диполей с фиксированными концами [83]. Сплошные стрелки представляют изменение дипольного момента каждого отдельного осциллятора в цепи. Истинные дипольные моменты всех осцилляторов показаны только для  $k = 8$ .

Для цепи параллельных диполей получаем, что при  $k = 0$  колебание происходит на частоте  $\tilde{\nu}_0$ , а при  $k = N + 1$  – на частоте, равной  $\sqrt{\tilde{\nu}_0^2 + 4\tilde{\nu}^{*2}}$ . Таким образом, все величины  $\tilde{\nu}_k^2$  (при  $k = 1, \dots, N$ ) лежат в интервале, который имеет ширину  $4\tilde{\nu}^{*2}$  (аналогично и для колебаний антипараллельных диполей). Таким образом, самая низкочастотная полоса серии сдвинута в сторону частоты  $\tilde{\nu}_0$  и приближается к ней асимптотически при возрастании длины цепи до бесконечности.

Возникновение набора колебательных мод обусловлено различием величины фазового сдвига колебаний соседних осцилляторов в модах. Сдвиг фазы между двумя соседними осцилляторами  $\varphi$  может быть представлен в следующем виде [85]:

$$\varphi = \frac{k\pi}{N+1}, k = 1, \dots, N, \quad (2.7)$$

где  $k$  – номер колебательной моды,  $N$  – число мод, равное числу осцилляторов в цепи.

Необходимо вновь отметить, что не все колебания взаимодействующих осцилляторов могут быть активны в ИК спектре. Например, для системы из двух взаимодействующих параллельных диполей, имеющей два нормальных колебания (в фазе и в противофазе), в ИК спектре оказывается активным только колебание диполей в фазе, так как в этом случае меняется общий дипольный момент системы. При колебании диполей в противофазе изменения дипольных моментов осцилляторов гасят друг друга, поэтому колебание ИК-неактивно. Аналогично можно рассматривать колебания цепочки диполей. В случае бесконечной цепи активным в ИК спектре оказывается только одно нормальное колебание (бесконечное число слабых полос невозможно различить), тогда как для цепей конечной длины многие из полос серии могут быть активны [83]. В большинстве случаев число ИК-активных колебаний или наблюдаемых полос в прогрессиях определяется как  $N/2$  или  $(N+1)/2$  в зависимости от чётности величины  $N$ .

Кроме того, важно подчеркнуть, что и в случае параллельных, и в случае антипараллельных диполей самая низкочастотная полоса в спектре значительно интенсивнее других полос серии, поскольку интенсивность полос очень быстро спадает при приближении к высокочастотной границе интервала прогрессии [83].

Поскольку  $n$ -алканы имеют плоскую транс-конформацию (симметрия молекул оказывает значительное влияние), то ИК и КР активность различных колебательных мод зависит от характера их движения при разности фаз  $\varphi = 0$  и  $\varphi = \pi$  [86]. Для наглядности на рис. 2.7 представлены валентные колебания C – H связей в  $\text{CH}_2$  группах [87], которые в зависимости от разности фаз становятся активными в ИК ( $\varphi = \pi$ ) или КР ( $\varphi = 0$ ) спектрах. Таким образом, колебания цепи описываются в терминах разности фаз  $\varphi$  между соседними  $\text{CH}_2$  группами, значение которой меняется от 0 до  $\pi$ .

$n$ -алканы являются короткоцепочечными аналогами полиэтилена (в первом приближении полиэтилен можно рассматривать как бесконечную цепь из

повторяющихся  $\text{CH}_2$  групп). Дисперсионные кривые (зависимости частот колебаний от разности фаз  $\varphi$  между соседними  $\text{CH}_2$  группами) для кристаллического полиэтилена с орторомбической элементарной ячейкой, вычисленные в работе [88], представлены на рис. 2.8. При этом известно [89], что каждая нормальная мода изолированной полиэтиленовой цепи расщепляется на две моды, принадлежащие разным видам симметрии кристалла (орторомбическая элементарная ячейка содержит две молекулы). Таким образом, для кристалла полиэтилена существует девять дисперсионных ветвей (см. подписи на рис. 2.8), каждая из которых имеет две подветви, возникающие из-за межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решётке. Данные на рис. 2.8 по симметрии колебаний в кристалле уточнены на основании работы [90]. Для этого полимера спектрально активны только колебательные моды с разностью фаз  $\varphi = 0$  или  $\varphi = \pi$  [91].

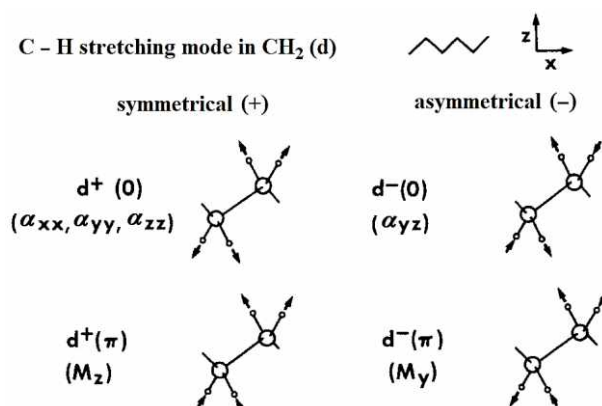


Рис. 2.7. Моды симметричных (+) и асимметричных (-) валентных колебаний С – Н связей в  $\text{CH}_2$  группах, а также соответствующие изменения дипольного момента ( $M$ ) или поляризуемости ( $\alpha$ ) в зависимости от сдвига фаз между соседними  $\text{CH}_2$  группами [87].

Разумно предположить, что колебательные моды длинноцепочечных  $n$ -алканов могут быть достоверно аппроксимированы соответствующими модами бесконечной полиметиленовой цепи (рис. 2.8). Следовательно, расчёт нормальных частот бесконечной цепи будет полезен для выяснения зависимости частот наблюдаемых в  $n$ -алканах прогрессий полос от разности фаз, поскольку все метиленовые моды  $n$ -алканов укладываются на дисперсионные кривые

полиэтилена при использовании соответствующего фазового сдвига. Таким образом, моды колебаний n-алкана соответствуют дискретному набору частот на дисперсионных кривых бесконечной цепи полиэтилена, и чем длиннее молекула гомолога, тем плотнее этот набор частот.

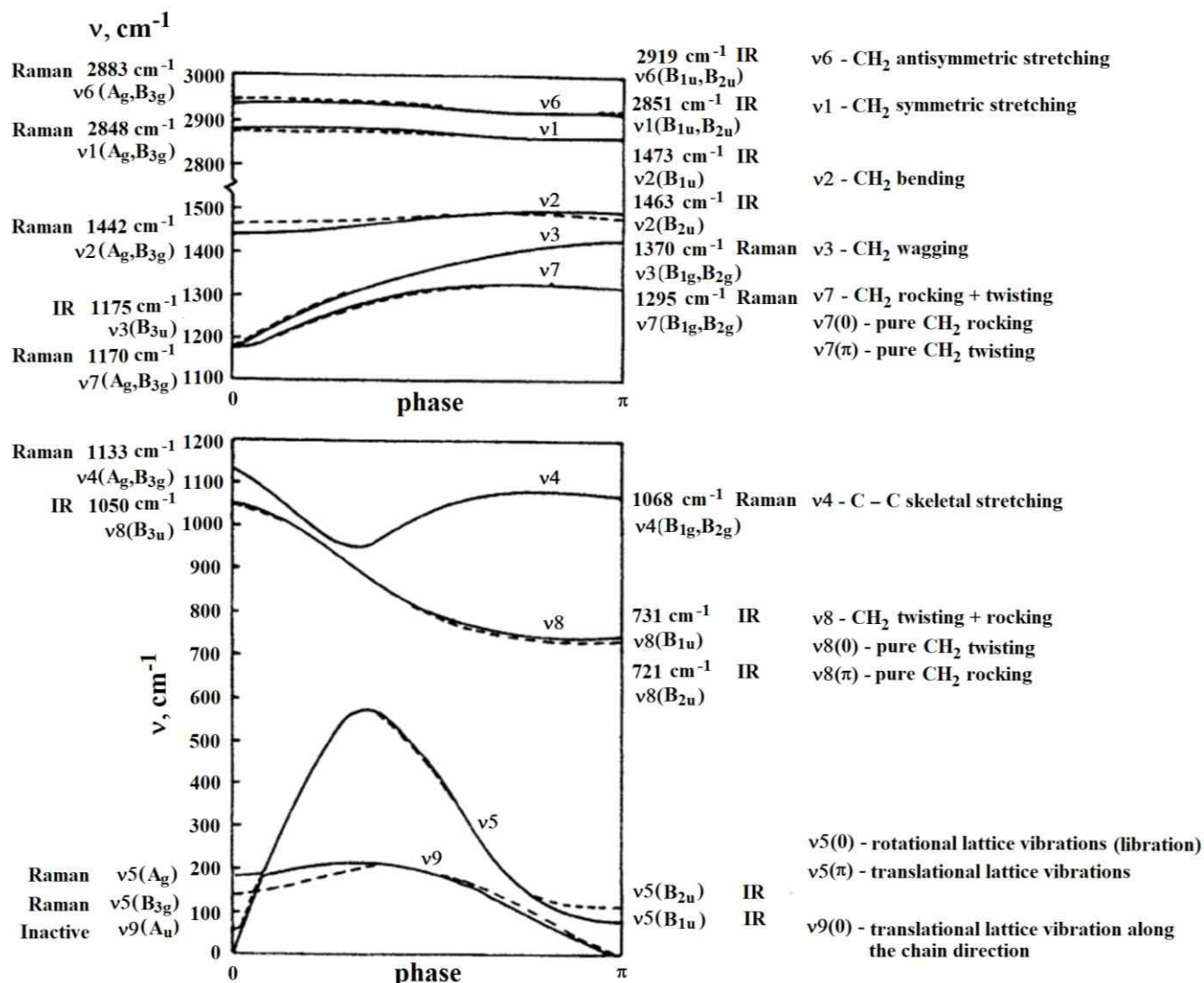


Рис. 2.8. Дисперсионные кривые для кристаллического полиэтилена с орторомбической элементарной ячейкой [88].

Дисперсионные кривые (рис. 2.8) показывают, что некоторые колебания, такие как валентные колебания С – Н связей и ножничные колебания СН<sub>2</sub> групп, не имеют существенной зависимости частот от разности фаз. Это может свидетельствовать о слабой связи колебаний соседних осцилляторов (остальные моды можно считать сильно связанными). Узость частотного диапазона таких колебаний не позволяет наблюдать прогрессии их полос в спектрах n-алканов.

Кроме того, например, область ножничных колебаний  $\text{CH}_2$  групп перекрывается интенсивной полосой ножничных колебаний концевых метильных  $\text{CH}_3$  групп [91]. Тем не менее, в работе [92] есть свидетельства существования очень слабых полос прогрессии ножничных колебаний.

Необходимо подчеркнуть, что валентное колебание  $\text{C} - \text{C}$  транс-связи приводит к очень слабому изменению дипольного момента вследствие наличия локальной центральной симметрии связи. Фактически, эти колебания не должны быть активны в ИК спектре. Из рис. 2.8 также следует, что скелетные колебания ИК-неактивны для бесконечной цепи (поскольку не вызывают изменения дипольного момента), но они могут проявлять активность в цепях конечной длины. Считается [93], что наблюдаемые интенсивности полос скелетных колебаний  $n$ -алканов в выпрямленной транс-конформации почти полностью обусловлены вкладом маятниковых колебаний концевых метильных  $\text{CH}_3$  групп.

Можно также отметить, что полосы в прогрессии крутильных колебаний  $\text{CH}_2$  групп будут очень слабыми в ИК спектрах  $n$ -алканов, поскольку при вращении отдельной метиленовой группы не происходит изменения дипольного момента (он возникает из-за связи осцилляторов).

Характерный ИК спектр  $n$ -алкана, демонстрирующий прогрессии полос скелетных колебаний  $\text{C} - \text{C}$  связей и колебаний метиленовых  $\text{CH}_2$  групп, а также полосы поглощения колебаний концевой метильной  $\text{CH}_3$  группы, представлен на рис. 2.9 [16].

Конечная длина олигомера придаёт ему особое свойство по сравнению с полимером, поскольку симметрия самой молекулы может запрещать некоторым модам быть активными как в ИК, так и в КР спектре. При увеличении длины цепи олигомера его спектр приближается к спектру полимера. Полиэтилен в своей кристаллической форме имеет точечную группу симметрии  $D_{2h}$ , тогда как симметрию молекул чётных  $n$ -алканов можно обозначить как  $C_{2h}$ , а нечётных –  $C_{2v}$ , что обусловлено различием в расположении концевых метильных  $\text{CH}_3$  групп относительно оси транс-зигзага. Таким образом, правила отбора для ИК и КР активности полос в прогрессиях для  $n$ -алканов разной чётности можно выразить

через  $k$  [91,92], при этом все полосы, которым присвоено нечётное или чётное  $k$ , принадлежат к одному и тому же типу симметрии. Соотношение между  $k$  и типом симметрии приведено в табл. 2.1.

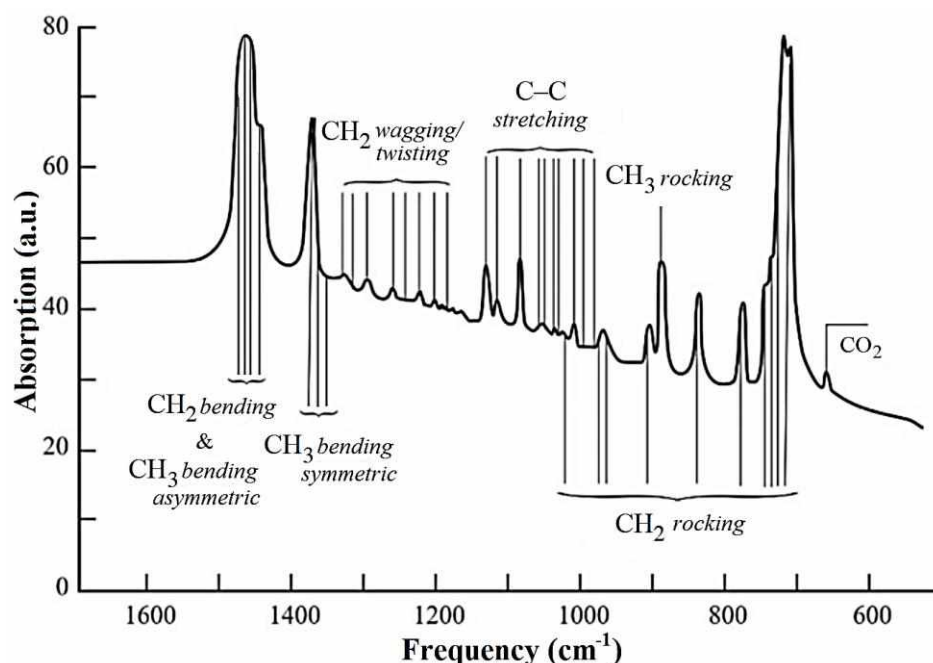


Рис. 2.9. Пример ИК спектра н-нонадекана  $C_{19}H_{40}$  [16].

Таблица 2.1. Связь между сдвигом фаз  $\varphi$  и типом симметрии колебаний для н-алканов разной чётности  $C_nH_{2n+2}$ , где  $n$  – число атомов углерода [91,92].

Мода	$\varphi$	чёт. $n$ ( $C_{2h}$ )		нечёт. $n$ ( $C_{2v}$ )	
		чёт. $k$	нечёт. $k$	чёт. $k$	нечёт. $k$
C – C валентные	$\frac{k\pi}{n}, k = 1, \dots, n-1$	$B_u$ (ИК)	$A_g$ (КР)	$B_1$ (ИК, КР)	$A_1$ (ИК, КР)
C – C – C деформационные	$\frac{k\pi}{n-1}, k = 1, \dots, n-2$	$B_u$ (ИК)	$A_g$ (КР)	$B_1$ (ИК, КР)	$A_1$ (ИК, КР)
CH <sub>2</sub> ножничные	$\frac{k\pi}{n-1}, k = 1, \dots, n-2$	$B_u$ (ИК)	$A_g$ (КР)	$B_1$ (ИК, КР)	$A_1$ (ИК, КР)
CH <sub>2</sub> веерные	$\frac{k\pi}{n-1}, k = 1, \dots, n-2$	$A_g$ (КР)	$B_u$ (ИК)	$A_1$ (ИК, КР)	$B_1$ (ИК, КР)
CH <sub>2</sub> маятниковые	$\frac{k\pi}{n-1}, k = 1, \dots, n-2$	$B_g$ (КР)	$A_u$ (ИК)	$A_2$ (КР)	$B_2$ (ИК, КР)
CH <sub>2</sub> крутильные	$\frac{k\pi}{n-1}, k = 1, \dots, n-2$	$A_u$ (ИК)	$B_g$ (КР)	$B_2$ (ИК, КР)	$A_2$ (КР)

Необходимо подробнее обсудить упомянутое выше расщепление мод, вызванное межмолекулярным взаимодействием. Такое расщепление, свойственное в большей степени для деформационных маятниковых и ножничных колебаний CH<sub>2</sub> групп, называют фактор-групповым. Дублет возникает в результате синфазных и противофазных колебаний двух неэквивалентно расположенных

молекул в элементарной ячейке (суб-ячейке) [54,83,94]. Степень расщепления таких полос в спектрах зависит от межмолекулярного взаимодействия [95]. Таким образом, появление дублетов полос деформационных колебаний в ИК спектрах свидетельствует об образовании суб-ячеек орторомбической симметрии [95], включающих две молекулы на ячейку. Более общее рассмотрение этого вопроса было представлено Давыдовым А. С. [96], поэтому появление мультиплетов в спектрах молекулярных кристаллов носит название Давыдовского расщепления. Оно обусловлено резонансным взаимодействием молекулярных состояний в одной ячейке, при котором происходит переход возбуждения от одной молекулы к другой. Таким образом, каждый мультиплет соответствует элементарному возбуждению молекулы, т.е. экситонному поглощению. Можно заключить, что наблюдаемый эффект расщепления связан с образованием молекулярных экситонов в ячейках, содержащих идентичные молекулы, ориентированные под углом  $\sim 90^\circ$  друг к другу, при этом число соответствующих полос в спектре (расщепление мод на две или более составляющих) равно числу молекул в ячейке.

## **2.4 Конформационные дефекты**

Молекулы высокомолекулярных соединений (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся фрагментов (мономеров), которые соединены друг с другом ковалентными связями в линейные последовательности или разветвления. Макромолекулы способны к изменению формы и линейных размеров в результате теплового движения, а именно, за счёт ограниченного вращения звеньев вокруг одиночных валентных связей. Такие повороты вокруг химических связей в цепи приводят к образованию различных пространственных структур макромолекул, т.е. различных конформаций, при неизменной конфигурации макромолекул [97,98]. При этом конфигурацией называется пространственное расположение атомов, которое не нарушается в результате внутреннего вращения вокруг связей и изменить которое можно только при условии разрыва химических связей. Таким образом, в случае полимеров под

конфигурацией следует понимать химическое строение цепи, определяемое условиями полимеризации [97].

Необходимо отметить, что внутреннее вращение ограничено, и, как правило, возможно лишь несколько способов взаимного расположения звеньев в цепи макромолекулы. Эти положения называются поворотными изомерами, или конформерами, и их число определяется конфигурационной энтропией. Обычно в цепи встречаются транс- и гаус-конформеры, отвечающие соответственно прямолинейным участкам цепи и её изгибам (см. далее). Вероятность появления тех или иных поворотных изомеров в цепи определяет её локальную структуру (локальные конформации) [99].

Для макромолекул выделяют несколько типов глобальных конформаций, т.е. конформаций макромолекул как целого [99]. Предельно неупорядоченной является конформация статистического клубка, когда цепь располагается в пространстве случайным образом вследствие низких энергетических барьеров вращения вокруг одиночных валентных связей. Конформация клубка реализуется большим числом различных поворотов звеньев и является термодинамически (энтропийно) выгодной. Такая рыхлая клубковая конформация является типичной, например, для аморфного высокоэластичного или стеклообразного состояния полимера. Помимо неупорядоченной конформации статистического клубка могут также существовать и упорядоченные (спиральные, складчатые и др.) конформации, которые обычно стабилизированы силами внутри- и межмолекулярного взаимодействия (например, водородными связями). Спиральная конформация характерна, как правило, для белков, нуклеиновых кислот и молекул ДНК. Складчатая конформация реализуется в линейных полимерах (например, полиэтилене) с ламеллярной надмолекулярной структурой. При этом каждая молекула имеет возможность многократно складываться, выпрямленные участки которой образуют кристаллические сердцевинки ламелей, тогда как складки формируют поверхности ламелей. Макромолекулы с очень сильным внутримолекулярным взаимодействием, такие как политетрафторэтилен, имеют конформацию глобулы (очень плотное, компактное пространственное расположение цепи, близкое к шару). Для

некоторых полимеров характерны также конформации стержня (струны) или конформации «коленчатого вала».

Фрагмент макромолекулы, скелет которой построен из атомов углерода, соединённых простыми одинарными связями, представлен на рис. 2.10 (a). Значения длин связей и валентных углов заключены в узких пределах, обусловленных различными видами молекулярных колебаний. В связи с этим возможные конформации макромолекулы определяются углами поворота вокруг связей  $\varphi$  (углами внутреннего вращения). При этом внутреннее вращение фрагмента макромолекулы ограничено энергетическими барьерами, изображёнными на рис. 2.10 (b). Например, при вращении вокруг C – C связи существует энергетический барьер  $\sim 3$  ккал/моль ( $\sim 5 kT$ ) [98]. Таким образом, зависимость внутренней энергии  $E$  поворотных изомеров от угла вращения  $\varphi$  содержит несколько минимумов, соответствующих наиболее вероятным положениям одной связи относительно другой, или стабильным конформациям (соответственно, максимумы соответствуют нестабильным конформациям). Можно отметить, что разница энергии  $\Delta\varepsilon$  между минимумами определяет термодинамическую (статическую) гибкость макромолекулы, т.е. вероятность реализации тех или иных конформаций, а сами величины энергетических барьеров  $\Delta E$  определяют кинетическую (динамическую) гибкость макромолекулы, т.е. скорость перехода из одной конформации в другую.

Величина энергетического барьера зависит от размера фрагмента макромолекулы. Высокие барьеры, т.е. малая гибкость молекул, приводят к тому, что внутреннее вращение сводится к относительно слабым крутильным колебаниям мономерных звеньев друг относительно друга, чему соответствует модель упругого стержня (случай n-алканов). Малые длины цепей ограничивают число возможных конформаций.

Таким образом, заторможенное внутреннее вращение приводит к поворотной изомерии, когда устойчивым конформациям соответствуют разные по глубине минимумы потенциальной энергии, т.е. возникают различные по форме

поворотные изомеры (конформеры). Чем глубже потенциальный минимум, тем изомер более устойчив.

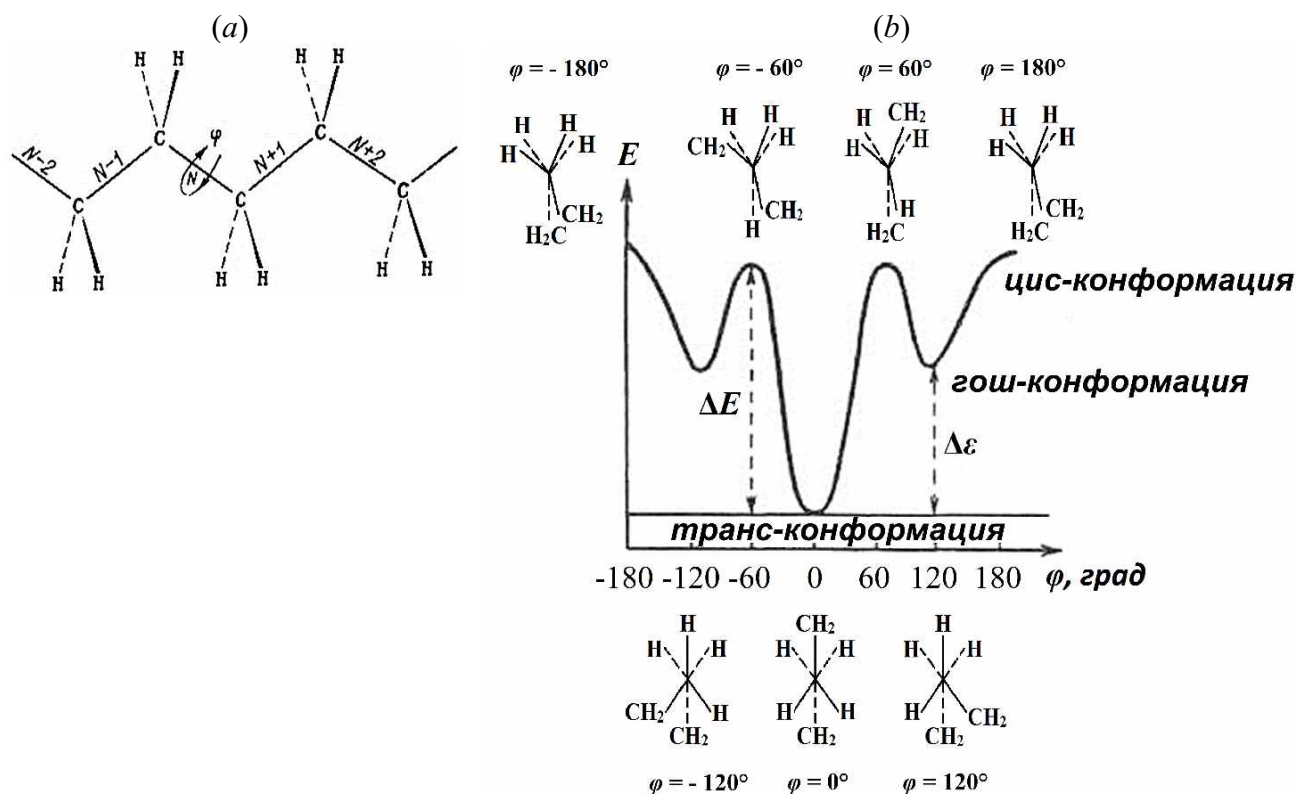


Рис. 2.10. Участок цепи полиэтилена [98] (a). Зависимость внутренней энергии  $E$  поворотных изомеров от угла вращения  $\varphi$  [97] (b). Конформации полиэтилена, соответствующие экстремумам на зависимости, представлены в проекции вдоль  $C - C$  связи (в проекции Ньюмена [100]).

Важно отметить, что для углеродных цепей, образованных одинарными связями и представляющими транс-зигзаг, разрешены только три последовательности связей (рис. 2.10 (b)). Регулярное транс-положение связи (как на рис. 2.10 (a)) соответствует наиболее устойчивому транс-конформеру ( $t$ ) (это заторможенная конформация). Менее глубоким минимумам потенциальной энергии соответствуют гош-конформации ( $g$ ) (или скошенные конформации) (рис. 2.10 (b)), которые соответствуют углу вращения вокруг  $C - C$  связи  $\varphi = \pm 120^\circ$ . Эти различные гош-положения связи обычно обозначаются по Тадокоро [101] как  $g^+$  и  $g^-$  или  $g$  и  $g^*$  (аналогично  $G$  и  $\bar{G}$ ) (далее будем использовать второй вариант). Три перечисленные конформации называются скрещенными, а запрещённые конформации ( $\varphi = \pm 60^\circ, \pm 180^\circ$ ) – затенёнными (заслонёнными) или цис-

конформациями [97] (рис. 2.10 (b)). Цис-конформации молекулы являются энергетически невыгодными вследствие максимальных стерических препятствий, которые возникают в заслонённой конформации из-за сближения водородных атомов, приводящего к сильному взаимному отталкиванию электронных облаков [11].

Комбинации из перечисленных разрешённых последовательностей связей в полиэтиленовой цепи могут образовать структуры, представленные на рис. 2.11 [102]. Простейшей конформацией является плоская зигзагообразная (полностью транс-) структура, которую демонстрирует полиэтилен в кристаллическом состоянии. В свою очередь, цепочка полностью гош-структур приводит к образованию лево- или правозакрученных спиралей, как в полиоксиметиле. Необходимо отметить, что полимеры обычно имеют несколько различных конформаций в твёрдом состоянии в зависимости от их термической предыстории. Как следует из рис. 2.11, появление тех или иных гош-конформеров в цепи приводит к уменьшению плотности структуры по сравнению с плотной упаковкой плоских молекул в транс-конформации.

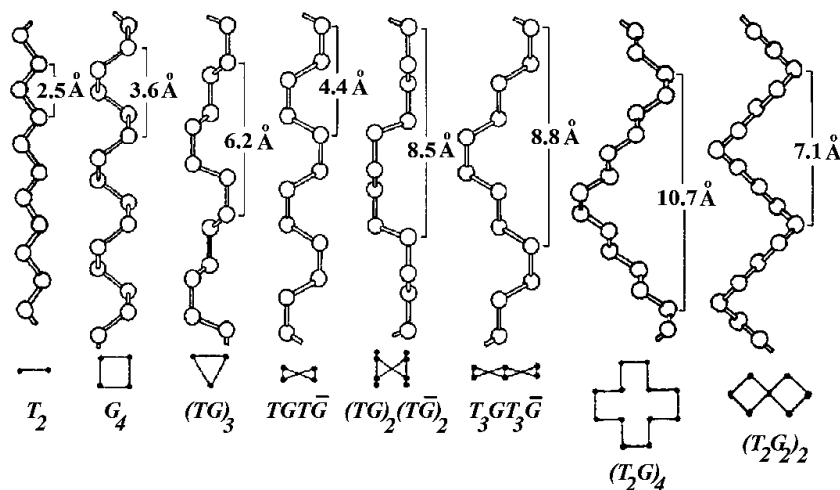


Рис. 2.11. Несколько возможных конформаций полимерной цепи [102]. Мономерные звенья изображены в виде кружков. Для каждой конформации также представлены проекции вдоль цепи.

Все n-алканы в твёрдом состоянии находятся в плоской зигзагообразной транс-конформации ( $ttt\dots$ ), соответствующей минимуму потенциальной энергии [103]. Эта конформация оказывается одной из устойчивых и в жидком состоянии

для *n*-алканов с длинами цепей до 16 атомов углерода [104]. Более длинные молекулы *n*-алканов в расплаве разделяются на отдельные участки, поворачивающиеся независимо друг от друга. Таким образом, молекулы *n*-алканов в жидком состоянии существуют в виде различных поворотных изомеров. Тем не менее, при нагревании даже в твёрдой фазе цепи *n*-алканов могут содержать некоторое количество дефектов в виде ступенек или изгибов, что позволяет множеству молекул оставаться в значительной мере параллельными в их вытянутых транс-конформациях с минимальной энергией для выполнения требований плотной упаковки молекул.

Разность энергий между транс- и гош-конформерами для *n*-алканов в жидком состоянии принимается равной  $E_g \approx 500$  кал/моль [105], что сравнимо с тепловой энергией ( $\sim kT$  при  $T \sim 300$  К). Отсюда следует, что гош-конформации постоянно и случайным образом возникают и исчезают в цепи, взаимно превращаясь друг в друга за времена  $\sim 10^{-10}$  с [105]. Однако, в кристаллах из-за плотной упаковки молекул дефекты локализованы (стабилизированы окружением), что увеличивает их время жизни в определённом состоянии.

Одним из наиболее низкоэнергетических конформационных дефектов в *n*-алканах является конформер, содержащий одну гош связь и локализованный на концах цепей, так называемый концевой гош-дефект (end-gauche defect) [82]. В этой конформации предпоследняя связь цепи находится в положении гош (*g* или *g\**), тогда как остальные связи – в положении транс (*t*). Этот конформер можно обозначить как  $gt_{n-4}$  (рис. 2.12 (a)), где *n* относится к общему числу атомов углерода в цепи. При этом связи, соединяющие  $\text{CH}_2$  группы с концевыми метильными  $\text{CH}_3$  группами, здесь не учитываются, поскольку они сами могут считаться в некотором смысле дефектными по сравнению с регулярным транс-зигзагом.

Необходимо отметить, что в действительности локализованные дефекты различаются по «степени локализации», т.е. по мере удаления этого дефекта от других гош-связей. Мера локализации принято обозначать целым числом *m* [82]. Тогда конформацию концевого гош-дефекта следует обозначать как  $gt_m$ , где под *m* подразумевается число соседних транс-связей. Для концевого гош-дефекта в

длинноцепочечных *n*-алканах *m* варьируется от 1 до 8 в зависимости от колебания, т.е. при *m* = 8 колебание сильно локализовано вследствие наличия протяженного участка как минимум из 8 транс-связей.

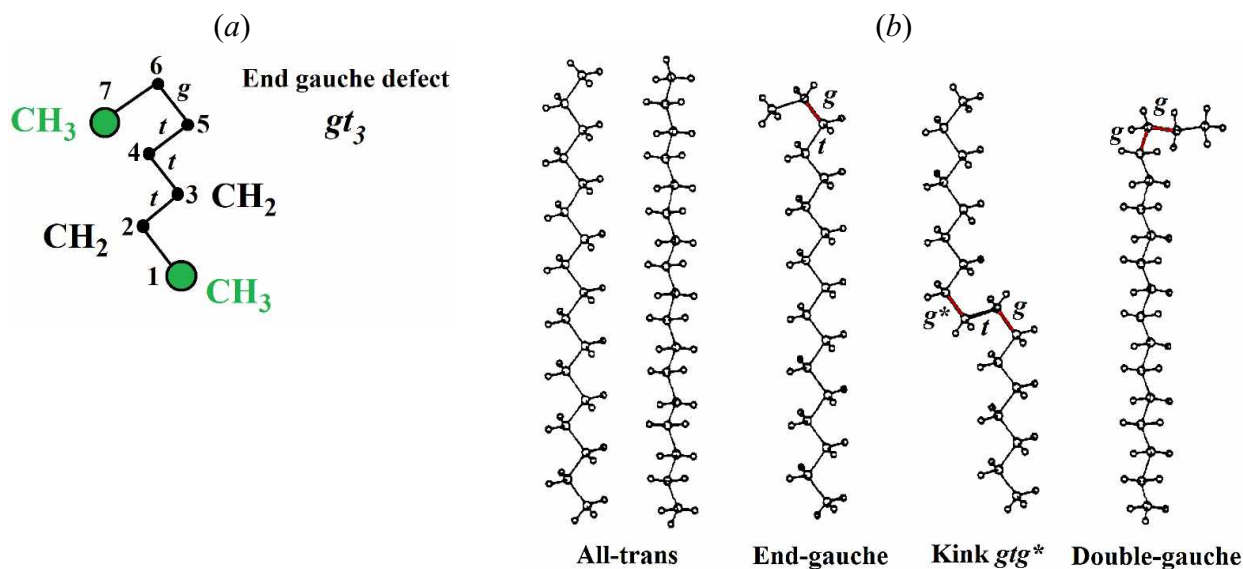


Рис. 2.12. Концевой гош-дефект в цепи гептана ( $C_7H_{16}$ ) (a). Структуры транс-конформации длинноцепочечного *n*-алкана и наиболее характерных конформационных дефектов [82] (b).

Кроме того, в *n*-алканах при нагревании в твёрдой фазе могут возникать и дефекты, содержащие две гош-связи, например, кинки (kinks) [82]. Эти дефекты представляют собой следующую последовательность связей:  $gtg$  или  $gtg^*$ . Последовательность  $gtg^*$  предполагает, что транс-связь соединяет два параллельных, но смещённых транс-сегмента цепи (рис. 2.12 (b)), тогда как пространственное смещение при дефекте  $gtg$  приводит к изменению направления транс-сегмента относительно исходного. На основании соображений плотной упаковки можно предполагать, что присутствие последовательности  $gtg$  в твёрдом состоянии менее вероятно по сравнению с  $gtg^*$ , поскольку, несмотря на равные энергии образования, дефект  $gtg^*$ , сохраняющий структуру молекулы в целом плоской за исключением самого кинк-дефекта, может быть гораздо легче включен в кристаллическую структуру.

Подчеркнём, что если кинк  $gtg^*$ , представляя собой ступеньку, сохраняет направление цепи, то одиночный гош-дефект соответствует изгибу цепи, поэтому

в твёрдом состоянии такие дефекты возможны лишь на концах цепей. Аналогично можно утверждать и для двойных гош-дефектов  $gg$  (double-gauche defects) (рис. 2.12 (b)). Дефект  $gg$  вызывает изгиб транс-молекулы примерно на  $90^\circ$ , что сильно нарушило бы кристаллическую решётку, если бы этот дефект не был бы концевым. Естественно, в твёрдом состоянии таких дефектов оказывается очень мало [82].

Кроме того, характерно, что если данная связь находится в гош-конформации, то маловероятно, что её непосредственные соседи будут находиться в гош-состоянии противоположного знака. Энергия такой пары оценивается  $E_{gg^*} \approx 3$  ккал/моль, в то время как энергия двух одинаковых гош-дефектов равна  $E_{gg} = 2E_g \approx 1$  ккал/моль. Таким образом, потенциал внутреннего вращения данной связи является зависимым от состояний её соседей [105].

Как видно на рис. 2.12 (b), любые конформационные дефекты в твёрдом состоянии приводят к уменьшению длины цепи  $n$ -алкана в продольном направлении и, как следствие, нарушают не только латеральную упаковку цепей, но и структуру поверхностей ламелей.

Отметим, что в процессе плавления  $n$ -алканов появляется большое количество различных видов конформационных дефектов, что соответствует переходу в неупорядоченное состояние с увеличенной возможностью вращения как сегментов, так и молекул в целом.

Как отмечалось в предыдущем разделе 2.3, колебательные моды чувствительны к различиям во внутренних валентных углах между связями, поэтому методы колебательной спектроскопии оказываются полезными при выявлении конформационных изменений. Кроме того, поскольку частоты колебаний зависят от молекулярной структуры, а молекулярные колебания происходят на частотах ( $\sim 10^{12} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ), значительно превышающих время жизни конформеров ( $\sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ), то конформеры можно различать друг от друга спектроскопическими методами. Таким образом, каждой локальной конформационной структуре соответствует определённая полоса поглощения (полоса постоянной частоты) в ИК спектре. В табл. 2.2 представлены частоты поглощения, соответствующие рассмотренным выше конформационным

дефектам, характерным именно для твёрдых фаз *n*-алканов. Выделены диапазоны частот поглощения конформеров, наблюдаемые для различных гомологов *n*-алканов [82,93,106–108].

Таблица 2.2. Экспериментальные частоты поглощения конформационных дефектов, характерных для твёрдых фаз *n*-алканов [82,93,106–108].

Тип дефекта	Частота, см <sup>-1</sup>	<i>m</i>
Концевой гош-дефект <i>gt<sub>m</sub></i>	873 – 878	>5
	955 – 960	>8
	1078 – 1079	>1
	1341 – 1345	≥1
Кинк <i>t<sub>m</sub>(gtg*)t<sub>m</sub></i> или <i>t<sub>m</sub>(gtg)t<sub>m</sub></i>	1305 – 1313	≥0
	1365 – 1369	≥0
Двойной гош-дефект <i>gg</i>	1352 – 1354	≥0

Интенсивность полос поглощения конформеров в значительной степени возрастает в высокотемпературных фазах *n*-алканов, что обусловлено увеличением концентрации дефектов под воздействием температуры. При этом большинство полос в спектре будет связано именно с дефектами на концах молекул. Однако, сложность определения конформационного беспорядка экспоненциально возрастает с увеличением концентрации гош-связей. Например, для жидкого при комнатной температуре *n*-алкана считается, что примерно треть С – С связей находится в гош-конформации [4]. Эти связи случайным образом распределяются вдоль цепи жидкого *n*-алкана, что значительно увеличивает вращательную способность молекул. Таким образом, наблюдаемый спектр жидкости представляет собой суперпозицию полос огромного числа различных конформеров.

## 2.5 Выводы к Главе 2

Во второй главе рассмотрены физические основы спектроскопических методов исследования веществ с уделением особого внимания методу ИКС. Представлена краткая история зарождения метода, а также его развития, обусловленного появлением быстрых и точных Фурье спектрометров. Наибольшее значение для всей нашей последующей работы имеет проведённый анализ средней ИК области спектра, содержащий частоты фундаментальных колебаний молекул.

Кроме того, детально описана физическая природа экспериментально наблюдаемого контура спектральной полосы ИК поглощения для веществ в различных агрегатных состояниях. Критическую важность имеет определение аппроксимирующей функции, используемой для выделения индивидуальных полос поглощения в спектрах, поскольку детальный анализ температурного изменения параметров ИК полос лежит в основе настоящей работы.

Большое внимание уделено рассмотрению типов молекулярных колебаний, в частности характерных для наиболее интересующих нас *n*-алканов. Подчёркнута значимость классификации мод колебаний длинноцепочечных углеводородов на локализованные и нелокализованные моды, которые, в свою очередь, приводят к появлению прогрессий полос в спектрах. Рассмотрена модель связанных осцилляторов, позволяющая проводить анализ наблюдаемых в спектрах прогрессий полос с целью определения структуры молекул. Также проведено качественное сравнение колебательных ИК и КР 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. Необходимо подчеркнуть, что расщепление полос на дублеты должно наблюдаться в спектрах нечётных гомологов *n*-алканов с 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 переходе в высокотемпературную

гексагональную фазу. 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 можно заключить, что ИКС является эффективным методом изучения полиморфных превращений в *n*-алканах, поскольку ИК спектр поглощения существенно зависит от типа симметрии кристаллических суб-ячеек. 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.

Установлено также, что методы колебательной спектроскопии позволяют получить информацию и о конформационных изменениях, вызванных поворотами вокруг одиночных валентных связей в алифатических углеводородах. Выявлены три возможные конформации одинарных связей в углеродных цепях. На их основе охарактеризованы типы конформационных дефектов, характерные именно для твёрдых фаз *n*-алканов. Подчеркнём, что каждой локальной конформационной структуре в колебательном спектре должна соответствовать определённая полоса постоянной частоты.

Анализ литературных данных показал, что интенсивность полос ИК поглощения конформеров должна возрастать 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.

Совокупность выше приведённых данных свидетельствует о правомерности выбора метода ИКС для решения поставленных в работе задач.

## ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В Н-АЛКАНАХ

### 3.1 Объекты исследования

Основное внимание в работе посвящено исследованию при нагревании кинетики полиморфных превращений длинноцепочечных *n*-алканов разной чётности, имеющих, соответственно, различную симметрию молекул.

Для исследования выбраны ближайшие гомологи *n*-алканов: трикозан *n*-C<sub>23</sub>H<sub>48</sub> (C23) (цис-симметрия молекул) и тетракозан *n*-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> (C24) (транс-симметрия молекул). Исследовались образцы монодисперсных (с чистотой 99%) C23 и C24 фирмы Sigma-Aldrich в виде пластинчатых хлопьевидных продуктов синтеза.

Для *n*-алканов исследуемых длин цепей характерны низкотемпературные кристаллические модификации, определяемые для нечётных *n*-алканов орторомбическими основными ячейками и суб-ячейками (*Pbcm*), а для чётных *n*-алканов триклинными основными и суб-ячейками (*P1̄*) [19].

Основным критерием для выбора именно гомологов C23 и C24 для исследования являлось то, что твердофазный o-d переход из упорядоченной кристаллической фазы в ротационную фазу при нагревании наблюдается значительно выше комнатной температуры  $T_{\text{room}}$  ( $T_{\text{o-d}}(\text{C23}) = 40.2^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{o-d}}(\text{C24}) = 47.9^\circ\text{C}$  [31]), что не требует дополнительного охлаждения образцов перед началом проведения ИК-спектроскопических исследований. Более того, для гомологов других длин цепей (в частности, для более коротких чётных *n*-алканов) твердофазный переход происходит вблизи температуры плавления и поэтому не выделяется отдельным переходом на ДСК термограммах [18]. Можно ожидать, что для гомологов C23 и C24 при нагревании удастся выделить дополнительные твердофазные переходы (помимо o-d перехода), предшествующие плавлению ( $T_{\text{m}}(\text{C23}) = 47.4^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{m}}(\text{C24}) = 50.3^\circ\text{C}$  [109]). Значительный интерес представляют также исследования структурных трансформаций молекул *n*-алканов при различных фазовых переходах.

### 3.2 Предварительные исследования методом ДСК

Для определения температурных интервалов, в которых происходят полиморфные превращения в гомологах C23 и C24, были проведены предварительные исследования методом ДСК. Термический анализ проводился на калориметре ДСК-500 в атмосфере азота в циклах нагревание-охлаждение со скоростью  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Масса образцов составляла  $m(\text{C23}) = 1.2$  мг и  $m(\text{C24}) = 1.0$  мг. Хлопьевидные образцы помещались в калориметрическую кювету и накрывались крышкой без дополнительного прессования для предотвращения возможных структурных изменений.

Полученные термограммы гомологов представлены на рис. 3.1. Необходимо отметить, что на рис. 3.1 температуры сильных тепловых эффектов (o-d переходов и плавления/кристаллизации) обозначены по началу пиков фазовых переходов, в то время как температуры слабых тепловых эффектов (вероятно, обусловленных d-d переходами между ротационными R фазами) отмечены по максимумам пиков. Резкие провалы после сильных тепловых эффектов на ДСК термограммах (рис. 3.1) связаны с особенностями работы данного калориметра, поэтому не принимаются во внимание. Подчеркнём, что, несмотря на значительные шумы на термограммах, нет никаких сомнений в наличии переходов между R фазами в температурной области между o-d переходом и плавлением/кристаллизацией, поскольку явно наблюдается значительное отклонение экспериментальной кривой от базовой линии, что соответствует проявлению эндотермических/экзотермических тепловых эффектов.

Необходимо отметить, что на рис. 3.1 можно отчётливо наблюдать наличие температурного гистерезиса для o-d переходов в обоих гомологах, что свойственно размытым фазовым переходам первого рода, развивающимся по гетерогенному механизму. Кроме того, и для переходов плавление/кристаллизация можно выделить слабый гистерезис, однако обусловленный уже методическими причинами [18].

В разделе 1.2 обращалось внимание на то, что наиболее полная последовательность твёрдых фаз длинноцепочечных n-алканов наблюдается

именно в процессе их охлаждения из состояния расплава до полностью упорядоченного закристаллизованного состояния. Как видно из рис. 3.1, в этом случае наблюдаются более интенсивные тепловые эффекты по сравнению с нагреванием, а также более широкий температурный интервал, соответствующий ротационному состоянию. Кроме того, можно отметить возможные причины отсутствия в литературе данных об образовании тех или иных *R* фаз для чётных гомологов в процессе их нагревания. Характерно, что *o-d* переход достаточно сильно приближается по температуре к началу плавления образца, что существенно сужает температурный интервал развития ротационных состояний и, соответственно, затрудняет обнаружение дополнительных промежуточных фаз.

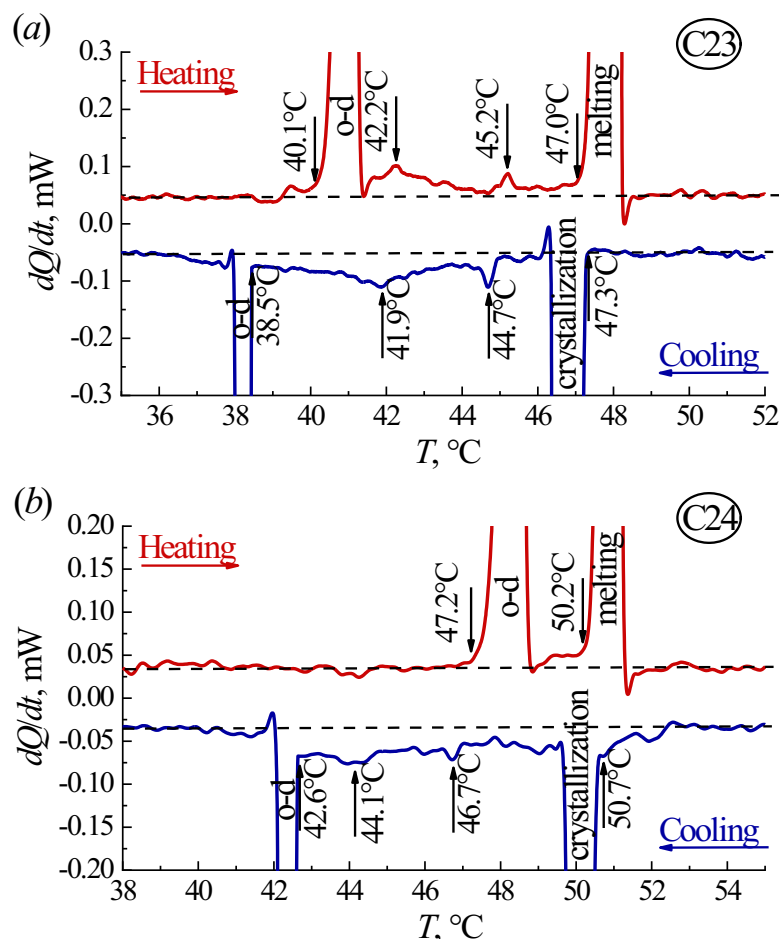


Рис. 3.1. ДСК термограммы трикозана C23 (a) и тетракозана C24 (b), полученные в циклах нагревание-охлаждение со скоростью  $0.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

На основании полученных данных можно заключить, что проведение ИК-спектроскопических исследований при варьировании температуры необходимо наиболее прецизионно проводить для C23 в интервале  $\Delta T = 40 - 48^\circ\text{C}$  и для C24 в

интервале  $\Delta T = 47 - 51^\circ\text{C}$ . Однако стоит подчеркнуть, что запись спектров поглощения в работе осуществлялась в режиме *in-situ*, т.е. не одновременно с ростом температуры (как в режиме *operando*), а при постоянной температуре после её ступенчатого изменения (см. далее).

### 3.3 Проведение ИК-спектроскопического эксперимента

Для спектроскопических исследований образцы готовились следующим образом: полученные при синтезе хлопья монодисперсных *n*-алканов наносились на пластины NaCl ИК спектрометра, затем осуществлялось их плавление и последующее медленное охлаждение для получения наиболее равновесной кристаллической структуры. Толщина итоговой плёнки составляла единицы микрон. Запись спектров поглощения проводилась в области  $400 - 5000\text{ см}^{-1}$  на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS-88 с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$ . Число сканов составляло 50. Для устранения возможного искажения спектров проводилось вычитание спектров атмосферной влаги и  $\text{CO}_2$  с помощью встроенного ПО фирмы Bruker.

Запись спектров поглощения проводилась в температурном интервале от  $T_{\text{room}}$  до  $T_m$  плавления образцов при ступенчатом повышении температуры на  $\Delta T = 2 - 3^\circ\text{C}$ . Регулировка температуры осуществлялась с помощью нагревающего термостата Huber CC-308B, обеспечивающего постоянство температуры в пределах  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ . В области температур, соответствующих развитию твердофазных переходов, измерения проводились более детально с шагом  $\Delta T = 0.1 - 0.3^\circ\text{C}$ . Кроме того, образцы на каждом этапе выдерживались при выбранной температуре в течение 10 мин для достижения равновесного состояния. В случае, когда фиксировались значительные спектральные изменения, при одной температуре в течение 10 мин записывалось несколько (от 3 до 10) спектров с целью изучения динамики изменений во времени. Измерение температуры осуществлялось с точностью  $\Delta T = \pm 0.05^\circ\text{C}$  с помощью дифференциальной термопары хромель-копель, один конец которой помещался в непосредственной близости от образца, а другой – в жидкий азот для стабилизации разницы температур и повышения чувствительности.

Для каждого из *n*-алканов было получено более 30 спектров поглощения при разных температурах, анализ которых проводился в программе Fityk 1.3.1 [110] с использованием функции Пирсон VII для разложения спектров на отдельные полосы с целью определения истинных параметров (частот и интенсивностей) полос поглощения различных колебательных мод.

ИК спектры гомологов C23 и C24 при температурах ниже и выше твердофазного o-d перехода представлены на рис. 3.2. На ИК спектрах отчётливо видны наиболее сильные характеристические полосы поглощения, соответствующие различным фундаментальным колебательным модам CH<sub>2</sub> 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.

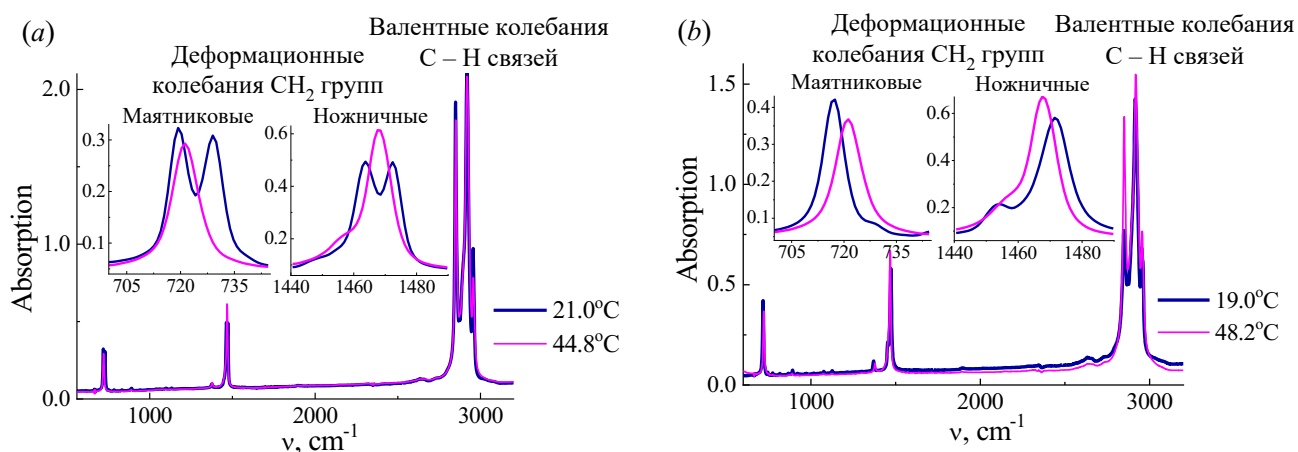


Рис. 3.2. ИК спектры поглощения трикозана C23 (a) и тетракозана C24 (b) при температурах ниже и выше твердофазного o-d перехода. Области деформационных (маятниковых и ножничных) колебаний CH<sub>2</sub> групп представлены на вставках в увеличенном масштабе.

Частоты характеристических (или групповых) колебаний определяются группами близко расположенных атомов и слабо зависят от остальной части макромолекулы, поэтому в ИК спектрах *n*-алканов наиболее сильные полосы поглощения соответствуют различным модам колебаний C – H связей в CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> группах. Сохранность характеристических колебаний в различных соединениях позволяет идентифицировать не только само вещество, но и его структуру. Таким

образом, возможно исследовать поведение частот характеристических колебаний при полиморфных превращениях, поскольку значения силовых постоянных колебаний должны зависеть от расстояния между соседними молекулами в различных кристаллических структурах. Следовательно, именно перестроение молекулярного окружения приводит к сдвигу частот, соответствующих полос поглощения, что видно на рис. 3.2.

Можно заключить, что ИК-Фурье спектроскопия обладает высокой чувствительностью к локальным структурным трансформациям молекул в кристаллах и изменению типа симметрии суб-ячеек n-алканов при нагревании, поскольку частоты и интенсивности полос поглощения колебаний различных функциональных групп существенно зависят от величины межмолекулярного взаимодействия, обусловленной типом кристаллической решётки. Более того, возможность выявления перестроений на молекулярном уровне позволяет изучать развитие твердофазных переходов в n-алканах в двух квазинеzáвисимых структурных составляющих – в кристаллических сердцевинах ламелей, содержащих  $\text{CH}_2$  транс-последовательности, и в межламеллярных прослойках, образованных ван-дер-ваальсовыми контактами концевых  $\text{CH}_3$  групп молекул в соседних ламелях. Изучение структурных трансформаций молекул в сердцевинах ламелей проведено на основании анализа температурных изменений деформационных колебаний метиленовых  $\text{CH}_2$  групп в транс-последовательностях (см. раздел 3.4). Изучение структурных перестроений в межламеллярных прослойках оказалось возможным благодаря обнаруженным изменениям валентных колебаний C – H связей в концевых группах (см. раздел 3.5).

#### **3.4 Анализ структурных трансформаций в сердцевинах ламелей на основе изменений деформационных колебаний $\text{CH}_2$ 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 при полиморфных

превращениях в н-алканах приведут к сдвигам полос поглощения и новым значениям частот характеристических колебаний  $\text{CH}_2$  групп в транс-последовательностях. Интерес представляют деформационные колебания  $\text{CH}_2$  групп: маятниковые ( $\tilde{\nu} \approx 720 \text{ см}^{-1}$ ) и ножничные ( $\tilde{\nu} \approx 1470 \text{ см}^{-1}$ ), значения частот которых значительно различаются в зависимости от типа симметрии суб-ячейки [95].

Далее рассмотрим подробнее серии ИК спектров гомологов C23 и C24 в областях характеристических деформационных колебаний, чтобы продемонстрировать существенные температурные изменения спектров в процессе нагревания.

Для гомолога C23 температурные серии ИК спектров представлены на рис. 3.3 (a) в области маятниковых колебаний и на рис. 3.3 (c) в области ножничных колебаний  $\text{CH}_2$  групп. 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 индивидуальных полос деформационных колебаний (рис. 3.3 (b), (d)).

В спектре C23 при  $T_{\text{room}}$  в области характеристических деформационных колебаний наблюдаются интенсивные дублеты полос поглощения маятниковых ( $\tilde{\nu} = 719.4/729.1 \text{ см}^{-1}$ ) и ножничных ( $\tilde{\nu} = 1463.6/1472.6 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний  $\text{CH}_2$  групп (рис. 3.3). Выявленные частоты дублетов полос поглощения подтверждают симметрию исходной низкотемпературной модификации трикозана, характеризующейся образованием орторомбической суб-ячейки в кристаллических сердцевинах ламелей [95,111]. Подчеркнём, что, как обсуждалось в разделе 2.3, в зависимости от числа молекул в суб-ячейке в этих областях ИК спектра наблюдается соответствующее им число полос, что является проявлением т.н. эффекта Давыдовского расщепления. В связи с чем расщепление полос поглощения на дублеты характерно для всех гомологов н-алканов с орторомбическими суб-ячейками, включающими две эффективные молекулы (рис. 1.6 (a)).

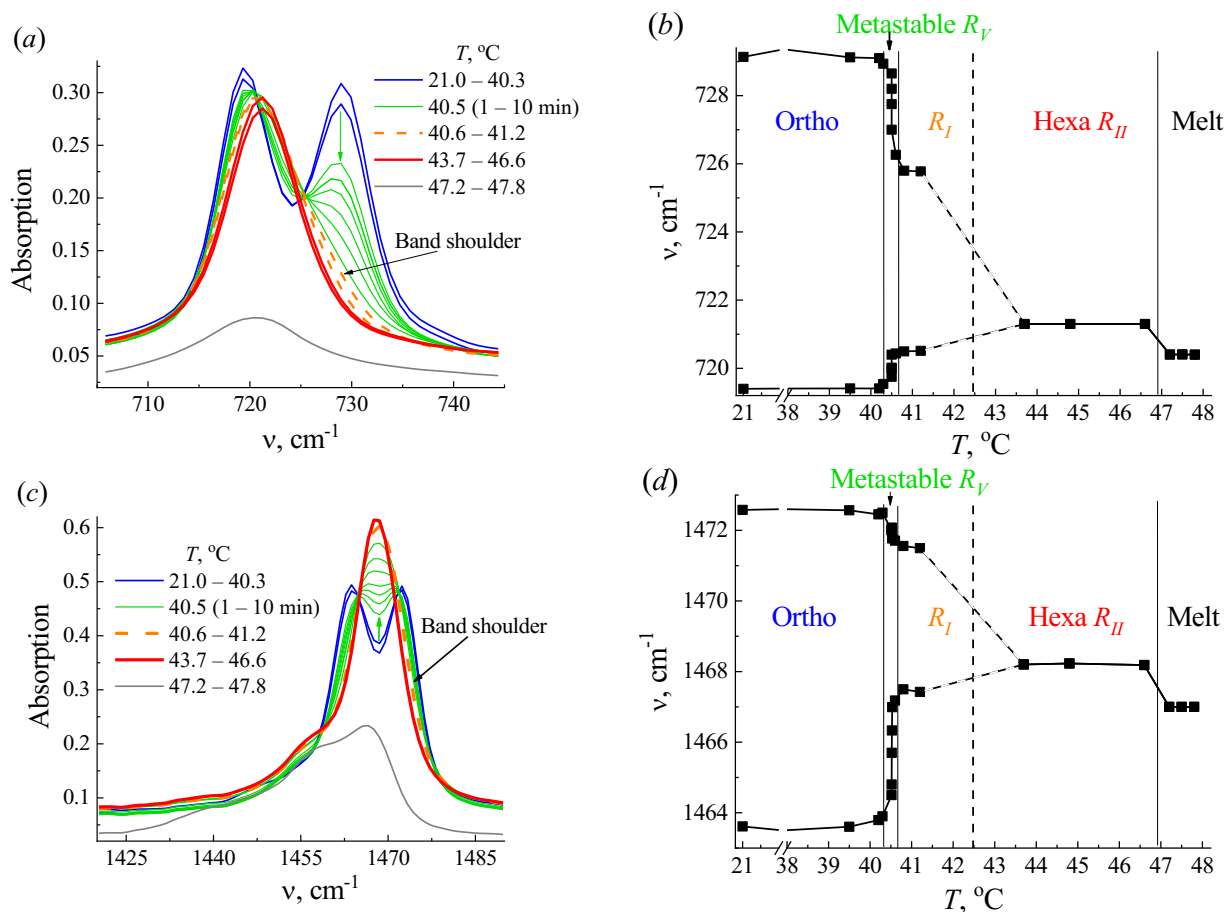


Рис. 3.3. Трансформация спектра трикозана С23 в области маятниковых (a), (b) и ножничных (c), (d) колебаний  $\text{CH}_2$  групп при повышении температуры. Зелёные стрелки (a), (c) указывают на резкие изменения ИК спектра. Погрешность в определении частот составляет не более  $\Delta\tilde{\nu} = \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ , что включает в себя размер точек на температурных зависимостях. [А6]

На основании анализа полос поглощения деформационных колебаний установлено, что дублеты полос, связанные с орторомбическими суб-ячейками С23, сохраняются в широком интервале температур  $\Delta T = 21.0 - 40.3^\circ\text{C}$  за исключением незначительного уменьшения их интенсивности (рис. 3.3). Можно предположить, что наблюдаемое уменьшение интенсивности полос обусловлено ослаблением межмолекулярного взаимодействия, которое вызвано тепловым расширением кристалла.

При дальнейшем нагревании образца в узком интервале  $\Delta T = 40.3 - 40.6^\circ\text{C}$  обнаружены существенные изменения полос деформационных колебаний (рис. 3.3). Выявлено, что исходные полосы в дублетах постепенно смещаются,

приближаясь друг к другу, так, что возникают одиночные полосы асимметричной формы  $\tilde{\nu} = 720.4$  и  $1467.2 \text{ см}^{-1}$  с выраженными изгибами при  $\tilde{\nu} = 726.3$  и  $1471.7 \text{ см}^{-1}$  (на них указывают чёрные стрелки на рис. 3.3 (a), (c)). При этом одна из компонент дублета (в обоих случаях высокочастотная составляющая) при сближении постепенно ослабевает. Однако, если основная полоса маятниковых колебаний несколько ослабевает в этом температурном диапазоне, что также может быть объяснено тепловым расширением, то новая основная полоса ножничных колебаний значительно усиливается в новом фазовом состоянии кристалла. Вероятно, этот эффект может быть связан с различием колебательных режимов (в случае маятниковых колебаний изменение дипольного момента осцилляторов считается параллельным, тогда как в случае ножничных – антипараллельным [83]).

Последующее повышение температуры в интервале  $\Delta T = 40.6 - 41.2^\circ\text{C}$  привело к продолжению ослабления высокочастотных «плечей» полос (рис. 3.3), они становятся почти не различимыми. При этом необходимо отметить, что частоты полос в рассматриваемом температурном диапазоне можно считать постоянными.

Далее, на протяжении температурного интервала  $\Delta T = 43.7 - 46.6^\circ\text{C}$  (рис. 3.3) сохраняются неизменными возникшие симметричные полосы  $\tilde{\nu} = 721.3$  и  $1468.2 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие суб-ячейкам уже гексагональной симметрии (рис. 1.6 (c)) [111,112]. Можно заключить, что в рассматриваемом температурном интервале трикозан находится в устойчивой ротационной фазе  $R_{II}$ . Интенсивность полос в этой мезофазе вновь несколько уменьшается за счёт теплового расширения. Однако отметим, что точную температуру перехода в фазу  $R_{II}$  (в интервале  $\Delta T = 41.2 - 43.7^\circ\text{C}$ ) нам не удалось зарегистрировать в виду очень слабого изменения спектров (предположительно, искомая температура близка к  $T \approx 43.7^\circ\text{C}$ ).

Наконец, переход C23 в жидкое состояние (расплав) зафиксирован при  $T = 47.2^\circ\text{C}$  по существенному уменьшению интенсивности полос деформационных колебаний и смещению их частот до значений  $\tilde{\nu} = 720.4$  и  $1467.0 \text{ см}^{-1}$ , характерных для жидких n-алканов [93,111]. Существенное уменьшение интенсивности ИК полос поглощения свойственно для перехода твёрдой фазы в жидкую, что связано

с изменением электрооптических межмолекулярных взаимодействий при переходе от упорядоченного состояния к «случайному» [107].

Для выявления специфики влияния симметрии молекул *n*-алканов (цис/транс) на кинетику температурных изменений деформационных колебаний аналогичные исследования проведены и для С24 (рис. 3.4).

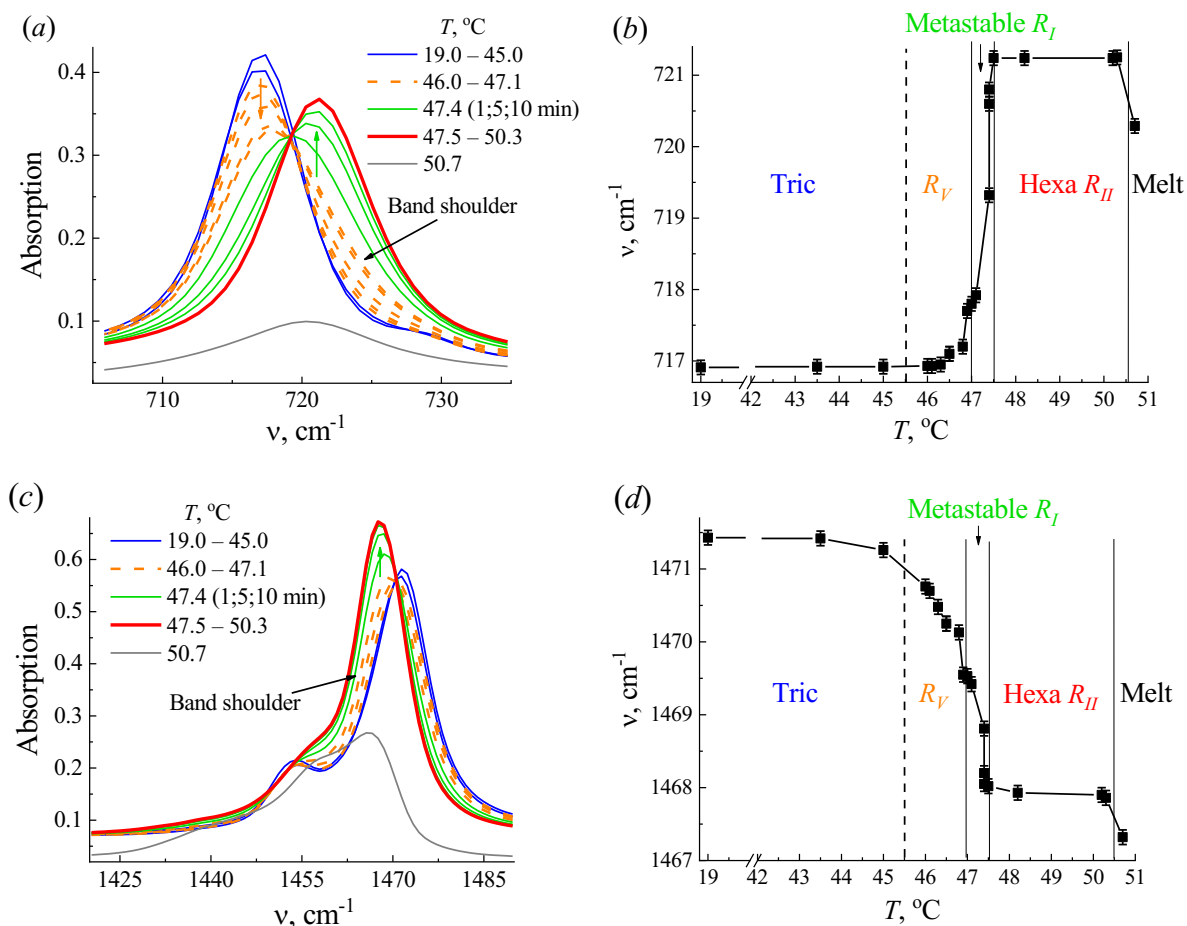


Рис. 3.4. Трансформация спектра тетракозана С24 в области маятниковых (a), (b) и ножничных (c), (d) колебаний  $\text{CH}_2$  групп при повышении температуры. Зелёные и оранжевые стрелки (a), (c) указывают направление изменений ИК спектра при нагревании. [A1,A6]

В спектре С24 при  $T_{\text{room}}$  в области характеристических деформационных колебаний Давыдовского расщепления полос не наблюдается. Для исходной низкотемпературной модификации тетракозана характерны одиночные полосы поглощения  $\tilde{\nu} = 716.9$  и  $1471.4 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3.4), соответствующие суб-ячейкам триклинной симметрии (с одной эффективной молекулой в суб-ячейке) (рис. 1.6 (b)) [95,111].

На основании анализа полос поглощения деформационных колебаний С24 установлено, что изучаемые полосы остаются практически неизменными в широком интервале температур  $\Delta T = 19.0 - 45.0^\circ\text{C}$  за исключением незначительного уменьшения их интенсивности (рис. 3.4). Можно сделать вывод, что в рассматриваемом температурном интервале в целом сохраняется межмолекулярное взаимодействие, обусловленное расположением молекул в ламелях с исходной триклинной симметрией суб-ячеек, однако можно отметить несущественное ослабление взаимодействия, вызванное тепловым расширением.

При дальнейшем нагревании образца С24 в узком интервале  $\Delta T = 46.0 - 46.8^\circ\text{C}$  одиночные полосы, соответствующие триклинной суб-ячейке, начинают смещаться и немного уменьшаться по интенсивности, при этом полосы становятся асимметричными, у них появляются слабые плечи (указаны чёрными стрелками на рис. 3.4 (a), (c)), возрастающие с температурой. Характерно, что для маятниковых колебаний происходит увеличение основной частоты и появление высокочастотного плеча, а для ножничных колебаний – уменьшение частоты и появление низкочастотного плеча. Нужно отметить, что из-за слабого спектрального разделения двух компонент не удаётся построить зависимости частот для плечей, адекватно отражающие наблюдаемые изменения.

Последующее повышение температуры в интервале  $\Delta T = 46.9 - 47.1^\circ\text{C}$  (рис. 3.4) привело к резкому смещению частоты ножничных колебаний (до  $\tilde{\nu} = 1469.5 \text{ см}^{-1}$ ), при этом произошло перераспределение интенсивности между основной полосой и её плечом, так что асимметричное плечо появилось с высокочастотной стороны. Также нужно отметить, что интенсивность основной полосы ножничных колебаний стала возрастать. В рассматриваемом температурном интервале маятниковые колебания также резко сместились по частоте (до  $\tilde{\nu} = 717.9 \text{ см}^{-1}$ ), однако интенсивность основной полосы продолжила убывать в связи с тепловым расширением, а плечо немного увеличилось. Далее, в интервале температур  $\Delta T = 47.4 - 47.5^\circ\text{C}$  (рис. 3.4) продолжилось смещение частоты маятниковых колебаний в высокочастотную область (т.е. произошло перераспределение интенсивности между полосой и плечом), при этом асимметричное плечо осталось с

низкочастотной стороны. Характерно, что интенсивность основной полосы маятниковых колебаний стала возрастать (но не достигла значений, наблюдаемых в исходной триклинной фазе). В этом же температурном интервале полоса ножничных колебаний продолжила смещаться в низкочастотную область, всё больше возрастая по интенсивности и становясь более симметричной.

Следует отметить, что при  $T = 47.5^\circ\text{C}$  полосы становятся симметричными, и устанавливаются значения частот  $\tilde{\nu} = 721.2$  и  $1467.9 \text{ см}^{-1}$ , сохраняющиеся в температурном интервале  $\Delta T = 47.5 - 50.3^\circ\text{C}$  (рис. 3.4). Постоянство этих частот свидетельствует о переходе вещества в устойчивую ротационную фазу  $R_{II}$  с гексагональным типом суб-ячеек [111,112]. При этом интенсивность полос в гексагональной мезофазе несколько понижается за счёт теплового расширения.

Плавление C24 зафиксировано при  $T = 50.7^\circ\text{C}$  по существенному уменьшению интенсивности полос деформационных колебаний и смещению их частот до значений  $\tilde{\nu} = 720.3$  и  $1467.3 \text{ см}^{-1}$ , характерных для жидких n-алканов [93,111].

Поскольку значения частот  $\tilde{\nu} = 720$  и  $1467 \text{ см}^{-1}$  характерны для всех гомологов n-алканов, находящихся в жидком состоянии, то можно предположить, что в жидкости потенциал межмолекулярного взаимодействия оказывается примерно одинаковым независимо от длин цепей гомологов и существенно более слабым по сравнению с его значением в исходных кристаллических фазах. Нужно также отметить, что поскольку при переходе « $R_{II}$  фаза  $\rightarrow$  жидкость» значение частот колебаний изменяется незначительно, то можно считать, что высокотемпературная гексагональная фаза является очень близкой к жидкости по характерному расстоянию между молекулами в ламелях [111].

Таким образом, методом ИК-Фурье спектроскопии нам удалось доказать, что при нагревании в спектрах обоих n-алканов вне зависимости от их чётности и исходной симметрии кристаллов появляются новые полосы поглощения  $\nu \sim 721$  и  $1468 \text{ см}^{-1}$ , характерные для n-алканов с гексагональной симметрией суб-ячеек. При этом новые значения частот остаются неизменными вплоть до температур плавления образцов, что свидетельствует об образовании устойчивой

гексагональной ротационной фазы вещества. Однако, необходимо подчеркнуть, что механизм перехода в новую фазу в исследуемых *n*-алканах существенно различается.

Следует обратить внимание также на то, что в наших исследованиях впервые удалось зарегистрировать динамику трансформаций спектров при постоянной температуре. Получено, что при выдерживании в течение 10 мин С23 при  $T = 40.5^\circ\text{C}$  (рис. 3.5 (a), (b)) и С24 при  $T = 47.4^\circ\text{C}$  (рис. 3.5 (c), (d)) происходят радикальные изменения спектров (детальное описание изменений в областях маятниковых и ножничных колебаний описано выше), что соответствует динамике фазового состояния во времени. Согласно анализу, представленному в разделе 1.2, мы связываем наблюдаемый эффект с релаксацией некоторой промежуточной мезофазы к более энергетически выгодной при данной  $T$  (тип мезофаз будет установлен далее).

В настоящее время в литературе достаточно достоверно определена последовательность твёрдых фаз, возникающих как в процессе охлаждения, так и в процессе нагревания трикозана С23, что представлено на рис. 1.11 (b). На основании совокупности различных литературных данных [28,31–33,35,113–115] и наших собственных исследований методами синхротронной рентгеновской дифрактометрии и ДСК [A10] можно ожидать следующую последовательность фазовых состояний трикозана при нагревании: низкотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза  $O_i$  ( $Pbcm$ )  $\xrightarrow{o-o}$  высокотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза  $O_{dci}$  ( $Pbnm$ )  $\xrightarrow{o-d}$  моноклинная ротационная фаза  $R_V$  ( $Aa$ )  $\xrightarrow{d-d}$  орторомбическая ротационная фаза  $R_I$  ( $Fmmm$ )  $\xrightarrow{d-d}$  ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная фаза  $R_{II}$  ( $R\bar{3}m$ )  $\rightarrow$  жидкость. Отметим, что нижний индекс  $i$  (фр. *impair*) подчеркивает отнесение орторомбической фазы к нечётным *n*-алканам, а индекс  $dci$  расшифровывается как «defaults de conformation dans les alcanes impairs», что в переводе с французского означает «конформационные дефекты в нечётных алканах» [114,115].

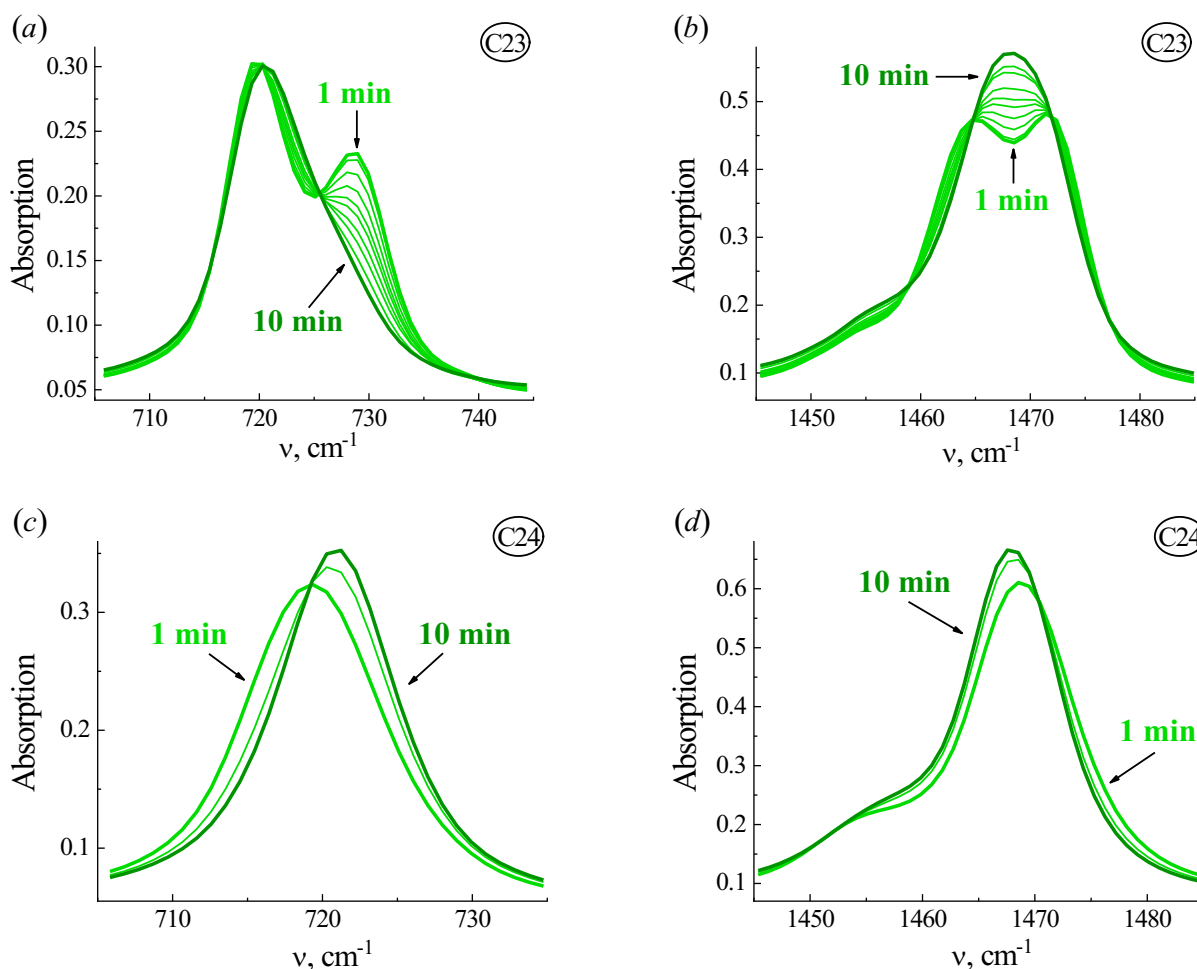


Рис. 3.5. Трансформации спектра трикозана C23 в области маятниковых (a) и ножничных (b) колебаний  $\text{CH}_2$  групп при постоянной температуре  $T = 40.5^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. Трансформации спектра тетракозана C24 в областях маятниковых (c) и ножничных (d) колебаний  $\text{CH}_2$  групп при постоянной температуре  $T = 47.4^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. [А6]

На основании проведённых нами ИКС-исследований невозможно достоверно выявить переход между кристаллическими орторомбическими фазами  $O_i$  и  $O_{dc}$  (поскольку дублеты полос в этих фазах сохраняются), поэтому мы не ставили перед собой такой задачи. Тем не менее, в литературе [106] именно с помощью метода ИК спектроскопии переход  $O_i \xrightarrow{o-o} O_{dc}$  был впервые обнаружен по эффекту возрастания числа конформационных дефектов в более длинных гомологах  $n$ -алканов.

Таким образом, при интерпретации полученных нами ИК-спектроскопических результатов мы полагаем, что выявленное нами

возникновение слабых плечей у характеристических полос деформационных колебаний *n*-алканов может быть объяснено с точки зрения появления специфических неполноценных «дублетов», обусловленных новыми несколько искажёнными (из-за вращений молекул) орторомбическими суб-ячейками в ротационных мезофазах  $R_V$  и  $R_I$ .

Наблюдаемое нами расщепление колебаний на две компоненты в  $R$  фазах указывает на сохранение ближней корреляции во взаимных ориентациях транс-зигзагов молекул даже при отсутствии дальнего ориентационного порядка. Полученные данные позволяют утверждать, что фазы  $R_I$  и  $R_V$  состоят из локальных доменов с несколько искажёнными (относительно исходных) орторомбическими суб-ячейками (рис. 1.12). К искажениям суб-ячеек приводят два фактора: 1) ослабление межмолекулярного взаимодействия при тепловом расширении кристаллов, что обуславливает увеличение параметров элементарных ячеек, искажающему орторомбическую структуру; и 2) повороты цепей вокруг главных осей, изменяющие углы между плоскостями транс-зигзагов (ориентациями) молекул в суб-ячейках, т.е. ориентационный беспорядок. Вследствие увеличения влияния двух перечисленных факторов с ростом температуры величина Давыдовского расщепления постепенно уменьшается вплоть до нуля при полной кристаллографической эквивалентности молекул ввиду всевозможных ориентаций транс-зигзагов в суб-ячейках (фаза  $R_{II}$ ). Этими двумя эффектами и определяется механизм перехода  $R_I \xrightarrow{d-d} R_{II}$ , поскольку известно, что с повышением температуры фаза  $R_I$  постепенно трансформируется в сторону гексагональной симметрии [28, A10].

На основании вышеизложенного можно утверждать, что в наших исследованиях при нагревании С23 фаза  $R_I$  развивается в температурном интервале  $\Delta T(R_I) = 40.6 - 41.2^\circ\text{C}$  (рис. 3.3), когда происходит постепенное приближение полос к всё более симметричной форме, характерной для высокотемпературной гексагональной фазы. Кроме того, выявленная динамика изменений ИК спектра С23 при постоянной температуре  $T = 40.5^\circ\text{C}$  позволяет предполагать, что в

температурном интервале  $\Delta T(R_V) = 40.3 - 40.6^\circ\text{C}$  мы наблюдаем развитие во времени метастабильной фазы  $R_V$ . Вероятно, эта ротационная фаза оказывается метастабильной для С23, поскольку исходной орторомбической фазе с вертикально расположенными молекулами в ламелях (рис. 1.4 (a)) необходимо перестроиться в аналогичную, но ротационную фазу  $R_I$  через образование промежуточной моноклинной фазы  $R_V$  с наклонными молекулами в ламелях (рис. 1.4 (b)) (при этом орторомбическая симметрия суб-ячейки сохраняется). Можно также предполагать, что на появление наклона оказывает влияние термическая активация конформационных дефектов на концах цепей.

Подчеркнём, что выявленные на основании ИК данных температуры существования промежуточных  $R$  фаз оказываются ниже температур фазовых переходов, обнаруженных на ДСК термограммах трикозана С23 (рис. 3.1 (a)). При этом температуры о-d перехода и плавления (по ДСК:  $T_{o-d}(\text{C23}) = 40.1^\circ\text{C}$  и  $T_m(\text{C23}) = 47.0^\circ\text{C}$ , по ИК:  $T_{o-d}(\text{C23}) = 40.3^\circ\text{C}$  и  $T_m(\text{C23}) = 47.2^\circ\text{C}$ ) согласуются в обоих методах. Можно заключить, что различия в температурах обнаружения мезофаз обусловлены условиями проведения *in-situ* ИК эксперимента со ступенчатым нагреванием и выдерживанием образца на каждом температурном шаге в отличие от линейного нагрева в методе ДСК, что может оказывать существенное влияние на кинетику развития ротационных  $R$  фаз.

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 С24 при нагревании. Таким образом, трансформации спектра С24 в температурном интервале  $\Delta T(R_V) = 46.0 - 47.1^\circ\text{C}$  (рис. 3.4) могут быть соотнесены с появлением доменов новой фазы с орторомбическими суб-ячейками и с постепенным увеличением их числа при повышении температуры, что приводит к возрастанию интенсивности плечей полос деформационных колебаний. Эти домены соответствуют зарождению моноклинной ротационной фазы  $R_V$ . Кроме того, выявленная динамика изменений ИК спектра С24 при постоянной

температуре  $T = 47.4^\circ\text{C}$  позволяет предполагать, что в температурном интервале  $\Delta T(R_I) = 47.1 - 47.5^\circ\text{C}$  мы наблюдаем временную эволюцию метастабильной фазы  $R_I$ , которая сопровождается постепенным стремлением рассматриваемых полос к всё более симметричной форме, характерной для высокотемпературной гексагональной фазы  $R_{II}$ . Важно подчеркнуть, что моноклинная фаза  $R_V$  в случае C24 оказывается стабильной, поскольку при повышении температуры переход исходной триклинной модификации в орторомбическую фазу  $R_I$  с вертикально расположенными молекулами в ламелях, по нашему мнению, является наиболее энергетически выгодным именно через наклонную моноклинную мезофазу. Однако фаза  $R_I$  является метастабильной в рассматриваемом случае. Мы предполагаем, что вследствие близости её структуры к конечной гексагональной модификации и происходит быстрая релаксация метастабильной фазы к более энергетически выгодной и устойчивой фазе  $R_{II}$ .

Необходимо вновь отметить, что выявленные на основании ИК данных температуры существования промежуточных  $R$  фаз оказываются ниже температур фазовых переходов, обнаруженных на ДСК термограммах тетракозана C24 (рис. 3.1 (b)). При этом если температуры плавления, определённые двумя методами (по ДСК:  $T_m(\text{C24}) = 50.2^\circ\text{C}$ , по ИК:  $T_m(\text{C24}) = 50.7^\circ\text{C}$ ), находятся в разумных пределах, то температуры o-d перехода (по ДСК:  $T_{o-d}(\text{C24}) = 47.2^\circ\text{C}$ , по ИК:  $T_{o-d}(\text{C24}) = 46.0^\circ\text{C}$ ) различаются более существенно. Можно заключить, что условия проведения *in-situ* ИК эксперимента привели к тому, что ротационные фазы C24 начинают развиваться при более низких температурах, что, в конечном итоге, и позволяет выделить все полиморфные модификации, переходы между которыми отчётливо наблюдаются на термограммах ДСК в процессе охлаждения образца (рис. 3.1 (b)).

Таким образом, проведённый анализ температурных изменений полос поглощения деформационных (маятниковых и ножничных) колебаний  $\text{CH}_2$  групп позволил выявить кинетику полиморфных превращений в n-алканах разной чётности, при этом существенно отличную в зависимости от симметрии молекул гомологов (цис/транс). Установлено, что, несмотря на общую последовательность возникающих при нагревании ротационных фаз ( $R_V \rightarrow R_I \rightarrow R_{II}$ ), обнаружена

возможность развития одной из фаз ( $R_V$  или  $R_I$ ) как метастабильной, что обусловлено, по нашему мнению, строением исходной низкотемпературной модификации гомолога. Существование подобных метастабильных фаз рассматривалось в работах [116–118] для некоторых других гомологов *n*-алканов (более коротких) при охлаждении. При этом именно методика проведения эксперимента и высокая чувствительность ИКС к изменению межмолекулярного окружения позволили обнаружить возможность развития метастабильных фаз также и при нагревании *n*-алканов.

Можно заключить, что методом ИКС нам впервые удалось установить кинетику структурных перестроений в сердцевинах ламелей *n*-алканов разной чётности при нагревании.

### **3.5 Анализ структурных трансформаций в межламеллярном пространстве на основе изменений валентных колебаний С – Н связей**

В литературе имеется ограниченное количество публикаций, посвящённых валентным колебаниям С – Н связей, и отсутствуют вообще исследования чувствительности таких колебаний к изменению фазового состояния кристалла. Это связано с тем, что энергия возбуждения валентных колебаний значительно выше, чем для деформационных, и, казалось бы, на них нельзя повлиять структурными перестроениями. Тем не менее, необходимо выяснить появляются ли изменения частот колебаний С – Н связей в метиленовых  $\text{CH}_2$  последовательностях и концевых метильных  $\text{CH}_3$  группах при полиморфных перестроениях в *n*-алканах.

Полосы поглощения различных мод валентных колебаний С – Н связей располагаются в спектральной области  $\tilde{\nu} = 2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.6). Для гомологов  $\text{C}_{23}$  и  $\text{C}_{24}$  проводилось разделение спектров в рассматриваемой области на отдельные составляющие согласно литературным данным [119] при помощи программы Fityk 1.3.1 во всём исследуемом температурном диапазоне. Для полос поглощения различных мод валентных колебаний приняты следующие обозначения:

$d^+, d^-$  – характеристические симметричные и асимметричные валентные колебания С – Н связей в  $\text{CH}_2$  группах транс-последовательностей;

$d_w^+$  – симметричные валентные колебания в крайних  $\text{CH}_2$  группах ( $w\text{-CH}_2$ ), непосредственно примыкающих к  $\text{CH}_3$  группам;

$r^+$  – симметричные валентные колебания С – Н связей в  $\text{CH}_3$  группах;

$r_a^-, r_b^-$  – асимметричные валентные колебания С – Н связей в  $\text{CH}_3$  группах, компоненты in-plane и out-of-plane соответственно (различие колебаний относительно плоскости углеродного скелета н-алкана), высокочастотная мода  $r_a^-$  поляризована параллельно плоскости скелета, в то время как низкочастотная компонента  $r_b^-$  поляризована перпендикулярно плоскости скелета;

$r_{FR}^+, d_{FR}^+$  – полосы, обусловленные резонансом Ферми вследствие сильного взаимодействия близких по частоте симметричного колебания  $r^+$  или  $d^+$  и обертона ножничных колебаний  $\text{CH}_2$  групп. Анализ температурных изменений Ферми-резонансных полос не будет представлен из-за сложности интерпретации получаемых результатов.

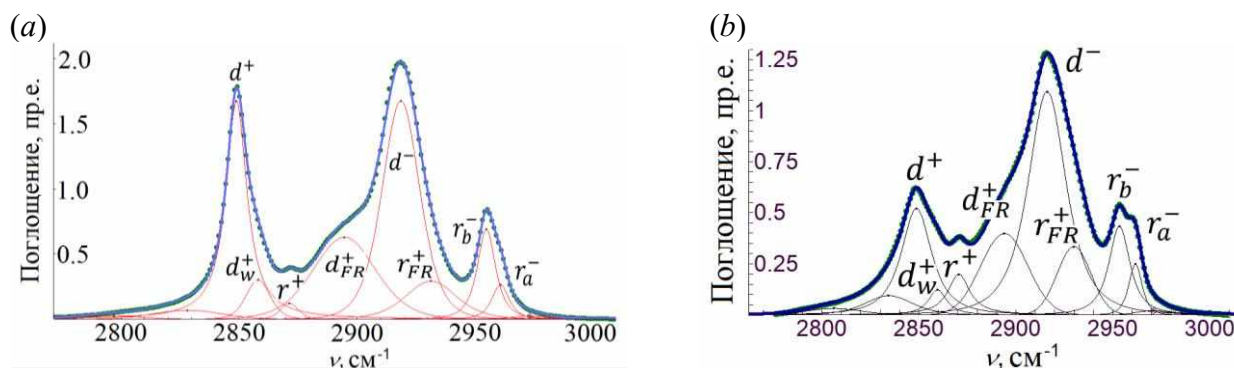


Рис. 3.6. Выделение индивидуальных полос поглощения в области валентных колебаний трикозана  $\text{C}_{23}$  (a) и тетракозана  $\text{C}_{24}$  (b) при  $T_{\text{room}}$ .

Следует отметить, что наличие в спектре отдельной полосы для валентных колебаний в  $w\text{-CH}_2$  группах, соседних с концевыми метильными группами, указывает на значительное влияние  $\text{CH}_3$  группы на структуру транс-зигзага цепи, в частности на различие в длинах С – Н связей в  $w\text{-CH}_2$  группах и в  $\text{CH}_2$  группах в серединах цепей (в сердцевинах ламелей). Теоретические расчёты длин связей подтверждают это отличие в  $\sim 0.001 \text{ \AA}$  [120]. Кроме того, и расщепление моды  $r^-$

на две компоненты также подразумевает внутримолекулярное различие между С – Н связями концевой группы, расположенными в плоскости углеродного скелета и перпендикулярно ему. Согласно теоретическим расчётам эти длины связей отличаются на  $\sim 0.0005 \text{ \AA}$  [120].

Выявленные частоты полос поглощения рассматриваемых валентных колебаний С – Н связей при  $T_{\text{room}}$  для гомологов С23 и С24 (рис. 3.6) представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Экспериментальные значения частот полос поглощения валентных колебаний С – Н связей для гомологов С23 и С24 при  $T_{\text{room}}$ .

Н-алкан	С23	С24
Мода валентного С – Н колебания	Частота, $\text{cm}^{-1}$	
$d^+$	2849.0	2848.6
$d^-$	2918.4	2916.0
$d_w^+$	2858.0	2859.5
$r^+$	2870.9	2870.6
$r_a^-$	2960.7	2961.5
$r_b^-$	2954.9	2953.2
$d_{ER}^+$	2894.0	2893.7
$r_{ER}^+$	2928.6	2930.2

Отметим, что наиболее сильные полосы в рассматриваемой области спектра обоих н-алканов соответствуют валентным колебаниям С – Н связей в метиленовых транс-последовательностях ( $d^+$  и  $d^-$ ), поскольку число  $\text{CH}_2$  групп в молекулах н-алканов значительно превышает число концевых метильных  $\text{CH}_3$  групп. При этом если полосы  $d^+$  и  $d^-$  в орторомбической структуре С23 сравнимы по интенсивности, то в исходной триклинной фазе С24 полоса  $d^-$  существенно превосходит  $d^+$ . Вероятно, этот эффект может быть связан с различным строением сердцевин ламелей в н-алканах разной чётности.

Серии ИК спектров гомологов С23 и С24 в области валентных колебаний С – Н связей, демонстрирующие наличие температурных изменений частот и интенсивностей интересующих нас полос поглощения в процессе нагревания, представлены на рис. 3.7. Температурные интервалы, соответствующие различным фазовым состояниям, выделены на основании результатов, полученных в разделе

3.4. Можно видеть существенно различную кинетику трансформаций спектров *n*-алканов разной чётности.

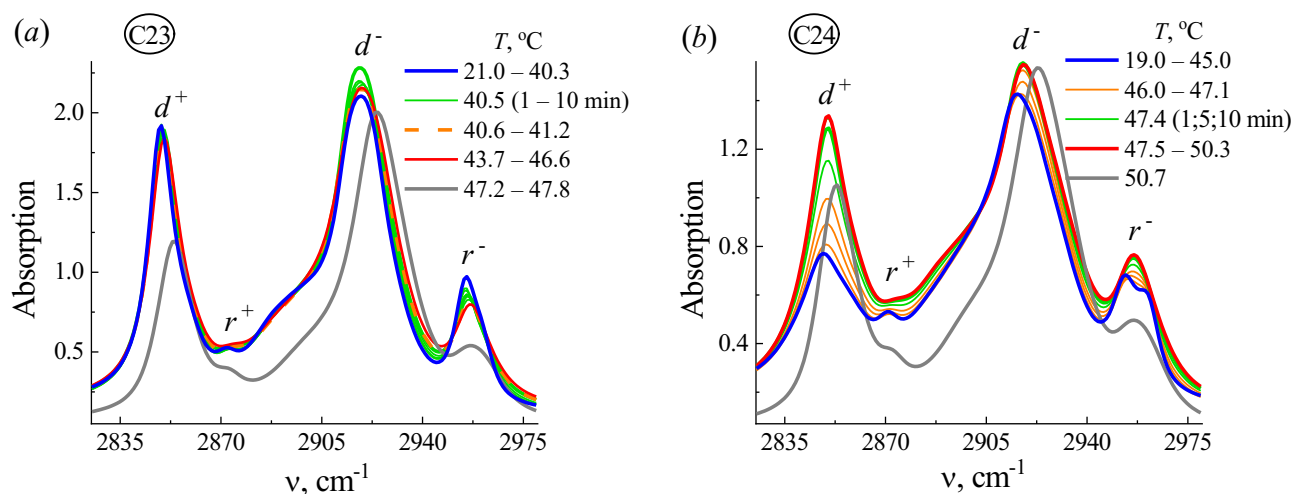


Рис. 3.7. Температурные изменения спектра трикозана C23 (a) и тетракозана C24 (b) в области валентных колебаний С – Н связей.

Отметим, что нам удалось обнаружить изменения частот и интенсивностей полос поглощения валентных колебаний С – Н связей в процессе нагревания гомологов C23 и C24, связанные не только с изменением агрегатного состояния при плавлении. Смещение частот полос валентных колебаний С – Н связей в результате изменения агрегатного состояния вещества впервые было установлено ещё в 1938 г. по уменьшению частот колебаний при переходе алканов из газообразного состояния в жидкость [121], впоследствии были обнаружены смещения частот и при переходе из жидкого состояния в твёрдое и обратно [122,123].

Из рис. 3.7 (b) следует, что предположение о влиянии кристаллической структуры в сердцевинах ламелей на интенсивность полос валентных колебаний  $d^+$  и  $d^-$  абсолютно справедливо, поскольку можно наблюдать усиление рассматриваемых полос при переходе из исходной триклинной фазы C24 в ротационные фазы с орторомбическими суб-ячейками ( $R_V$  и  $R_I$ ), а также сохранение увеличенных интенсивностей полос и в гексагональной фазе  $R_{II}$ . В литературе также имеются предположения о том, что отношение интенсивностей рассматриваемых полос должно быть чувствительно к латеральной упаковке молекул и конформационному беспорядку [124,125], т.е. увеличение

интенсивности полосы  $d^+$  относительно  $d^-$  может свидетельствовать о некотором «разрыхлении» кристаллической решётки.

На основании полученных разложений спектров во всём исследуемом диапазоне температур построены температурные зависимости частот исследуемых полос поглощения в области валентных колебаний С – Н связей для n-алканов разной чётности (рис. 3.8 и 3.9).

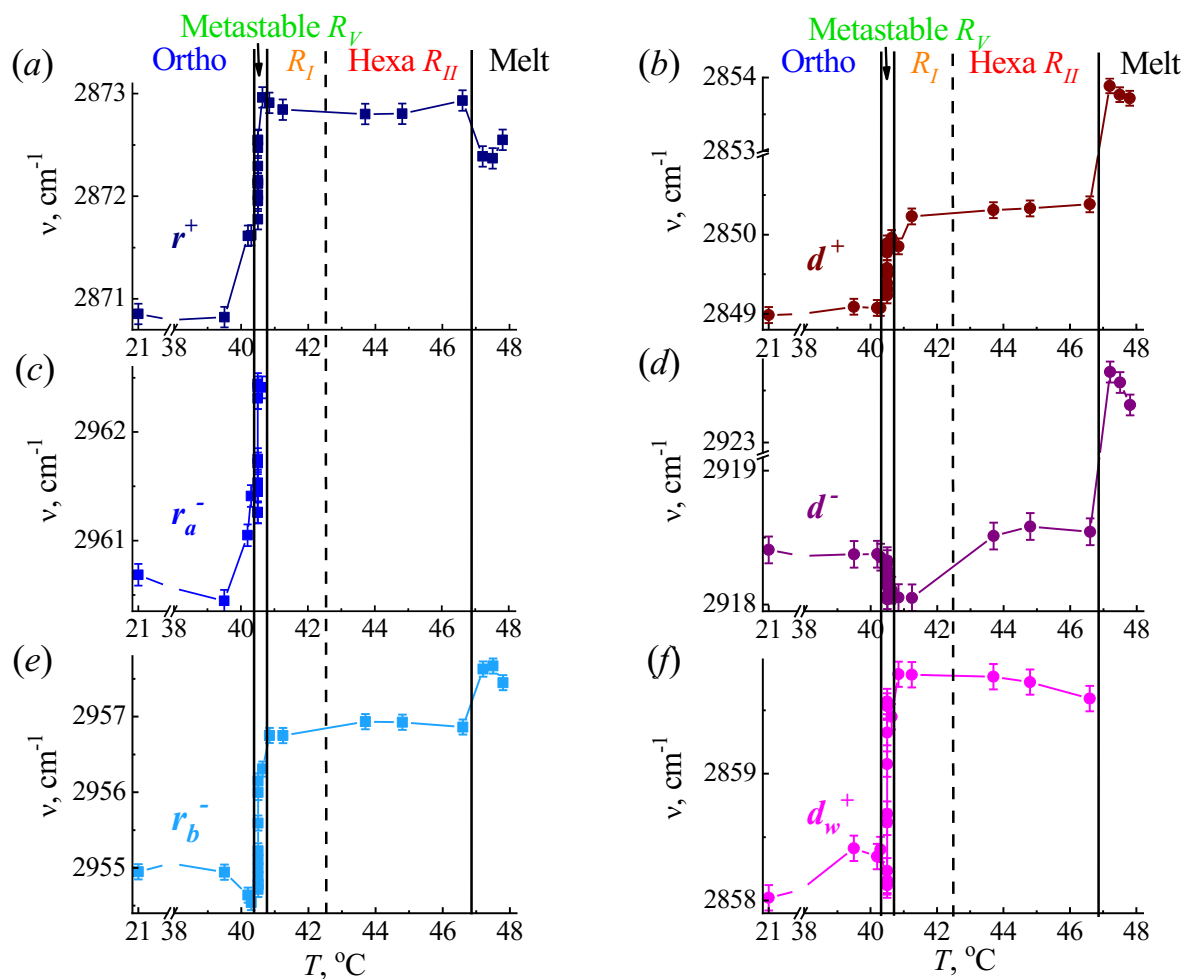


Рис. 3.8. Температурные зависимости частот полос поглощения валентных колебаний С – Н связей в C23:  $r^+$  (a),  $d^+$  (b),  $r_a^-$  (c),  $d^-$  (d),  $r_b^-$  (e) и  $d_w^+$  (f). [A2]

Рассмотрим подробнее температурные изменения валентных колебаний С – Н связей в C23 при нагревании (рис. 3.8). Установлено, что различные моды валентных колебаний C23 сдвигаются по частоте на 1 – 2  $\text{cm}^{-1}$  при полиморфных превращениях аналогично тем изменениям, которые были обнаружены для полос маятниковых и ножничных колебаний метиленовых  $\text{CH}_2$  групп в сердцевинах ламелей.

Более того, из рис. 3.8 (a), (c), (e) следует, что частоты полос различных мод валентных колебаний в концевых  $\text{CH}_3$  группах С23 начинают смещаться уже при  $T = 39.5 - 40.0^\circ\text{C}$ . Аналогичное поведение демонстрируют и колебания в  $\omega\text{-CH}_2$  группах, примыкающих к  $\text{CH}_3$  группам (рис. 3.8 (f)). Частоты же валентных колебаний в  $\text{CH}_2$  группах середины цепи (рис. 3.8 (b), (d)) смещаются лишь при  $T = 40.3^\circ\text{C}$ , что подтверждает уже полученные результаты для деформационных колебаний в сердцевинах ламелей. Можно заключить, что первоначальные изменения исходной орторомбической структуры С23 при нагревании возникают именно в межламеллярном пространстве, содержащем концевые метильные и соседние к ним метиленовые группы, и лишь при несколько более высоких температурах структурные перестроения начинают происходить в сердцевинах ламелей.

Можно отметить резкие изменения частот всех исследуемых полос поглощения С23 в интервале  $\Delta T = 40.3 - 40.6^\circ\text{C}$  (рис. 3.8), что вновь свидетельствует о метастабильном развитии фазы  $R_V$ . При этом особенно сильно структурные изменения затрагивают колебания концевых групп, в частности, колебание  $r_a^-$ , т.е. компонента in-plane – в плоскости транс-зигзага, полностью пропадает при переходе  $R_V \rightarrow R_I$ . Слияние полос асимметричных валентных колебаний С – Н связей в метильных группах n-алканов (motional collapse) при повышении температуры было обнаружено в работах [126–128]. По мнению авторов [126,127], этот эффект обусловлен некоторым ограниченным вращением концевой группы относительно остальной цепи. Сдвиги колебательных частот в данном случае вызваны изменениями силовых постоянных колебаний в зависимости от углового положения С – Н связи. Однако в этих работах совокупный анализ структурных перестроений при фазовых переходах не проводился.

При дальнейшем же нагревании вплоть до плавления С23 никаких существенных изменений большинства мод валентных колебаний не наблюдается за исключением моды  $d^-$  (рис. 3.8 (d)). Мода колебаний  $d^-$  чувствует также переход и в гексагональную фазу  $R_{II}$ . При переходе С23 в расплав частоты всех

валентных колебаний С – Н связей вновь смещаются, и, более того, мода  $d_w^+$  полностью исчезает. Исчезновение моды  $d_w^+$  в расплаве свидетельствует о нарушении структуры транс-зигзага цепи за счёт появления различных гош-конформеров.

Для выявления специфики влияния симметрии молекул н-алканов (цис/транс) на кинетику температурных изменений валентных колебаний С – Н связей аналогичные исследования проведены и для С24 (рис. 3.9). Для С24 также установлено, что различные моды валентных колебаний сдвигаются по частоте на 1 – 2  $\text{см}^{-1}$  в температурной области, соответствующей полиморфным превращениям. Наблюдаемые температурные изменения согласуются с описанными ранее трансформациями полос маятниковых и ножничных колебаний метиленовых  $\text{CH}_2$  групп в сердцевинах ламелей С24.

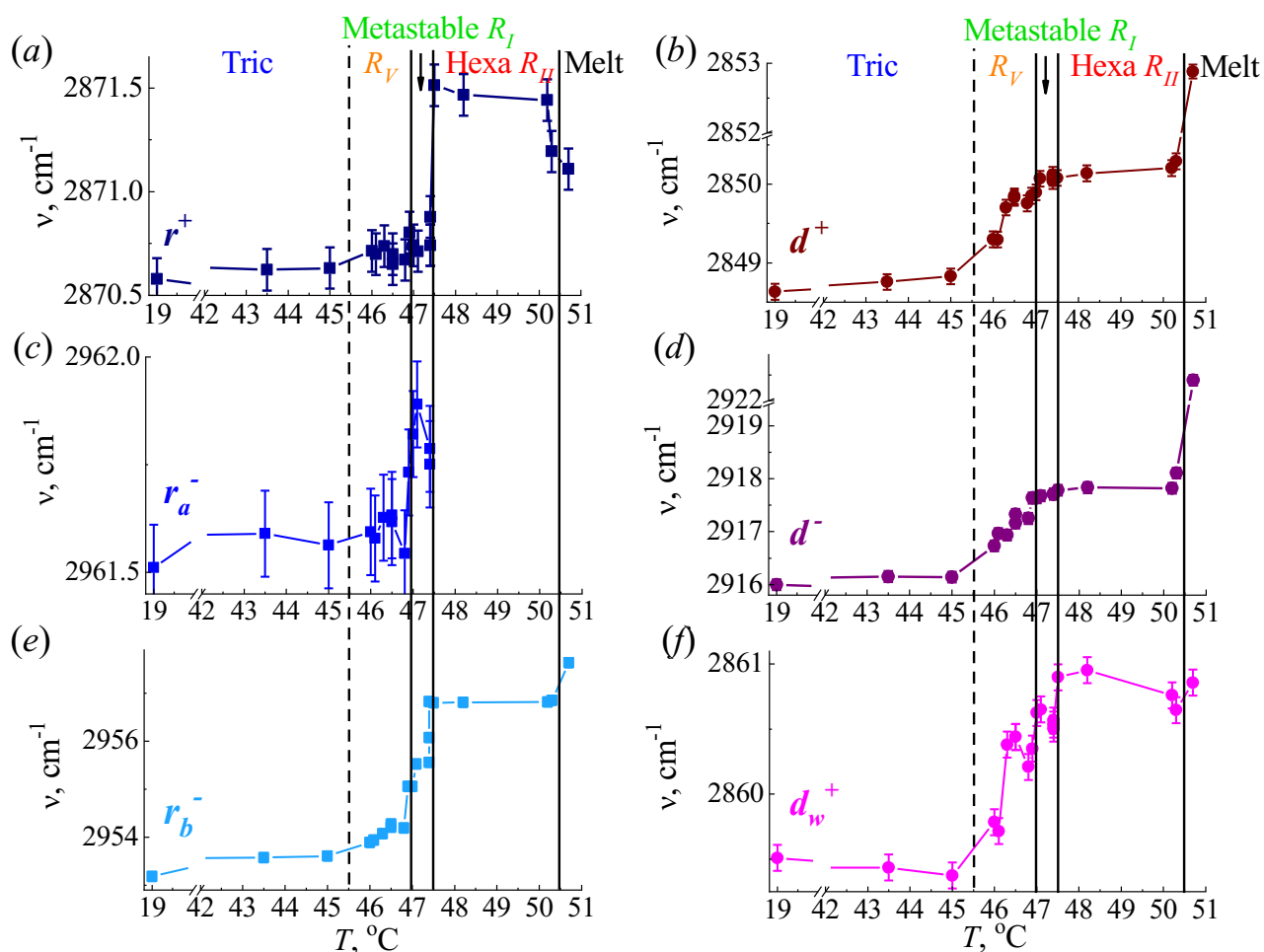


Рис. 3.9. Температурные зависимости частот полос поглощения валентных колебаний С – Н связей в С24:  $r^+$  (a),  $d^+$  (b),  $r_a^-$  (c),  $d^-$  (d),  $r_b^-$  (e) и  $d_w^+$  (f). [A2,A4]

Однако необходимо вновь отметить, что сравнение температурных изменений валентных колебаний С – Н связей, происходящих в СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub> группах, позволяет выявить различия этапов структурных перестроений в С24, затрагивающих сердцевину ламелей и межламеллярное пространство. Из рис. 3.9 следует, что частоты валентных колебаний метиленовых СН<sub>2</sub> групп в середине цепи начинают значительно смещаться уже при  $T = 45.0 - 46.0^\circ\text{C}$  (рис. 3.9 (b), (d)), тогда как частоты колебаний в концевых группах остаются практически неизменными вплоть до  $T = 46.2^\circ\text{C}$  (рис. 3.9 (a), (c), (e)). Аналогичное температурное поведение колебаний в сердцевинах ламелей демонстрировали и ножничные колебания СН<sub>2</sub> групп (рис. 3.4 (d)). Более резкий характер изменений частоты валентных колебаний в *w*-СН<sub>2</sub> группах, соседних с концевыми СН<sub>3</sub> группами, по сравнению с наблюдаемыми трансформациями частот колебаний в сердцевинах ламелей (рис. 3.9 (f)) позволяет предполагать чувствительность этой моды колебаний к перестроениям, происходящим в приповерхностных слоях ламелей. На основании проведённого анализа можно заключить, что перестроение структуры С24 начинается с изменений именно в сердцевинах ламелей (за счёт увеличения расстояния между молекулами) и лишь затем распространяется на межламеллярное пространство.

Можно предполагать, что переход, обусловленный изменением симметрии суб-ячеек С24 с исходной триклинной на орторомбическую, происходит при  $T \approx 45.5^\circ\text{C}$ , что в значительной степени влияет на структуру сердцевин ламелей нежели на контакт концевых групп, поскольку при переходе в ротационную фазу  $R_V$  наклон молекул в ламелях сохраняется. Наблюдаемые скачки частот, характерные для всех полос валентных колебаний С24, в области температур  $\Delta T = 46.5 - 47.0^\circ\text{C}$  (рис. 3.9) сигнализируют о структурном переходе между ротационными фазами  $R_V \rightarrow R_I$ . При этом резкие изменения частот колебаний в концевых группах С24 выявлены в интервале  $\Delta T = 47.0 - 47.5^\circ\text{C}$ , что соответствует развитию метастабильной фазы  $R_I$  и её переходу в гексагональную фазу  $R_{II}$ . Компонента колебания  $r_a^-$  в концевых метильных группах также исчезает, что свидетельствует о некотором изменении контакта молекул в соседних ламелях.

При переходе же С24 в гексагональную фазу повышение температуры больше не приводит к значительным изменениям валентных колебаний вплоть до плавления образца, когда частоты колебаний вновь резко смещаются. При этом для С24 мода  $d_w^+$  не исчезает полностью в расплаве, но существенно ослабевает.

В проведённых исследованиях также удалось выявить динамику трансформаций спектров в области валентных колебаний при постоянной температуре для обоих гомологов (рис. 3.10), однако наблюдаемые изменения не являются существенными по сравнению с теми, которые мы зарегистрировали в области деформационных колебаний (рис. 3.5). Можно отметить, что в С23 временная эволюция промежуточной фазы  $R_V$  при  $T = 40.5^\circ\text{C}$  сопровождается уменьшением интенсивности полос  $d^+$  и  $r^-$ , при этом поведение полосы  $d^-$  является менее однозначным (в некоторый момент происходит резкий подскок интенсивности, который не сказывается на других полосах в спектре) (рис. 3.10 (a), (b), (c)). Релаксация промежуточной фазы  $R_I$  в С24 при постоянной температуре  $T = 47.4^\circ\text{C}$  в области валентных колебаний наблюдается по характерному увеличению интенсивности полос  $d^+$ ,  $d^-$  и  $r^-$ , (рис. 3.10 (d), (e), (f)).

На основании полученных данных установлено, что валентные колебания С – Н связей в гомологах n-алканов разной чётности испытывают частотный сдвиг порядка  $\Delta\tilde{\nu} \sim 1 - 2 \text{ см}^{-1}$ , который вызван именно полиморфными превращениями при нагревании. Таким образом, валентные колебания, как и деформационные маятниковые и ножничные колебания метиленовых  $\text{CH}_2$  групп, оказываются очень чувствительными к структурным перестроениям в n-алканах.

Мы предполагаем, что смещения частот валентных колебаний свидетельствуют об изменениях величины межмолекулярного взаимодействия при структурных перестроениях как между метиленовыми транс-последовательностями в сердцевинах ламелей, так и между концевыми метильными группами молекул в соседних ламелях, но в различных температурных интервалах и в разной степени (см. ниже).

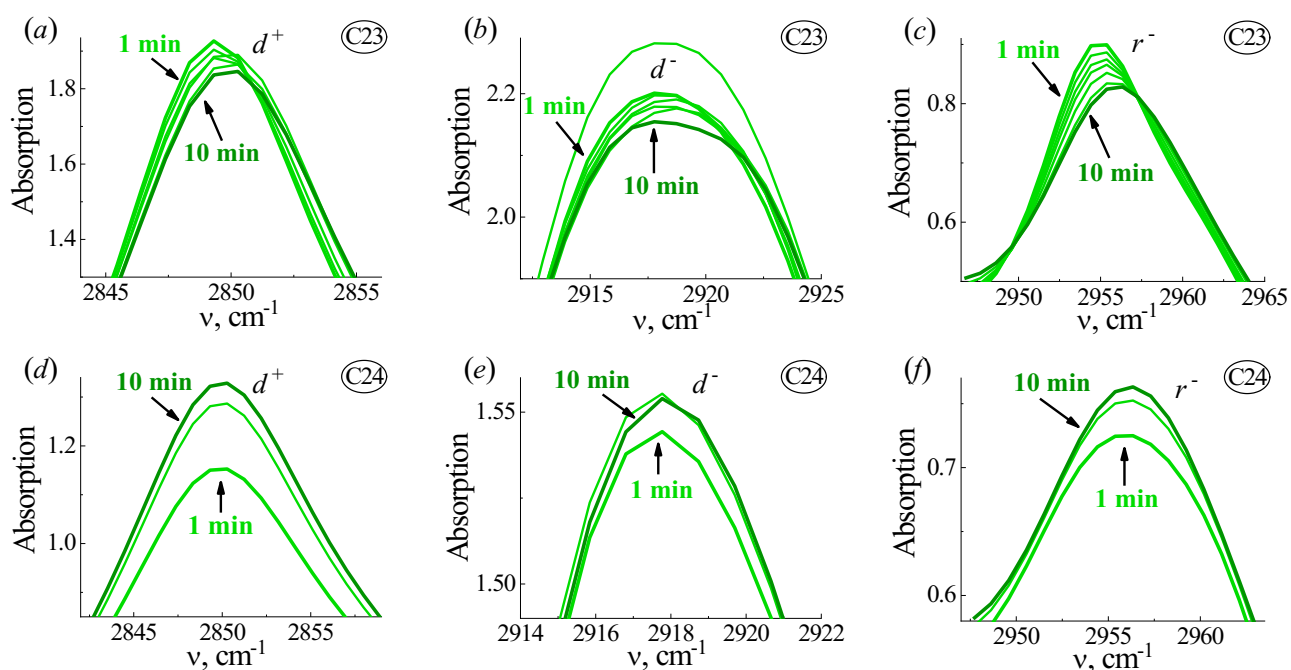


Рис. 3.10. Трансформации спектра трикозана C23 при постоянной температуре  $T = 40.5^\circ\text{C}$  в течение 10 мин в области валентных колебаний С – Н связей:  $d^+$  (a),  $d^-$  (b),  $r^-$  (c). Трансформации спектра тетракозана C24 при постоянной температуре  $T = 47.4^\circ\text{C}$  в течение 10 мин в области валентных колебаний С – Н связей:  $d^+$  (d),  $d^-$  (e),  $r^-$  (f).

Необходимо отметить, что для обоих гомологов характерно, что смещение частот  $r^\pm$  и  $d_w^+$  полос колебаний, связанных с группами атомов, расположенных в приповерхностных слоях ламелей, составляет  $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ , в то время как частоты колебаний  $d^\pm$  групп атомов в сердцевинах ламелей смещаются лишь на  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ . Можно предполагать, что при полиморфных превращениях в n-алканах наиболее сильные изменения колебаний С – Н связей происходят именно в приповерхностных слоях ламелей, особенно в концевых группах, что может быть связано со значительным увеличением межламеллярного пространства по сравнению с увеличением расстояния между молекулами в сердцевине одиночной ламели, что, соответственно, приводит к существенному ослаблению ван-дер-ваальсова взаимодействия между концевыми метильными группами соседних ламелей.

Подчеркнём, что частоты валентных колебаний С – Н связей в различных органических веществах могут существенно варьироваться [129]. Более того, для

коротких алканов установлено, что на значение частоты колебания С – Н связи оказывает значительное влияние и локальная структурная конформация в окрестности связи (влияние гош-дефектов) [130]. Можно заключить, что частоты валентных колебаний С – Н связей зависят и от внутримолекулярного, и от межмолекулярного окружения в различных веществах.

На основании проведённых исследований можно утверждать, что наблюдаемые нами смещения частот различных мод валентных колебаний С – Н связей при полиморфных превращениях в *n*-алканах свидетельствуют об увеличении расстояния между молекулами в сердцевинах ламелей и, в большей степени, расстояния между соседними ламелями в стопках, что вызвано как изменением межмолекулярного окружения, так и появлением конформационных дефектов.

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

### **3.6 Выводы к Главе 3**

В третьей главе детально проанализированы изменения ИК спектров длинноцепочечных гомологов *n*-алканов C23 и C24 в температурном диапазоне от  $T_{room}$  до  $T_m$ , что позволило 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 чему 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  $\text{CH}_3$  групп молекул в соседних ламелях.

На основании температурных трансформаций полос поглощения деформационных (маятниковых и ножничных) колебаний метиленовых  $\text{CH}_2$  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 монодисперсных *n*-алканах ( $\text{C}_{23}$  и  $\text{C}_{24}$ ) вне зависимости от их чётности и исходной симметрии кристаллов выявлена общая последовательность фазовых переходов при нагревании: кристалл  $\rightarrow$  моноклинная ротационная  $R_V$  фаза  $\rightarrow$  орторомбическая ротационная  $R_I$  фаза  $\rightarrow$  ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная  $R_{II}$  фаза  $\rightarrow$  жидкость. При этом для чётного *n*-алкана  $\text{C}_{24}$  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).

Кроме того, впервые выявлены изменения частот валентных колебаний  $\text{C} - \text{H}$  связей как в  $\text{CH}_2$  группах в сердцевинах ламелей, так и в концевых  $\text{CH}_3$  группах при температурах, соответствующих полиморфным превращениям *n*-алканов. 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 валентных колебаний  $\text{C} - \text{H}$  связей в  $\text{CH}_2$  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  $\text{CH}_3$  группах и соседних с ними  $\omega\text{-CH}_2$  группах позволили выявить и изучить структурные перестроения межламеллярного пространства.

Вместе с тем, установлено, что при полиморфных превращениях в *n*-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 *n*-алканах разной чётности. Таким образом, установлено, что влияние эффекта чётности числа атомов углерода в молекулах *n*-алкана проявляется не только в исходной симметрии молекулярных кристаллов с наклонным (в чётных *n*-алканах) или вертикальным (в нечётных *n*-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 *n*-алкане (трикозане  $\text{C}_{23}$  с цис-симметрией молекул) начальные перестроения структуры при нагревании возникают в межламеллярном пространстве, содержащем концевые  $\text{CH}_3$  и ближайшие к ним  $\omega\text{-CH}_2$  группы. Напротив, в чётном *n*-алкане (тетракозане  $\text{C}_{24}$  с транс-симметрией молекул) твердофазный переход зарождается именно в сердцевинах ламелей. Можно сделать вывод, что этот эффект обусловлен особенностями формирования межламеллярных прослоек в кристаллах с наклонными и перпендикулярно расположенными молекулами относительно базовых плоскостей из концевых групп в *n*-алканах разной чётности. Кроме того, известно, что в чётных *n*-алканах с триклинной симметрией суб-ячеек межламеллярная прослойка оказывается более узкой, нежели в нечётных [20,А5]. 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 n-алканами.

Можно заключить, что ИКС является эффективным методом изучения полиморфных превращений в n-алканах и обладает высокой чувствительностью к обнаружению малейших структурных трансформаций молекул при нагревании.

Основные результаты представленных в Главе 3 исследований опубликованы в работах [A1,A2,A4,A6,A9].

## **ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КОНФОРМАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В Н- АЛКАНАХ**

В разделе 2.3 подробно рассмотрен эффект расщепления полос в колебательных спектрах, характерный, например, для веществ, кристаллические сердцевинные ламели которых образованы из протяжённых метиленовых  $\text{CH}_2$  транс-последовательностей. Рассматриваемый эффект проявляется в возникновении прогрессий полос поглощения различных колебательных мод в ИК спектрах линейных длинноцепочечных алканов и их производных в выпрямленной транс-конформации. Таким образом, в спектрах молекулярных кристаллов с ограниченной длиной метиленовых транс-последовательностей возникает большое число (до нескольких десятков) регулярно расположенных полос поглощения для ряда мод колебаний  $\text{CH}_2$  групп и валентных  $\text{C} - \text{C}$  связей скелета молекул.

Нарушение регулярности метиленовых  $\text{CH}_2$  транс-последовательностей, вызванное, в частности, нагреванием, должно сказываться на числе полос в прогрессиях, их частотах и интенсивностях. Таким образом, прогрессии полос могут служить уникальным спектроскопическим маркером конформационной упорядоченности молекулы, а также могут быть чувствительны к структурным перестроениям в кристалле. В этой связи настоящая глава посвящена анализу температурных изменений ИК спектров н-алканов разной чётности в областях наиболее интенсивных прогрессий полос поглощения, с целью выявления взаимосвязи структурных трансформаций, происходящих на молекулярном уровне, с полиморфными превращениями н-алканов при нагревании.

### **4.1 Приписывание полос в прогрессиях маятниковых колебаний $\text{CH}_2$ групп и валентных (скелетных) колебаний $\text{C} - \text{C}$ связей**

Для анализа структуры транс-зигзагов гомологов н-алканов  $\text{C}_{23}$  и  $\text{C}_{24}$  и её изменения под воздействием температуры в первую очередь выбрана область ИК спектра, содержащая две наиболее интенсивные прогрессии колебаний метиленовых транс-последовательностей. Одна из них – это прогрессия полос,

обусловленная маятниковыми колебаниями  $\text{CH}_2$  групп в *n*-алканах, проявляющаяся в области  $\tilde{\nu} = 700 - 1100 \text{ см}^{-1}$  и обычно обозначаемая по номенклатуре Снайдера как  $P_k$  [92]. Высокочастотный край этой области перекрывается другой прогрессией, обусловленной валентными (скелетными) колебаниями C – C связей и занимающей частотный диапазон  $\tilde{\nu} = 950 - 1150 \text{ см}^{-1}$ . Для этой прогрессии принято обозначение  $R_k$  [92]. Нужно отметить, что сильное влияние на обе прогрессии оказывает достаточно интенсивная полоса вблизи  $890 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащая локализованному маятниковому колебанию концевой метильной  $\text{CH}_3$  группы (in-plane компонента колебания – в плоскости транс-зигзага) и обозначаемая  $\beta$  (или  $P_{\text{CH}_3}$ ) [92].

Для проведения детального анализа трансформаций полос в прогрессиях при повышении температуры необходимо произвести достоверное приписывание каждой полосе и в качестве подтверждения справедливости приписывания получить дисперсионные кривые колебаний в *n*-алканах, аналогичные тем, что известны в литературе для полиэтилена (рис. 2.8).

Спектры низкотемпературных фаз гомологов C23 и C24 в исследуемой области представлены на рис. 4.1, отнесение полос проводилось в соответствии с работами [85,92]. Экспериментальные значения частот наблюдаемых полос при  $T_{\text{room}}$  для обоих гомологов представлены в табл. 4.1.

Большинство выделенных частот колебаний в спектрах C23 и C24 при  $T_{\text{room}}$  (см. табл. 4.1) несколько сдвинуто в сторону меньших значений, по сравнению с литературными данными для аналогичных молекул в выпрямленных транс-конформациях (при  $T = -180^\circ\text{C}$ ) [85]. Такое спектральное поведение обусловлено более низкой концентрацией транс-конформеров [93], что свидетельствует о наличии нерегулярных конформеров уже в низкотемпературных упорядоченных кристаллических состояниях гомологов. Тем не менее, наличие всех ожидаемых членов прогрессии маятниковых колебаний  $\text{CH}_2$  групп ( $P_k$ ) в спектрах C23 и C24 при  $T_{\text{room}}$  (рис. 4.1) позволяет утверждать, что большинство молекул в ламелях находятся в полностью транс-конформации без каких-либо конформационных дефектов, и лишь единичные молекулы, вероятно, имеют один простейший

концевой гош-дефект (см. далее). Напомним, что число ИК-активных колебаний определяется как  $N/2$  или  $(N+1)/2$  в зависимости от чётности величины  $N$ , где  $N$  – число мод, равное числу осцилляторов в цепи (см. раздел 2.3), т.е. в данном случае числу  $\text{CH}_2$  групп. Соответственно, в спектрах C23 ( $N=21$ ) и C24 ( $N=22$ ) можно было теоретически ожидать появление 11 полос в прогрессии  $P_k$  (детальное обсуждение наблюдаемых полос см. далее). Как следует из рис. 4.1, в ИК спектре *n*-алканов, молекулы которых находятся в транс-конформации, активны только нечётные моды прогрессии  $P_k$  (обозначим их  $P_{odd}$ ), что согласуется с данными, представленными в табл. 2.1.

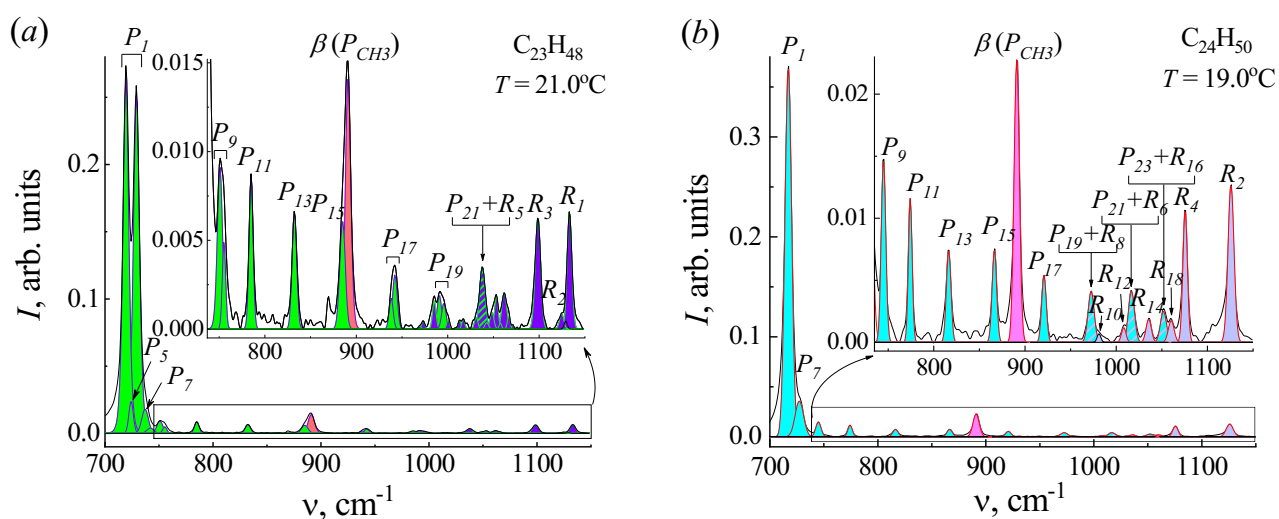


Рис. 4.1. Прогрессии маятниковых колебаний  $\text{CH}_2$  групп ( $P_k$ ) и валентных колебаний  $\text{C}-\text{C}$  связей ( $R_k$ ), а также маятниковое колебание метильной  $\text{CH}_3$  группы ( $\beta$ ) трикозана C23 (a) и тетракозана C24 (b).

Рассмотрим подробнее спектр C23 при  $T_{\text{room}}$  в области прогрессии маятниковых колебаний  $\text{CH}_2$  групп ( $P_k$ ) (рис. 4.1 (a)). Дублет наиболее интенсивных полос маятниковых колебаний при  $k=1$   $\tilde{\nu}(P_1) = 719.4/729.1 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленный Давыдовским расщеплением полос в кристаллах с орторомбическими суб-ячейками, подробно анализировался в разделе 3.4. Нужно отметить, что члены прогрессии  $P_k$  при  $k=3$  и  $5$  оказываются скрыты интенсивным дублетом полос  $P_1$ . Однако, на основании разложения области дублета удалось выделить отдельно полосу  $P_5$ , что согласуется с приписыванием аналогичной полосы в более коротких гомологах *n*- $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  и *n*- $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$  с орторомбическими суб-

ячейками [92]. Кроме того, выделенная частота хорошо укладывается на дисперсионную зависимость (см. далее). Все последующие высшие члены прогрессии  $P_k$  отчётливо выделяются в спектре C23 вплоть до  $k = 21$ , при этом некоторые из них представляют собой дублеты полос вследствие Давыдовского расщепления.

Таблица 4.1. Экспериментальные значения частот наблюдаемых полос поглощения в спектральной области  $\tilde{\nu} = 700 - 1150 \text{ см}^{-1}$  для гомологов C23 и C24 при  $T_{\text{room}}$ .

Н-алкан	C23	C24
Обозначение моды	Частота, $\text{см}^{-1}$	
$P_1$	719.4/729.1	717.1
$P_5$	724.2	
$P_7$	737.1/742.0	728.6
$P_9$	750.8/755.3	744.9
$P_{11}$	784.9	774.1
$P_{13}$	832.3	816.2
$P_{15}$	884.9	866.6
$\beta (P_{\text{CH}_3})$	891.0	891.5
$P_{17}$	938.2/942.2	920.7
$P_{19}$	990.8/995.7	972.6
$P_{21}$	1037.8	1016.0
$P_{23}$		1051.9
$R_1$	1133.2	
$R_2$	1124.6	1125.9
$R_3$	1098.7	
$R_4$	1071.2	1075.6
$R_5$	1037.8	
$R_6$	1012.9	1016.0
$R_7$	985.3	
$R_8$	969.4	972.6
$R_9$	973.2	
$R_{10}$	985.3	980.0
$R_{11}$	1000.4	
$R_{12}$	1017.0	1007.6
$R_{13}$	1031.1	
$R_{14}$	1042.7	1036.0
$R_{15}$	1048.4	
$R_{16}$	1053.2	1051.9
$R_{17}$	1057.5	
$R_{18}$	1061.8	1060.0
$R_{19}$	1066.7	

Рассмотрим аналогичную прогрессию маятниковых колебаний  $P_k$  в спектре С24 при  $T_{\text{room}}$  (рис. 4.1 (b)). В данном случае также члены прогрессии  $P_k$  при  $k = 3$  и  $5$  оказываются скрыты интенсивной предельной полосой  $P_1$ , детально проанализированной в разделе 3.4. Нам удалось выделить только полосу  $P_7$  как плечо при  $P_1$ , поскольку она явно выражена, и аналогично наблюдается в спектрах в работе [85], кроме того, частота идеально укладывается на дисперсионную зависимость (см. далее). Все последующие высшие члены прогрессии  $P_k$  отчётливо выделяются в спектре С24 вплоть до  $k = 23$  ( $P_{23}$  – дополнительная мода, см. далее).

Следует подчеркнуть, что модель связанных осцилляторов (рассмотренная в разделе 2.3) лучше всего описывает те моды колебаний, которые слабо взаимодействуют (смешиваются) с колебаниями концевых метильных групп. В тех же случаях, когда имеет место действительно сильное взаимодействие, появляется дополнительная мода  $k = 0$  или  $k = N + 1$  [92], которая связана с out-of-plane маятниковым колебанием  $\text{CH}_3$  группы (с компонентой колебания вне плоскости углеродного скелета). Таким образом, появление в спектре С24 полосы  $P_{23}$  при  $k = N + 1$  неудивительно несмотря на то, что в данном случае число мономерных единиц в цепи, т.е.  $\text{CH}_2$  групп, равно  $N = 22$ , а номер колебательной моды должен изменяться в пределах  $k = 1, \dots, N$ . В этой связи для ИК-активных полос  $P_k$  в спектрах чётных гомологов правило отбора наиболее корректно должно быть записано следующим образом:  $N/2+1$  при чётных  $N$ .

Рассмотрим область прогрессии скелетных колебаний С – С связей ( $R_k$ ) в спектрах С23 и С24 при  $T_{\text{room}}$  (рис. 4.1). Как следует из табл. 2.1, для нечётных гомологов характерно, что в прогрессии скелетных колебаний  $R_k$  ИК-активны все члены, в отличие от чётных n-алканов, для которых активны только чётные члены  $R_k$ . Вероятно, именно цис-симметрия молекулы нечётного гомолога, при которой концевые метильные группы располагаются по одну сторону от оси транс-зигзага, является основной причиной появления дополнительных членов прогрессии. Отметим, что чётные члены скелетных колебаний в спектре С23 имеют очень слабую интенсивность (рис. 4.1 (a)), в чём также проявляется отличие от аналогичной прогрессии чётного n-алкана (рис. 4.1 (b)), имеющего транс-

симметрию молекул. В данном случае число мономерных единиц в цепи, т.е. С – С связей,  $N = 22$  для С23 и  $N = 23$  для С24. При этом в спектре С23 наблюдаются все члены прогрессии  $R_k$  только вплоть до  $R_{19}$ . На точном соответствии частот высших членов прогрессии ( $R_{17}, R_{18}, R_{19}$ ) в спектре С23 затруднительно настаивать, поскольку в литературе эти члены ранее не выделялись и не анализировались. Вместе с тем, частоты этих полос прекрасно укладываются на дисперсионную кривую (см. далее). В спектре С24 наблюдаются все чётные члены прогрессии  $R_k$  вплоть до  $R_{18}$ . Высшие члены прогрессии  $R_k$  вплоть до  $k = N$  не удаётся разрешить в спектрах обоих n-алканов ввиду близости их частот, о чём свидетельствует вид дисперсионной кривой валентных колебаний С – С связей в случае полиэтилена (рис. 2.8).

В спектрах полиэтилена полосу при  $\tilde{\nu} = 1134 \text{ см}^{-1}$  относят к валентному колебанию всех С – С связей в фазе [93]. Соответствующая полоса в n-алканах  $R_k$  при  $k = 0$  появляется в спектрах только нечётных гомологов (отметим, что обоснование использования здесь значения сдвига  $k = k - 1$  приведено в [92], и оно связано с наличием минимума на дисперсионной кривой (см. далее)). Иногда в литературе скелетные колебания характеризуют как симметричные ( $\tilde{\nu}_s$ ) и асимметричные ( $\tilde{\nu}_a$ ), при этом в первом случае колебания С – С связей находятся в фазе, во втором – в противофазе [131]. Для полиметиленовой цепи соответствующие частоты обычно принимают равными  $\tilde{\nu}_s(\text{С – С}) = 1131 \text{ см}^{-1}$  и с большим разбросом  $\tilde{\nu}_a(\text{С – С}) = 1060 - 1070 \text{ см}^{-1}$  [91,131,132]. Наиболее близкой по частоте к колебаниям в противофазе в спектре С23 оказывается полоса  $R_{19}$ .

Частоты наблюдаемых нами полос прогрессий маятниковых колебаний  $\text{CH}_2$  групп ( $P_k$ ) и скелетных колебаний С – С связей ( $R_k$ ) в спектрах С23 и С24 представлены на рис. 4.2 в виде зависимостей от  $\varphi/\pi$ , где сдвиг фазы между двумя соседними осцилляторами определяется из выражения (2.7):  $\varphi = \frac{k\pi}{N+1}$ . Полученные экспериментально частотно-фазовые зависимости соответствуют дисперсионным кривым полиэтилена на рис. 2.8 и свидетельствуют о справедливости проведённого нами приписывания полос прогрессий [84,85,88,90–92]. Однако нумерация полос в

прогрессиях по номенклатуре Снайдера приводит к дополнительному сдвигу фаз, равному  $\pi$ , относительно дисперсионных кривых полиэтилена на рис. 2.8. Отметим очень хорошее соответствие полученных дисперсионных кривых для двух ГОМОЛОГОВ.

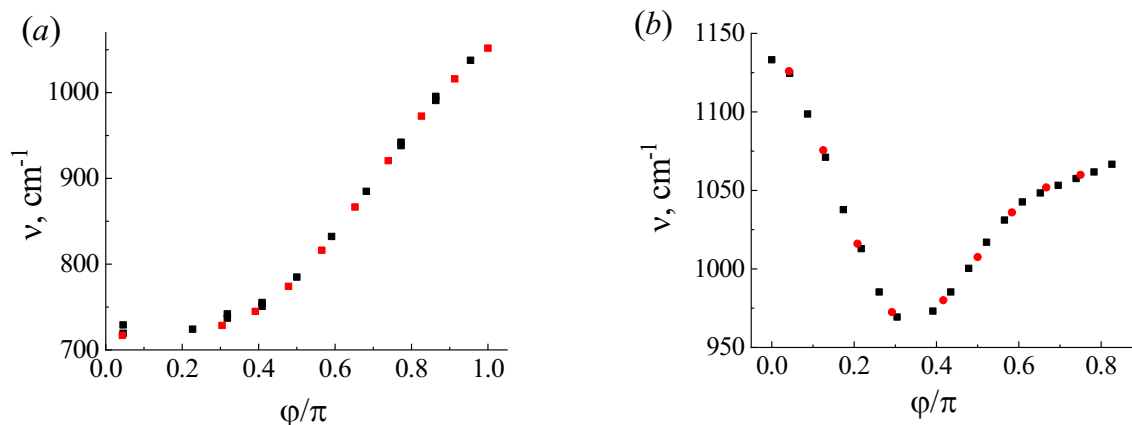


Рис. 4.2. Экспериментальные частотно-фазовые зависимости для маятниковых колебаний метиленовых групп ( $P_k$ ) (a) и скелетных колебаний С – С связей ( $R_k$ ) (b) трикозана C23 (чёрный цвет) и тетракозана C24 (красный цвет) при  $T_{room}$ . [A8,A12]

Как ранее отмечалось, особенностью частотно-фазовой зависимости скелетных колебаний ( $R_k$ ) является наличие минимума (рис. 4.2 (b)). Согласно [92], взаимодействие между скелетными колебаниями и маятниковыми колебаниями  $\beta$  концевой метильной группы приводит к необходимости использовать значения  $\varphi_{k-1}$  при построении дисперсионной кривой в области малых фазовых сдвигов до достижения минимума.

Можно заключить, что выявленные нами прогрессии ИК полос поглощения маятниковых ( $P_k$ ) и скелетных ( $R_k$ ) колебаний (рис. 4.1) характерны для молекул, находящихся в полностью транс-конформации без каких-либо конформационных дефектов в исходных структурах гомологов. В этой связи значительный интерес представляют возможные конформационные изменения молекул n-алканов, вызванные полиморфными превращениями при нагревании кристаллов вплоть до их плавления. С этой целью необходимо проанализировать температурные изменения полос в области рассматриваемых прогрессий.

## 4.2 Анализ температурных изменений полос в области прогрессий маятниковых колебаний $\text{CH}_2$ групп и валентных (скелетных) колебаний C – C связей

Спектры гомологов C23 и C24 в области  $\tilde{\nu} = 725 - 1150 \text{ cm}^{-1}$  при температурах, соответствующих различным фазовым состояниям, представлены на рис. 4.3. Можно видеть, что прогрессии полос  $P_k$  и  $R_k$  остаются чётко выраженными не только в исходной орторомбической или триклинной фазе, 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 всё ещё остаются различимыми, т.е. большинство молекул сохраняют регулярную транс-конформацию. В спектрах расплавов число полос в прогрессиях существенно сокращается, но остаются широкие максимумы, обусловленные суперпозицией полос большого числа различных конформеров, локализованных в определённых частях цепей. Отметим, что также полоса локализованной моды  $\beta$  хорошо различима в расплавах.

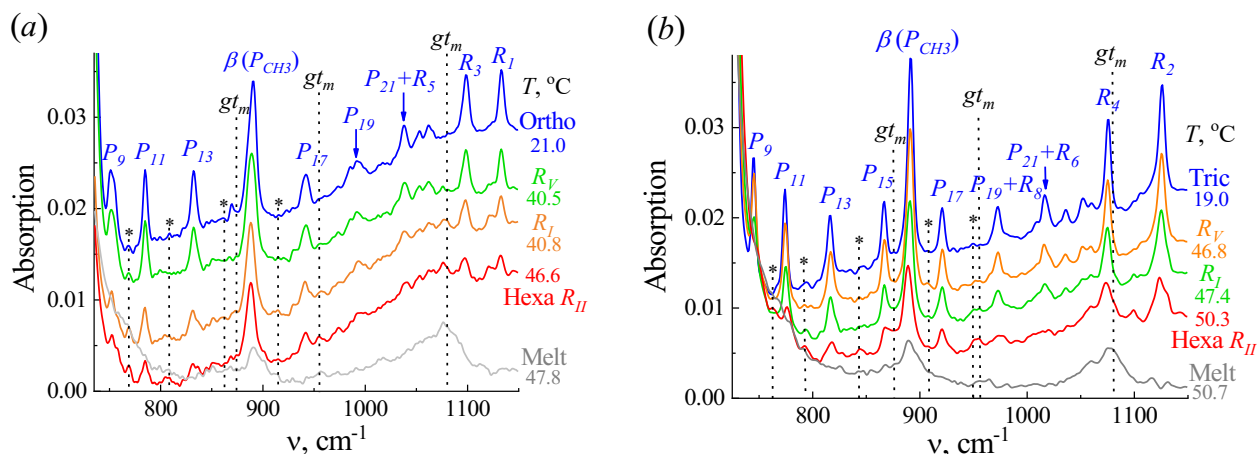


Рис. 4.3. ИК спектры в области прогрессий  $P_k$  и  $R_k$  различных фазовых состояний трикозана C23 (a) и тетракозана C24 (b) при нагревании. Звёздочки указывают на появление полос  $P_{even}$ , а также отмечено возникновение полос постоянной частоты, связанных с локализованными модами колебаний. [A8,A11]

На рис. 4.3 отмечено также появление полос постоянной частоты, связанных с локализованными модами колебаний. Близость указанных частот к полосам, соответствующим прогрессиям от транс-молекулы, позволяет предполагать

незначительное отклонение конформации от плоской цепи. В таком случае обозначенные полосы должны быть связаны с конформерами, локализованными на концах цепей, а именно, с концевыми гош-дефектами  $gt_m$  [82]. Как обсуждалось в разделе 2.4, локализованные моды колебаний различаются степенями их локализации  $m$  в транс-цепи ( $m$  – число соседних с концевым гош-дефектом С – С транс-связей) и, соответственно, связанными с ними частотами колебаний. Таким образом, в спектрах С23 и С24 наблюдаются полосы поглощения нескольких типов концевых гош-дефектов:  $gt_m > 5$ ,  $gt_m > 8$  и  $gt_m > 1$ , частоты которых приведены в табл. 4.2. Выявленные концевые гош-дефекты  $gt_m$  полностью согласуются с дефектами, характерными для твёрдых фаз *n*-алканов и перечисленными в табл. 2.2.

Таблица 4.2. Экспериментальные частоты поглощения конформационных гош-дефектов  $gt_m$  и чётных мод прогрессии маятниковых колебаний  $P_{even}$ , выявленных в областях  $\tilde{\nu} = 700 - 1150 \text{ см}^{-1}$  спектров твёрдых фаз *n*-алканов С23 и С24.

Н-алкан	С23	С24
Обозначение моды	Частота, $\text{см}^{-1}$	
$P_{10}$	768.0	762.6
$P_{12}$	805.0	792.3
$P_{14}$	856.8	843.2
$gt_m > 5$	873.6	875.4
$P_{16}$	915.3	908.1
$P_{18}$		949.5
$gt_m > 8$	956.2	956.1
$gt_m > 1$	1080.8	1079.0

Помимо полос, связанных с конформерами, в спектрах С23 и С24 также возникают новые слабые полосы, расположенные примерно посередине между  $k$ -нечётными полосами маятниковой моды  $P_{odd}$  (наиболее сильные из них отмечены звёздочками на рис. 4.3, и соответствующие значения частот приведены в табл. 4.2). Можно предполагать, что эти полосы связаны с нелокализованными колебаниями и соответствуют  $k$ -чётным маятниковым модам ( $P_{even}$ ). Поскольку эти моды в соответствии с правилами отбора должны быть ИК-неактивны для полностью транс-цепи, то их появление может свидетельствовать о возникновении неплоских конформаций. Однако одновременное сосуществование чётных и нечётных членов

прогрессии с наблюдаемым соотношением интенсивностей указывает на незначительное отклонение структуры цепей от полностью регулярной транс-конформации, поэтому можно предположить, что многие из концевых дефектов возникают в остальном в плоских цепях ( $< 1$  дефекта на молекулу). К аналогичным выводам пришли авторы работ [82,106,107,133,134] при исследовании других гомологов *n*-алканов. Более того, полосы  $P_{even}$  имеют измеримую интенсивность и в исходных структурах гомологов, т.е. небольшая часть молекул оказывается неплюской даже в самой низкотемпературной твёрдой фазе *n*-алкана.

Как уже отмечалось ранее, при переходе от исходных фаз гомологов к высокотемпературной гексагональной  $R_{II}$  происходит значительное уменьшение интенсивности  $P_{odd}$  полос, которые характерны для полностью регулярной транс-цепи (рис. 4.4 и 4.5). Можно утверждать, что транс-молекулы по-прежнему являются основными и в фазе  $R_{II}$ , хотя явно присутствуют и неплюские молекулы. Однако уменьшенная интенсивность  $P_{odd}$  полос не может служить достоверным показателем доли молекул, которые остаются плоскими в высокотемпературной фазе. Можно предполагать, что наблюдаемой потере интенсивности этих полос при переходе в  $R_{II}$  фазу способствуют и другие факторы, помимо изменения концентрации конформеров, например, вызванные тепловым расширением.

Рассмотрим подробнее трансформации  $P_{odd}$  полос в спектре C23 при нагревании (рис. 4.4). Температурные зависимости положения максимумов полос  $P_{odd}$  прогрессии маятниковых колебаний C23 представлены на рис. 4.4 (a), (c), (e), за некоторым исключением. Анализ температурного изменения (частоты и интенсивности) полосы  $P_7$  затруднён, поскольку полоса скрыта интенсивным дублетом  $P_1$ . Также не представлен график зависимости для частоты полосы  $P_{19}$ , так как она остаётся почти постоянной при нагревании (аналогично полосе  $P_{11}$ ). На основании наблюдаемых температурных изменений можно заключить, что большинство полос  $P_{odd}$  в интервале  $\Delta T = 40.3 - 40.6^\circ\text{C}$  (фаза  $R_V$ ) резко смещается в сторону меньших частот на  $\Delta\tilde{\nu} \sim 1 - 2 \text{ см}^{-1}$ . Смещения частот колебаний связаны с небольшими изменениями межмолекулярных взаимодействий при трансформации параметров кристаллических суб-ячеек. Отметим, что величина

Давыдовского расщепления полос  $P_9$  и  $P_{17}$  слабо зависит от температуры, однако интенсивность одной из полос в этих дублетах при нагревании падает в большей степени, чем у другой (рис. 4.4 (d), (f)).

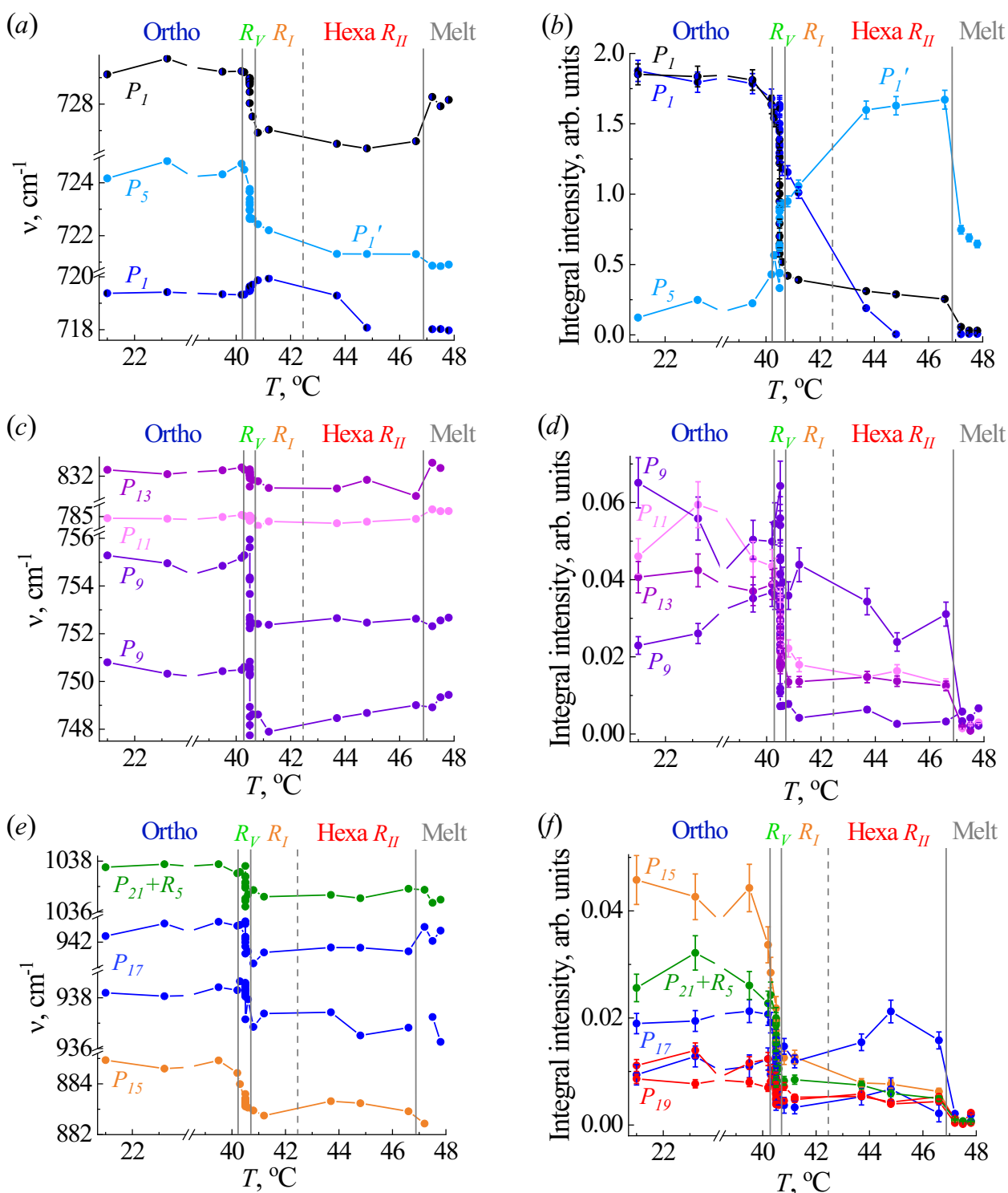


Рис. 4.4. Температурные изменения ИК спектров трикозана C23 в области прогрессии маятниковых колебаний ( $P_k$ ): температурные зависимости положения максимумов наиболее сильных полос прогрессии (a), (c), (e), температурные зависимости интегральных интенсивностей полос прогрессии (b), (d), (f). [A11]

Температурные зависимости интегральных интенсивностей для анализируемых полос прогрессии ( $P_{odd}$ ) трикозана С23 представлены на рис. 4.4 (b), (d), (f). Необходимо отметить, что температурные трансформации дублета полос  $P_I$  при нагревании уже подробно анализировались в разделе 3.4, где рассматривалось изменение частот только наиболее интенсивных полос (аналогично и для С24). Здесь же хотелось более детально обратить внимание на изменение интегральных интенсивностей полос дублета  $\tilde{\nu}(P_I) = 719.4/729.1 \text{ см}^{-1}$ , соответствующего исходной орторомбической суб-ячейке, и на появление одиночной полосы  $P_I'$  ( $\tilde{\nu} = 721.3 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующей гексагональной суб-ячейке (фаза  $R_{II}$ ), (рис. 4.4 (a), (b)). При этом асимметричная полоса  $P_I'$  возникает в интервале температур  $\Delta T = 40.3 - 40.6^\circ\text{C}$  фазы  $R_V$ , и при дальнейшем повышении температуры  $\Delta T = 40.6 - 41.2^\circ\text{C}$  в фазе  $R_I$  полоса  $P_I'$  становится симметричной и приближается по частоте к своему значению в фазе  $R_{II}$ .

Снижение интегральных интенсивностей полос прогрессии  $P_{odd}$  от  $P_9$  до  $P_{21}$  (точнее, до комбинации полос  $P_{21} + R_5$ , эти полосы однозначно разделяются при  $T \geq 40.5^\circ\text{C}$ ) при нагревании представлено на рис. 4.4 (d), (f). При этом наиболее резкое уменьшение интенсивностей происходит в очень узком температурном интервале  $\Delta T = 40.5 - 40.6^\circ\text{C}$ , вблизи перехода  $R_V \rightarrow R_I$ . При переходе  $R_I \rightarrow R_{II}$  прогрессия полос  $P_{odd}$  вновь ослабевает, однако в значительно меньшей степени. При переходе вещества в расплав вследствие нарушения регулярности транс-зигзагов интенсивность всех членов прогрессии значительно падает, оставляя лишь едва различимые полосы на фоне, обусловленном суперпозицией большого числа различных нерегулярных конформеров.

Проведём аналогичный анализ трансформации  $P_{odd}$  полос в спектре С24 при нагревании (рис. 4.5). Температурные зависимости положения максимумов наиболее сильных полос прогрессии  $P_1, P_7, P_9, P_{11}$  представлены на рис. 4.5 (a), (c). Оказалось, что в интервале  $\Delta T = 47.1 - 47.4^\circ\text{C}$  (фаза  $R_I$ ) происходит резкое изменение частот этих полос на  $\Delta\tilde{\nu} \sim 1 - 2 \text{ см}^{-1}$ , однако для самых сильных полос поглощения ( $P_1$  и  $P_7$ ) происходит уменьшение частот (рис. 4.5 (a)), тогда как частоты последующих членов прогрессии ( $P_9, P_{11}$  и др.) возрастают (рис. 4.5 (c)).

Как и в случае С23, наблюдаемые смещения частот колебаний связаны с небольшими изменениями межмолекулярных взаимодействий при трансформации параметров кристаллических суб-ячеек.

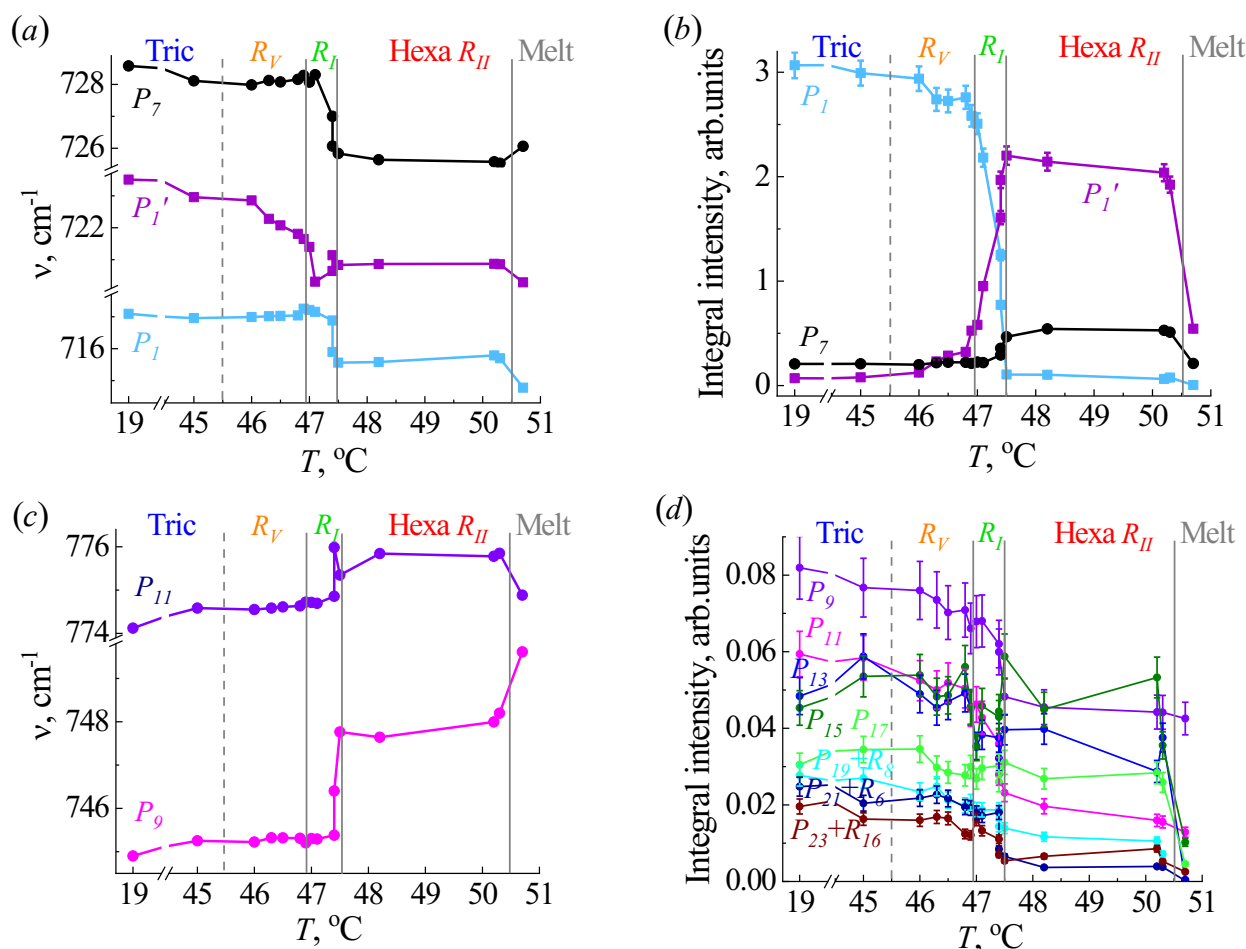


Рис. 4.5. Температурные изменения ИК спектров тетракозана С24 в области прогрессии маятниковых колебаний ( $P_k$ ): температурные зависимости положения максимумов наиболее сильных полос прогрессии (a), (c), температурные зависимости интегральных интенсивностей для всех полос прогрессии (b), (d). [A8]

Температурные зависимости интегральных интенсивностей для всех наблюдаемых полос прогрессии ( $P_{odd}$ ) в спектре С24 представлены на рис. 4.5 (b), (d). Как уже подробно обсуждалось в разделе 3.4, при нагревании полоса  $P_1$  ( $\tilde{\nu} = 716.9 \text{ cm}^{-1}$ ), соответствующая исходной триклинной суб-ячейке, перетекает в полосу  $P_1'$  ( $\tilde{\nu} = 721.2 \text{ cm}^{-1}$ ), соответствующую уже гексагональной суб-ячейке (фаза  $R_{II}$ ), (рис. 4.5 (b)). Полоса  $P_1'$  постепенно увеличивается по интенсивности при нагревании и становится заметным плечом в интервале  $\Delta T = 46.0 - 47.4^{\circ}\text{C}$  (фазы  $R_V$

и  $R_I$ ). По-видимому, увеличение интенсивности  $P_1'$  вызывает и некоторый рост соседней полосы  $P_7$  при  $T = 47.4 - 47.5^\circ\text{C}$  (фаза  $R_I$ ).

С другой стороны, рис. 4.5 (d) демонстрирует снижение интегральных интенсивностей полос прогрессии  $P_{odd}$  от  $P_9$  до  $P_{23}$  при нагревании. При этом наиболее резкое уменьшение интенсивностей происходит в очень узком температурном интервале  $\Delta T = 47.4 - 47.5^\circ\text{C}$ , вблизи перехода  $R_I \rightarrow R_{II}$ . Более того, можно считать, что при  $T = 47.5^\circ\text{C}$  члены прогрессии  $P_{21}$  и  $P_{23}$  и вовсе исчезают, что свидетельствует об уменьшении длин транс-последовательностей и, соответственно, об увеличении числа концевых дефектов во многих молекулах. Следует подчеркнуть, что существенное влияние маятниковых колебаний  $\beta$  концевой метильной группы вызывает сложный характер изменений соседних полос  $P_{15}$  и  $P_{17}$  и незначительное в среднем уменьшение интенсивности этих полос с ростом температуры. Необходимо отметить, что связь интенсивностей полос  $P_{15}$  и  $P_{17}$  с колебаниями метильной группы обусловлена тем, что полосы в центре серии (прогрессии) соответствуют модам с большими изменениями дипольных моментов именно на концах цепей [83], следовательно, именно эти моды в наибольшей степени подвержены влиянию  $\text{CH}_3$  группы. Тем не менее, в расплаве вследствие нарушения регулярности транс-зигзагов интенсивность всех членов прогрессии значительно падает, оставляя лишь едва различимые полосы на фоне, обусловленном суперпозицией большого числа различных конформеров.

Хотелось бы отметить, что если для нечётного  $n$ -алкана  $\text{C}_{23}$  резкое уменьшение интенсивностей  $P_{odd}$  полос происходит вблизи перехода  $R_V \rightarrow R_I$  (рис. 4.4 (d), (f)), то для чётного  $n$ -алкана  $\text{C}_{24}$  аналогичное уменьшение интенсивностей полос в прогрессиях наблюдается именно при переходе в высокотемпературную гексагональную фазу  $R_{II}$ , что подчёркивает отличие структурных трансформаций молекул разной симметрии при одних и тех же полиморфных превращениях.

Аналогичный анализ температурных изменений в области прогрессии скелетных колебаний ( $R_k$ ) трикозана  $\text{C}_{23}$  представлен на рис. 4.6. На рис. 4.6 (a) представлены температурные зависимости положения максимумов высокочастотных членов прогрессии  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$ , а на рис. 4.6 (b) – изменение их

интегральных интенсивностей при нагревании. Наиболее сильные члены прогрессии  $R_I$  и  $R_3$  демонстрируют небольшое уменьшение частот на  $\Delta\tilde{\nu} \sim 1 \text{ cm}^{-1}$  вновь при температуре  $T = 40.5 - 40.6^\circ\text{C}$ , что сопровождается резким падением интенсивности этих полос вдвое. Частота полосы  $R_2$  меняется менее однозначно при повышении температуры, особенно при переходах между ротационными фазами. Однако необходимо отметить, что интенсивность этой полосы несколько возросла при переходе в фазу  $R_I$  и далее почти не изменилась на протяжении всей фазы  $R_{II}$ . Вероятно, такое усиление полосы может быть обусловлено появлением некоего конформационного дефекта, который не наблюдается в расплаве, а следовательно, является достаточно локализованным (объяснение далее).

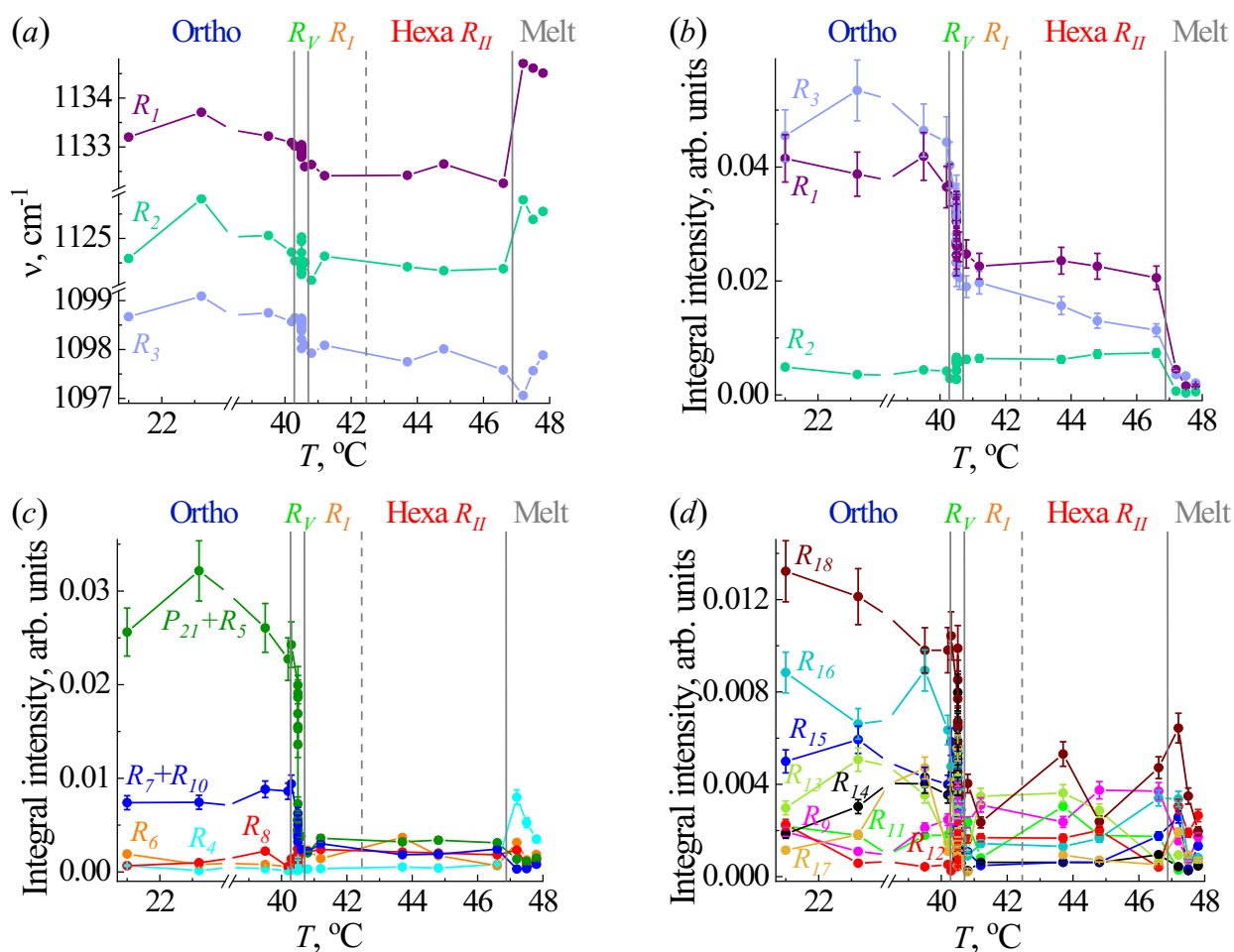


Рис. 4.6. Температурные изменения ИК спектров C23 в области прогрессии скелетных колебаний  $R_k$ : температурные зависимости положения максимумов высокочастотных членов прогрессии ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ) (a), температурные зависимости интегральных интенсивностей для всех полос прогрессии (b), (c), (d). [A11]

Температурные зависимости интегральных интенсивностей для остальных полос прогрессии  $R_k$  (от  $R_4$  до  $R_{18}$ ) представлены на рис. 4.6 (c), (d). Рассматриваемые полосы также резко уменьшаются по интенсивности в очень узком интервале  $\Delta T = 40.5 - 40.6^\circ\text{C}$ , однако остаются различимыми даже в спектре фазы  $R_{II}$ .

Аналогичный анализ температурных изменений в области прогрессии скелетных колебаний  $R_k$  тетракозана C24 представлен на рис. 4.7. На рис. 4.7 (a) представлены температурные зависимости положения максимумов наиболее сильных полос прогрессии  $R_2$  и  $R_4$ , которые также демонстрируют резкое изменение частот колебаний в сторону их уменьшения на  $\Delta\tilde{\nu} \sim 2 \text{ см}^{-1}$  вновь при температуре  $T = 47.4 - 47.5^\circ\text{C}$ . На рис. 4.7 (b) представлены температурные зависимости интегральных интенсивностей для всех наблюдаемых полос прогрессии ( $R_{even}$ ). Как видно, интенсивность полосы  $R_2$  существенно уменьшается на всём протяжении фазы  $R_I$ , в расплаве эта полоса вовсе пропадает. Интенсивность полосы  $R_4$  меняется менее однозначно при переходах между ротационными фазами, что мы связываем с возникновением концевых гош-дефекта при  $\tilde{\nu} = 1079.0 \text{ см}^{-1}$  (см. далее), вследствие чего полоса остаётся различимой и в спектре расплава. Остальные полосы прогрессии  $R_{even}$  (от  $R_6$  до  $R_{18}$ ) также уменьшаются по интенсивности в очень узком интервале  $\Delta T = 47.4 - 47.5^\circ\text{C}$ , и в спектре фазы  $R_{II}$  остаются слабыми, но различимыми только полосы  $R_8$  (точнее  $P_{19} + R_8$ ) и  $R_{18}$ . Полоса  $R_{18}$  выделяется и в расплаве, что, вероятно, обусловлено активацией некоторого слаболокализованного дефекта  $m > 1$  (см. объяснение далее).

Хотелось бы подчеркнуть, что в спектрах ротационных фаз  $R_I$  и  $R_{II}$  тетракозана C24 также наблюдаются новые полосы  $\tilde{\nu} \approx 1099$  и  $1131 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4.3 (b)), соответствующие появлению нечётных членов прогрессии  $R_3$  и  $R_I$  ( $R_{odd}$ ), не характерных для чётных гомологов и указывающих на возникновение концевых гош-дефектов (аналогично появлению чётных мод прогрессии маятниковых колебаний  $P_{even}$ ).

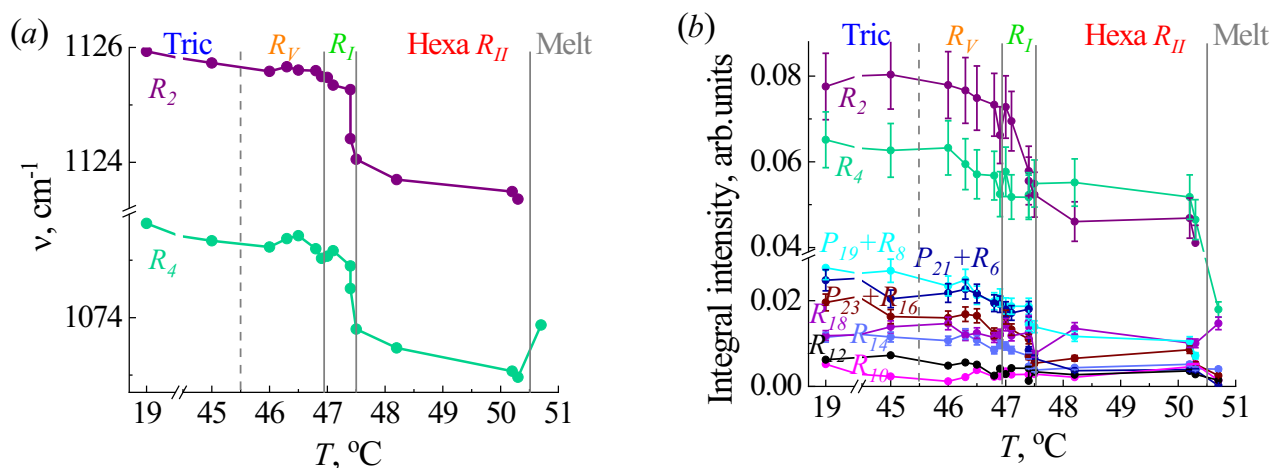


Рис. 4.7. Температурные изменения ИК спектров тетракозана C24 в области прогрессии скелетных колебаний  $R_k$ : температурные зависимости положения максимумов наиболее сильных полос прогрессии (a), температурные зависимости интегральных интенсивностей для всех полос прогрессии (b). [A8]

Таким образом, уменьшение интенсивности полос  $P_{odd}$  и  $R_k$  ( $R_{even}$  в случае C24) наблюдается 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 C23 вблизи перехода  $R_V \rightarrow R_I$ , тогда как для C24 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. Хотелось бы отметить, что интенсивность полос, отнесённых к  $P_{even}$  (и  $R_{odd}$  в случае C24) модам неплоских молекул, увеличивается при переходах между ротационными фазами и особенно при переходе в фазу  $R_{II}$ . С ростом температуры в ИК спектрах обоих гомологов наблюдаются прерывистые изменения, свидетельствующие о термической активации неплоских конформационных дефектов при переходах  $R_V \rightarrow R_I$  и  $R_I \rightarrow R_{II}$ . Таким образом, концентрация неплоских конформеров изменяется скачкообразно и при этом постепенно увеличивается с повышением температуры.

Как было описано в разделе 2.4, одними из наиболее простых и низкоэнергетических нерегулярных конформеров являются концевые гош-дефекты. Изменения интегральных интенсивностей полос поглощения (концентрации) обнаруженных в исследуемой области спектра концевых гош-

дефектов  $gt_m$  (частоты которых приведены в табл. 4.2) при нагревании гомологов C23 и C24 представлены на рис. 4.8. Как уже упоминалось ранее, даже в исходных низкотемпературных фазах гомологов присутствует небольшое число молекул с концевыми дефектами, среди которых преобладают дефекты  $gt_m > 5$  на основании данных об интегральных интенсивностях соответствующих полос поглощения. С повышением температуры концентрации всех дефектов постепенно возрастают, испытывая значительные скачки при переходах между ротационными фазами.

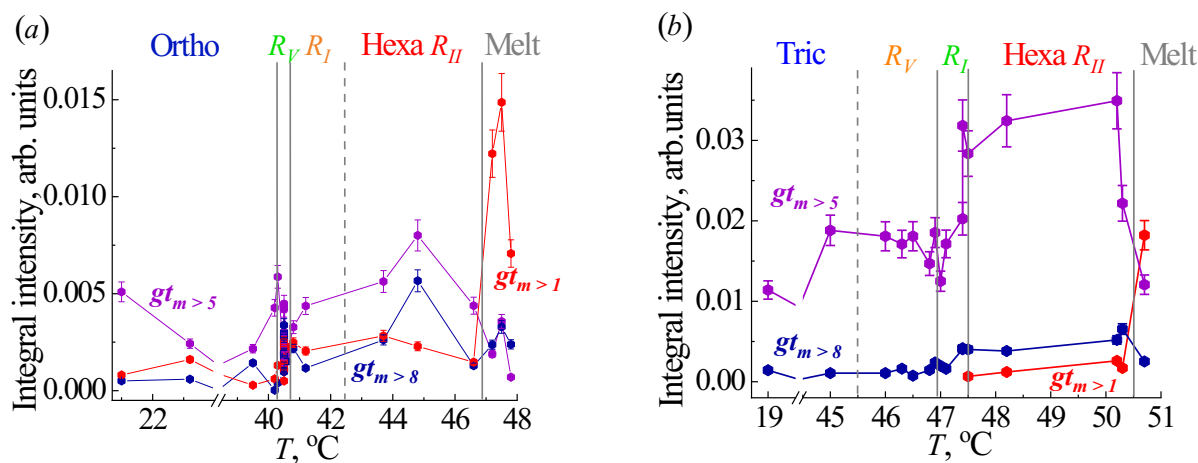


Рис. 4.8. Температурные зависимости интегральных интенсивностей ИК полос трикозана C23 (a) и тетракозана C24 (b), связанных с концевыми гош-дефектами  $gt_m$ , обнаруженными в области прогрессий  $P_k$  и  $R_k$ . [A8,A11]

Можно заключить, что в твёрдых фазах n-алканов преобладают концевые дефекты с большой степенью локализации ( $m > 5$ ), что подчёркивает сохранение большинством молекул регулярных транс-конформаций в сердцевинах ламелей на протяжении всех полиморфных превращений. Переход в моноклинную фазу  $R_V$  облегчается преимущественно за счёт активации этих же конформеров. Дальнейшему переходу  $R_V \rightarrow R_I$  в трикозанах C23 способствуют все типы концевых дефектов, поэтому можно сделать вывод, что уже в фазе  $R_I$  появляются молекулы с более чем одним дефектом на цепь (вероятно, среди них появляются и кинки в сердцевинах ламелей). На переход в гексагональную фазу  $R_{II}$  в значительной степени реагируют лишь сильно локализованные дефекты, вероятно, тем самым увеличивая общее число дефектных молекул. Однако в тетракозанах C24 только на этом этапе возникают слаболокализованные дефекты ( $m > 1$ ), т.е. только в фазе  $R_{II}$  в C24

появляются молекулы с более чем одним дефектом на цепь. И, наконец, в расплаве остаются в основном только дефекты с малой степенью локализации, что повышает вероятность образования нескольких нерегулярных конформеров в одной цепи.

Следует отметить, что проанализированные выше концевые дефекты и соответствующие им полосы поглощения в литературе определены однозначно. Однако в исследуемой области спектра явно присутствуют и другие слабые полосы (рис. 4.3), вероятно, соответствующие другим типам конформеров. Так, например, полосы при  $\tilde{\nu} \approx 805$  и  $856 \text{ см}^{-1}$ , отнесённые нами к чётным членам прогрессии маятниковых колебаний  $C_{23}$  ( $P_{12}$  и  $P_{14}$ ), могут, согласно [93], также соответствовать термической активации высокоэнергетических дефектов, значительно искажающих регулярную структуру цепи,  $-t_m g t_n-$  ( $m, n > 3$ ) и  $-t g_m t-$  ( $m > 1$ ) соответственно, поскольку присутствуют в спектрах обоих  $n$ -алканов. Выявленная нами в спектре  $C_{23}$  полоса при  $\tilde{\nu} \approx 768 \text{ см}^{-1}$  ( $P_{10}$ ) обнаруживается также и в спектре  $C_{24}$  и может быть отнесена к концевому гош-дефекту  $g t_m$  [107]. Кроме того, в литературе имеются сведения и о других концевых дефектах в  $n$ -алканах при нагревании, которые возникают в остальном в плоских цепях с транс-конформацией, например, концевые  $t g-$  и  $g g-$  [93,107,135,136], которые мы обнаруживаем в спектрах обоих  $n$ -алканов на частотах  $\tilde{\nu} \approx 845$  и  $869 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Такие дефекты также приводят к значительным загибам концов цепей, а следовательно, являются более энергозатратными.

Несмотря на большое количество имеющейся литературы о возможных конформационных дефектах в  $n$ -алканах, нам не удалось найти какой-либо информации о дефектах, соответствующих полосам поглощения в спектре  $C_{23}$  при  $\tilde{\nu} = 1075.8$  и  $1120.4 \text{ см}^{-1}$ , хотя для этих полос характерно чёткое увеличение интегральных интенсивностей при переходе в ротационные фазы (рис. 4.9). При этом первая полоса ведёт себя аналогично полосе, обусловленной концевым дефектом  $g t_{m > 1}$  на частоте  $\tilde{\nu} = 1080.8 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет предположить связь этой полосы с неким слабо локализованным дефектом. Вероятно, именно этот дефект является причиной, по которой полоса  $R_4$  в спектре  $C_{24}$  остаётся различимой в расплаве. Вторая полоса в спектре  $C_{23}$ , как уже было отмечено ранее, близка по

частоте с  $R_2$  и оказывает на неё значительное влияние. Можно предположить, что эта полоса обусловлена появлением некоего сильно локализованного конформационного дефекта, поскольку она исчезает в расплаве. Эти две полосы, связанные с некоторыми неопознанными конформационными дефектами, хорошо выделяются в спектрах С23, но с большой вероятностью присутствуют и в спектрах С24 (однако перекрываются другими полосами).

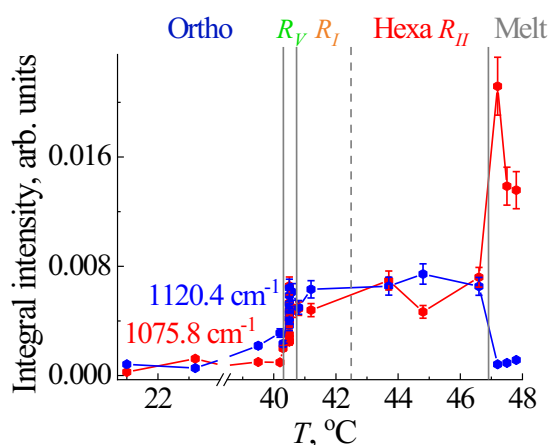


Рис. 4.9. Температурные зависимости интегральных интенсивностей ИК полос в спектре С23, связанных с некоторыми неопознанными конформационными дефектами. [A11]

Как упоминалось ранее, в спектрах *n*-алканов отчётливо выражены достаточно интенсивные полосы поглощения, отнесённые к маятниковым колебаниям концевых метильных  $\text{CH}_3$  групп. Полоса почти постоянной частоты вблизи  $890\text{ cm}^{-1}$  ( $\beta$ ) принадлежит смешанным скелетным колебаниям и *in-plane* маятниковым колебаниям метильной группы, и эти колебания локализованы на концах молекулы [92,137]. Для достаточно длинных молекул мода с колебаниями обоих концов в фазе практически вырождается в моду с концами в противофазе, поскольку метильные группы одной молекулы расположены слишком далеко и не взаимодействуют друг с другом напрямую. В случае коротких *n*-алканов (до  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ) два конца молекулы, естественно, заметно взаимодействуют, что и приводит к расщеплению полосы  $890\text{ cm}^{-1}$  на два симметричных компонента, оба из которых активны для нечётных гомологов *n*-алканов.

Таким образом, в спектрах исследуемых нами гомологов C23 и C24 при  $T_{\text{room}}$  удаётся выделить сильную полосу поглощения in-plane маятникового колебания  $\text{CH}_3$  групп, относящуюся именно к моде колебаний концов цепи в противофазе, на частотах  $\tilde{\nu}(\beta) = 891.0$  и  $891.5 \text{ см}^{-1}$  для C23 и C24 соответственно. При этом в спектрах обоих гомологов полоса  $\beta$  является асимметричной. Это хорошо видно в случае C23 на рис. 4.1 (a), поскольку вблизи  $\beta$  проявляется член прогрессии маятниковых колебаний  $P_{15}$  на частоте  $\tilde{\nu} = 884.9 \text{ см}^{-1}$ , что существенно затрудняет анализ изменений этих налагающихся полос при нагревании. В спектре C24 также наблюдается слабое низкочастотное плечо полосы  $\beta$  на частоте  $\tilde{\nu} = 886.8 \text{ см}^{-1}$ , однако причина его появления в данном случае может быть связана с колебанием двух концевых метильных групп молекулы в фазе (вероятно, в спектре C23 это слабое плечо скрыто более сильной полосой  $P_{15}$ ).

Следует подчеркнуть, что локализованное колебание  $\beta$  считается удивительно конформационно-зависимым [107] и, следовательно, может отражать изменения конформации концов цепи, связанные с появлением концевых дефектов. В этой связи необходимо проследить за температурными изменениями спектров C23 и C24 в области  $890 \text{ см}^{-1}$  при нагревании (рис. 4.10). Действительно оказалось, что частота этой локализованной моды не остаётся постоянной в исследуемом температурном диапазоне, а также испытывает частотный сдвиг при температурах, соответствующих переходам между ротационными фазами.

Рассмотрим подробнее температурные изменения полосы  $\beta$ , наблюдаемые в спектре C23 (рис. 4.10 (a)). Нужно отметить, что число полос в этой области при нагревании C23 явно увеличивается, поскольку уже при  $\Delta T = 40.2 - 40.3^\circ\text{C}$  у полосы  $\beta$  при существенном уменьшении её интенсивности появляется дополнительное низкочастотное плечо при  $\tilde{\nu} = 887.5 \text{ см}^{-1}$ . При дальнейшем нагревании в интервале  $\Delta T = 40.3 - 40.5^\circ\text{C}$  при переходе в ротационную фазу  $R_V$  две рассматриваемые полосы сначала сравниваются по интенсивности, затем полоса с  $\tilde{\nu} = 887.5 \text{ см}^{-1}$  становится основной, а исходная полоса сдвигается до  $\tilde{\nu} = 890.5 \text{ см}^{-1}$  и оказывается в роли высокочастотного плеча. Кроме того, усиление полосы  $\tilde{\nu} = 887.5 \text{ см}^{-1}$  сопровождается появлением другого высокочастотного плеча при  $\tilde{\nu} =$

893.5  $\text{cm}^{-1}$ . При дальнейшем переходе в фазу  $R_I$  три анализируемые полосы сохраняют свои интенсивности, за исключением члена прогрессии  $P_{15}$ , влияние которого значительно ослабевает. При переходе в гексагональную фазу  $R_{II}$  в области колебания  $\beta$  остаются две полосы  $\tilde{\nu} = 887.8$  и  $892.6 \text{ cm}^{-1}$ .

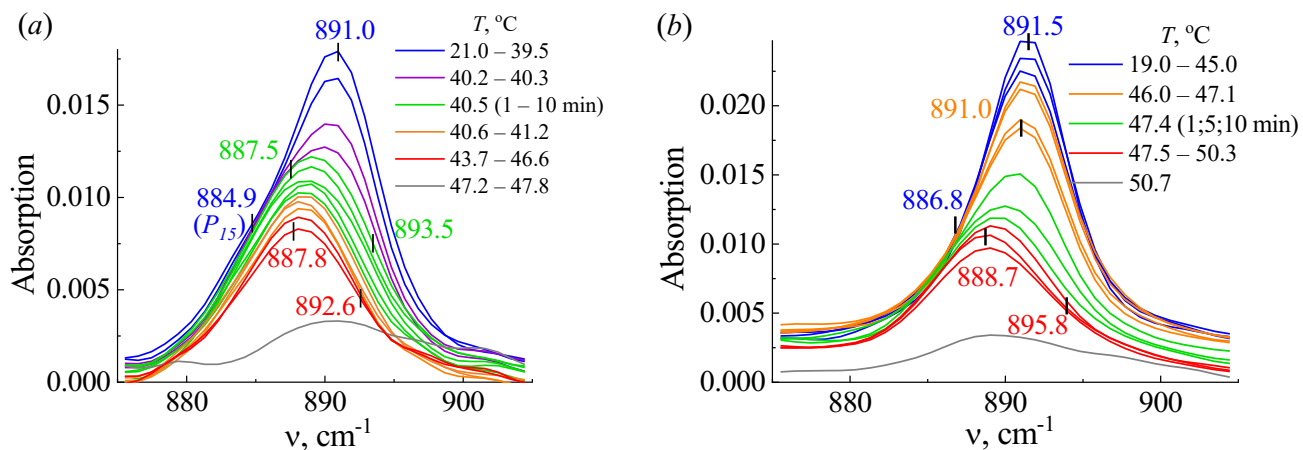


Рис. 4.10. Температурные изменения в области in-plane маятникового колебания метильных  $\text{CH}_3$  групп трикозана C23 (a) и тетракозана C24 (b) при нагревании. [A8,A11]

На основании наблюдаемых эффектов можно заключить, что первоначальные структурные изменения при нагревании C23 действительно возникают именно в приповерхностных слоях ламелей, содержащих концевые метильные группы, в то время как в сердцевинах ламелей все ещё сохраняется упорядоченная орторомбическая укладка молекул. К аналогичным выводам мы пришли при сравнении температурных изменений различных мод валентных колебаний C – H связей в разделе 3.5.

Рассмотрим аналогичную область спектра C24 вблизи  $890 \text{ cm}^{-1}$  ( $\beta$ ) (рис. 4.10 (b)). Как уже отмечалось, в низкотемпературном состоянии в спектре наблюдаются две полосы, которые не испытывают существенных изменений при переходе в ротационное состояние, что подчёркивает сделанный в разделе 3.5 вывод о том, что первоначальные перестроения структуры не затрагивают приповерхностных слоёв ламелей. При повышении температуры в ротационной фазе  $R_V$  основная полоса при  $\tilde{\nu} = 891.5 \text{ cm}^{-1}$  ослабевает и смещается по частоте до  $\tilde{\nu} = 891.0 \text{ cm}^{-1}$ . При переходе  $R_V \rightarrow R_I$  рассматриваемые полосы сравниваются по интенсивности. При дальнейшем

нагревании исходная полоса полностью пропадает, так что при переходе в гексагональную фазу  $R_{II}$  в области колебания  $\beta$  основной оказывается полоса  $\tilde{\nu} = 888.7 \text{ см}^{-1}$ , у которой появляется высокочастотное плечо при  $\tilde{\nu} = 895.8 \text{ см}^{-1}$ .

Пободное смещение частоты полосы  $\beta$  в низкочастотную область при твердофазном переходе в более коротком  $n$ -алкане было выявлено также в работе [107]. Можно предполагать, что эта полоса для всех  $n$ -алканов смещается в сторону более низких частот в результате увеличения конформационного беспорядка.

В работах Снайдера [85,92,95] были определены частоты маятниковых колебаний  $\beta$  метильной группы для гомологической серии  $n$ -алканов, на основании анализа которых было выявлено отличие частоты  $\beta$  в зависимости от типа симметрии кристаллической решётки гомолога: для триклинной структуры характерна одиночная полоса вблизи  $893 \text{ см}^{-1}$ , тогда как для моноклинной и орторомбической структур – дублеты  $888/893$  и  $891/894 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Данные частоты были определены при  $T = -180^\circ\text{C}$ , поэтому различия с полученными нами результатами при  $T_{\text{room}}$  являются естественными. Тем не менее, выявленные нами частоты полос в фазах  $R_V$  и  $R_I$  близки с дублетами, описанными Снайдером. Поскольку частоты  $\beta$  зависят от определённого типа взаимодействия концевых метильных групп в соседних ламелях, т.е. именно от структуры поверхности ламелей, а от не строения их сердцевин [133], то, вероятно, наклон молекул в ламелях оказывает некоторое влияние на значение частоты  $\beta$ . Именно этот факт позволил выявить ряд закономерностей между частотами  $\beta$  и упаковкой молекул в ламелях.

Можно утверждать, что существенные трансформации частот и интенсивностей полос в области  $\beta$  колебаний в случае С23 с исходной орторомбической симметрией суб-ячеек связаны именно с увеличением межламеллярного пространства при переходе в ротационные фазы ( $R_V$  и  $R_I$ ). Вышеописанные аналогичные результаты для С24 с исходными триклинными суб-ячейками были получены при переходе именно в высокотемпературную фазу  $R_{II}$ , что подчёркивает различия кинетики полиморфных превращений в гомологах разной чётности. Увеличение межламеллярного пространства приводит к

ослаблению ван-дер-ваальсова взаимодействия между концевыми группами соседних ламелей ( $-\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3 -$ ) и к возможности некоторого поворота концевых  $\text{CH}_3$  групп относительно остальной цепи. Таким образом, концевым группам необходимо определённым образом изменить своё пространственное расположение в более свободном межламеллярном пространстве, что соответствует в случае C23 переходу молекул из вертикального расположения молекул в исходной орторомбической фазе к наклонному в фазе  $R_V$ , тогда как в случае C24 наибольшее изменение приповерхностных слоёв ламелей обусловлено переходом двухслойной последовательности укладки ламелей (АВА...) в фазах  $R_V$  и  $R_I$  к трёхслойной (АВСА...) в фазе  $R_{II}$  (рис. 1.10). Важно отметить, что выявленные различия в перестроении структуры кристаллов вызваны влиянием симметрии молекул (цис/транс) *n*-алканов разной чётности.

### 4.3 Анализ температурных изменений полос в области прогрессий веерных колебаний $\text{CH}_2$ групп

Как обсуждалось в разделе 2.4, в твёрдых фазах *n*-алканов при нагревании могут возникать также дефекты, содержащие две гош-связи: кинки ( $gtg$  и  $gtg^*$ ) и двойные гош-дефекты ( $gg$ ). Этим локальным конформационным структурам соответствуют ИК полосы постоянной частоты, наблюдаемые в области  $\tilde{\nu} = 1170 - 1400 \text{ см}^{-1}$ , связанной с низкоинтенсивной прогрессией веерных колебаний  $\text{CH}_2$  групп ( $W_k$ ) и сильным поглощением симметричного ножничного колебания метильной  $\text{CH}_3$  группы ( $U_{\text{CH}_3}$ ) при  $\tilde{\nu} \approx 1370 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4.11) [85]. Характерно, что для нечётных гомологов ИК-активны все  $N$  веерных колебаний (при этом  $k$ -чётные моды менее интенсивные), а для чётных – активны только  $k$ -нечётные моды ( $N/2$ ) [92], что согласуется с данными, представленными в табл. 2.1. Кроме того, в области  $\tilde{\nu} = 1170 - 1300 \text{ см}^{-1}$  возможно появление прогрессии крутильных колебаний  $\text{CH}_2$  групп ( $T_k$ ). Однако, как было подчёркнуто в разделе 2.3, интенсивность ИК поглощения крутильных колебаний слишком мала, поэтому мы не будем их рассматривать.

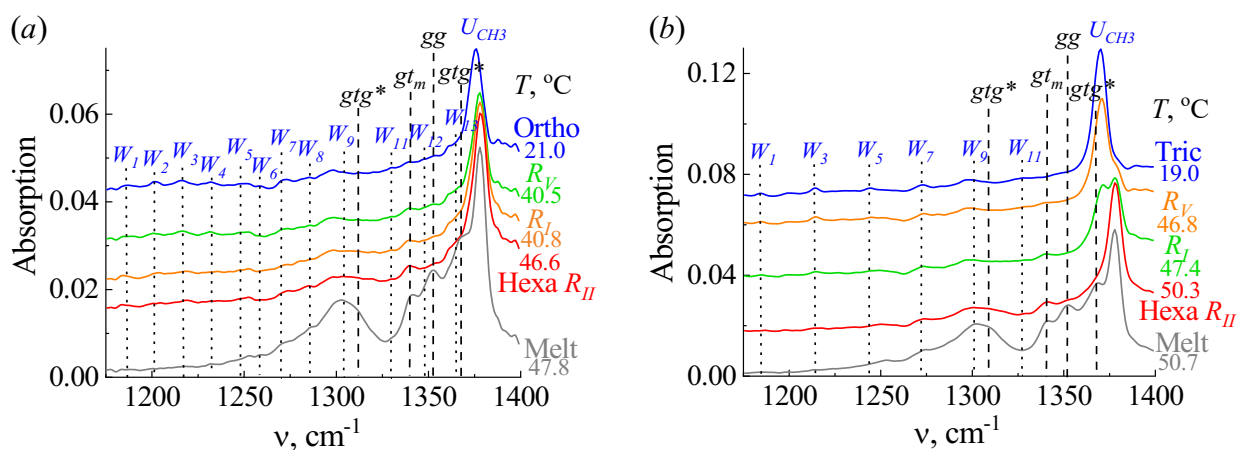


Рис. 4.11. ИК спектры в области прогрессии веерных колебаний  $\text{CH}_2$  групп ( $W_k$ ) различных фазовых состояний трикозана C23 (a) и тетракозана C24 (b) при нагревании. Отмечены полосы поглощения симметричного ножничного колебания метильной  $\text{CH}_3$  группы ( $U_{\text{CH}_3}$ ) и различных конформационных дефектов.

Поскольку полосы в прогрессии веерных колебаний  $W_k$  в спектрах обоих гомологов также оказываются очень слабыми по интенсивности, не представляется возможным провести строгое соотнесение полос с их частотами. В этой связи детальный анализ температурных изменений веерных колебаний затруднён и не будет представлен.

В исследуемом спектральном диапазоне обнаружены следующие типы нерегулярных конформеров: кинки  $gtg^*/gtg$ , концевые  $gt_m$  и двойные  $gg$  гош-дефекты, частоты поглощения которых приведены в табл. 4.3. Выявленные значения частот соответствуют ожидаемым значениям по литературным данным (табл. 2.2).

Таблица 4.3. Экспериментальные частоты поглощения конформационных дефектов, выявленных в областях  $\tilde{\nu} = 1170 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  спектров твёрдых фаз n-алканов C23 и C24.

Н-алкан	C23	C24
Тип дефекта	Частота, $\text{cm}^{-1}$	
Концевой гош-дефект $gt_m$ ( $m \geq 1$ )	1340.6	1340.8
Кинк $t_m(gtg^*)t_m$ или $t_m(gtg)t_m$ ( $m \geq 0$ )	1311.3	1313.3
	1370.6	1368.1
Двойной гош-дефект $gg$ ( $m \geq 0$ )	1352.2	1352.2

В литературе нет чёткого разграничения между полосами поглощения  $\tilde{\nu} \approx 1306$  и  $1368 \text{ см}^{-1}$ , связанными с образованием кинк-дефектов типа  $t_m(gtg^*)t_m$  или  $t_m(gtg)t_m$ . При этом некоторые авторы предполагают, что дефект  $gtg$  не может возникнуть в твёрдом теле и его не рассматривают [82]. Другие авторы считают более вероятным, что полоса  $\tilde{\nu} \approx 1368 \text{ см}^{-1}$  обусловлена появлением кинка  $gtg$  предпочтительнее, чем  $gtg^*$  [93]. При дальнейшем анализе обе полосы мы будем связывать с кинком  $gtg^*$ , поскольку, как описано в разделе 2.4, он легче встраивается в кристаллическую структуру, а следовательно, является наиболее вероятным для твёрдых фаз n-алканов.

При нагревании n-алканов число различных конформеров возрастает, что приводит к всё большему разупорядочению системы. Значительное увеличение интенсивности полос поглощения дефектов (их концентрации) наблюдается только при переходе гомологов в жидкое состояние (расплав) (рис. 4.11). Кроме того, наблюдаемое при нагревании значительное уширение налагающихся полос в области  $\tilde{\nu} \approx 1300 - 1315 \text{ см}^{-1}$  (при температурах вблизи  $T_m$ ) в спектрах обоих гомологов (рис. 4.11) может быть вызвано тем, что возникающие кинк-дефекты  $gtg^*$  не локализуются в строго определённых частях молекул n-алкана, а распределяются по длинам молекул всевозможным образом [82]. При этом на более низких частотах (вплоть до  $\tilde{\nu} \approx 1200 \text{ см}^{-1}$ ) могут проявляться моды менее локализованных веерных колебаний метиленовых групп, расположенных в непосредственной близости от появившегося кинка. При этом, где бы кинк  $gtg^*$  не был расположен в цепи, расчёты свидетельствуют о появлении основной частоты при  $\tilde{\nu} \approx 1313 \text{ см}^{-1}$  [82]. В этой связи мы в своей работе анализируем наиболее близкую к этому значению частоту поглощения в спектрах гомологов и связываем именно её возникновение с образованием кинка  $gtg^*$  (значения частот приведены в табл. 4.3, и соответствующие полосы поглощения отмечены на рис. 4.11).

Даже незначительное 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

сохранения коротких транс-последовательностей в кристаллических сердцевинах ламелей даже вблизи  $T_m$  (в гексагональной фазе  $R_{II}$ ).

Особое внимание необходимо уделить термической активации выявленных конформационных дефектов при полиморфных превращениях.

Анализ температурных изменений интегральных интенсивностей полос поглощения выявленных в спектре С23 конформеров представлен на рис. 4.12. Как и следовало ожидать, небольшое число нерегулярных конформеров наблюдается уже в исходной низкотемпературной орторомбической фазе. Однако среди них наибольшими концентрациями обладают концевые  $gt_m$  и двойные  $gg$  гош-дефекты. Отметим, что, как описано в разделе 2.4, двойные гош-дефекты в твёрдых фазах н-алканов также могут возникать только на концах цепей.

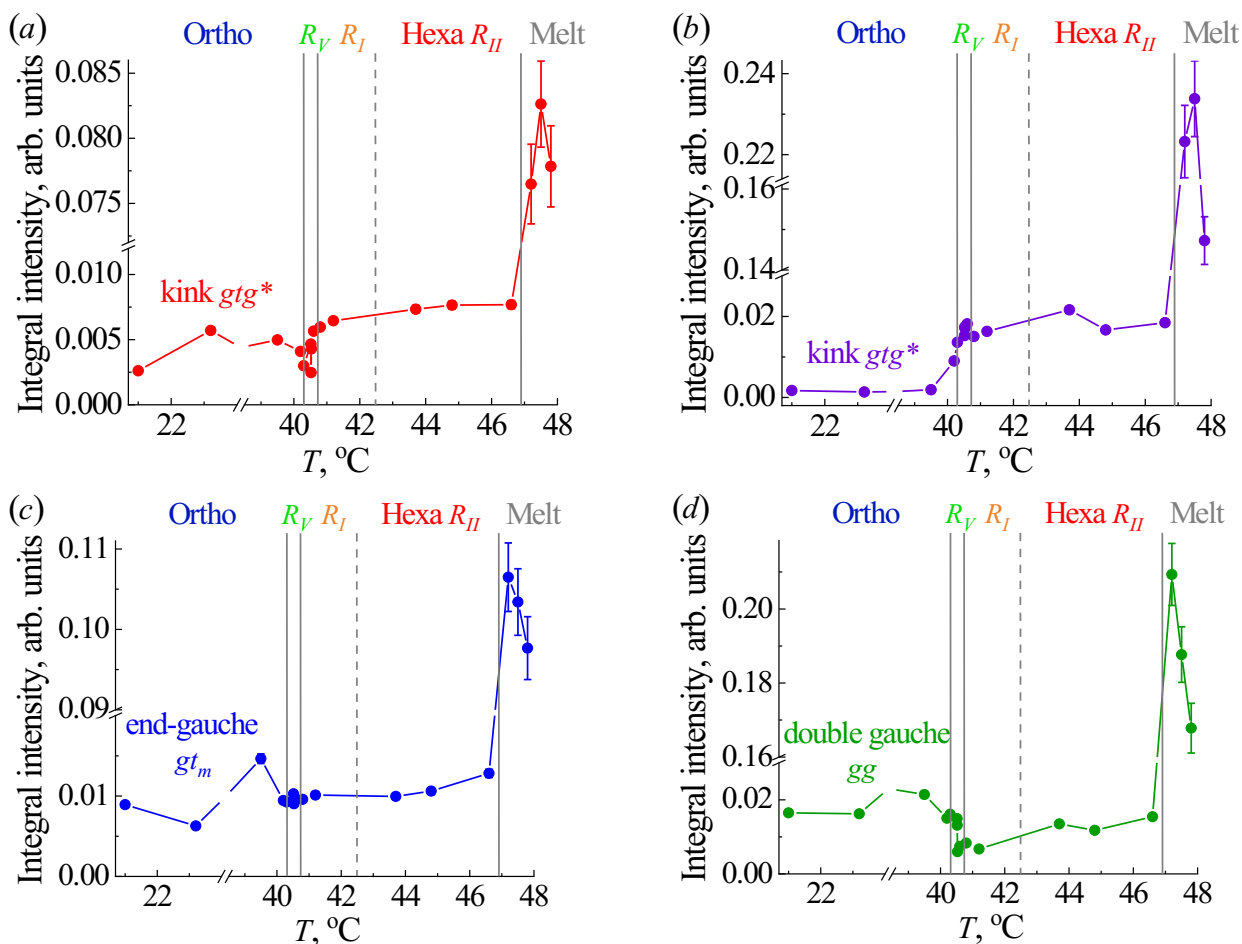


Рис. 4.12. Температурные зависимости интегральных интенсивностей полос поглощения, связанных с конформерами:  $gtg^*$  ( $\tilde{\nu} \approx 1311\text{ см}^{-1}$ ) (a),  $gtg^*$  ( $\tilde{\nu} \approx 1371\text{ см}^{-1}$ ) (b),  $gt_m$  ( $\tilde{\nu} \approx 1341\text{ см}^{-1}$ ) (c) и  $gg$  ( $\tilde{\nu} \approx 1352\text{ см}^{-1}$ ) (d), в спектре трикозана С23. [A7]

Из рис. 4.12 следует, что при нагревании концентрации дефектов меняются скачкообразно. Наблюдается резкое увеличение числа концевых гош-дефектов, предшествующее переходу в фазу  $R_V$ , что также можно отметить на рис. 4.8 (a) для дефектов  $gt_m > 8$  с большой степенью локализации. Характерно, что при переходе в саму фазу  $R_V$  число кинков  $gtg^*$  ( $\tilde{\nu} \approx 1311 \text{ см}^{-1}$ ) и двойных  $gg$  гош-дефектов, напротив, несколько уменьшается. Кроме того, оказалось, что среди исследуемых дефектов только кинки в значительной степени активируются при твердофазном переходе  $R_V \rightarrow R_I$ , их концентрации возрастают около  $T = 40.6^\circ\text{C}$ , тогда как число концевых  $gt_m$  и двойных  $gg$  гош-дефектов практически не меняется. При дальнейшем нагревании концентрации всех выявленных дефектов немного увеличиваются, в том числе, и на протяжении всей гексагональной фазы  $R_{II}$ . Значительное же возрастание концентрации исследуемых конформационных дефектов происходит только при переходе вещества в расплав.

Аналогичный анализ термической активации конформационных дефектов был проведён для С24 (рис. 4.13). Вновь отметим, что некоторое количество неплоских конформеров наблюдается и в исходной триклинной фазе. Как и в случае С23, при нагревании происходит небольшое увеличение числа концевых гош-дефектов, предшествующее переходу в фазу  $R_V$ . Подобное поведение было выявлено для дефектов  $gt_m > 5$  (рис. 4.8 (b)). При дальнейшем нагревании, вблизи перехода  $R_V \rightarrow R_I$ , наблюдается некоторое возрастание числа кинков  $gtg^*$  ( $\tilde{\nu} \approx 1313$  и  $1368 \text{ см}^{-1}$ ). Однако при самом переходе  $R_V \rightarrow R_I$  скачком возрастают концентрации кинков  $gtg^*$  ( $\tilde{\nu} \approx 1368 \text{ см}^{-1}$ ), концевых  $gt_m$  и двойных  $gg$  гош-дефектов. При переходе в гексагональную фазу  $R_{II}$  концентрации всех исследуемых конформационных дефектов вновь возрастают скачком. Вместе с тем при дальнейшем нагревании на протяжении всей фазы  $R_{II}$  число дефектов практически не меняется, за исключением двойных  $gg$  гош-дефектов, которые почти полностью исчезают в высокотемпературой твёрдой фазе. Как и следовало ожидать, концентрации различных конформационных дефектов значительно возрастают только при приближении к температуре плавления образца  $T_m$ .

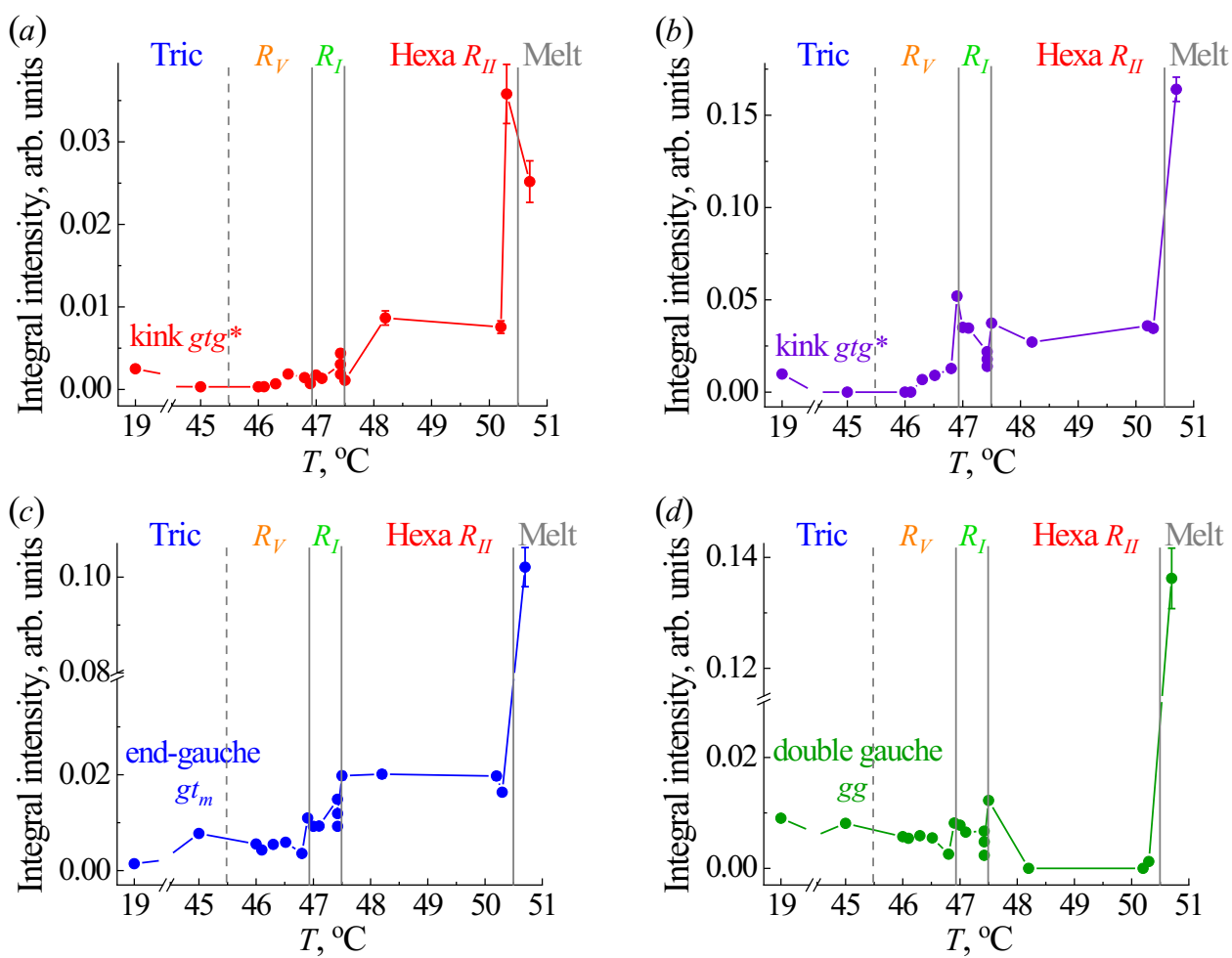


Рис. 4.13. Температурные зависимости интегральных интенсивностей полос поглощения, связанных с конформерами:  $gtg^*$  ( $\tilde{\nu} \approx 1313 \text{ см}^{-1}$ ) (a),  $gtg^*$  ( $\tilde{\nu} \approx 1368 \text{ см}^{-1}$ ) (b),  $gt_m$  ( $\tilde{\nu} \approx 1341 \text{ см}^{-1}$ ) (c) и  $gg$  ( $\tilde{\nu} \approx 1352 \text{ см}^{-1}$ ) (d), в спектре тетракозана C24. [A3]

Можно сделать вывод, что даже незначительное увеличение концентрации конформационных дефектов разного типа создаёт достаточную «рыхлость» кристаллической решётки, необходимую для возникновения промежуточных ротационных фаз. Более того, при полиморфных превращениях заметно возрастают только концентрации кинков  $gtg^*$  и концевых  $gt_m$  дефектов. Максимальные же концентрации дефектов, достигаемые в твёрдых фазах н-алканов, связаны с высокой степенью свободы молекул и их подвижностью при гексагональной упаковке.

Следует отметить, что анализ изменений концентрации кинков  $gtg^*$  в спектрах обоих н-алканов осложнён из-за близости соответствующей полосы ( $\tilde{\nu} = 1370.6 \text{ см}^{-1}$  для C23,  $\tilde{\nu} = 1368.1 \text{ см}^{-1}$  для C24) по частоте к интенсивной моде

метильных ножничных колебаний  $U_{CH_3}$  при  $\tilde{\nu} \approx 1370 \text{ см}^{-1}$ , которая значительно трансформируется при полиморфных превращениях, как это следует из рис. 4.11.

Рассмотрим подробнее температурные изменения моды метильных ножничных колебаний  $U_{CH_3}$  в спектрах обоих гомологов C23 и C24 (рис. 4.14). Оказалось, что частоты этой локализованной моды испытывают значительный сдвиг при температурах, соответствующих переходам между ротационными фазами. Важно подчеркнуть, что на основании полученных данных колебание  $U_{CH_3}$  можно считать заметно более чувствительным к изменениям конформации концов цепи, связанным с появлением концевых дефектов, чем рассмотренные в разделе 4.2 изменения маятникового колебания  $\beta$  концевой группы.

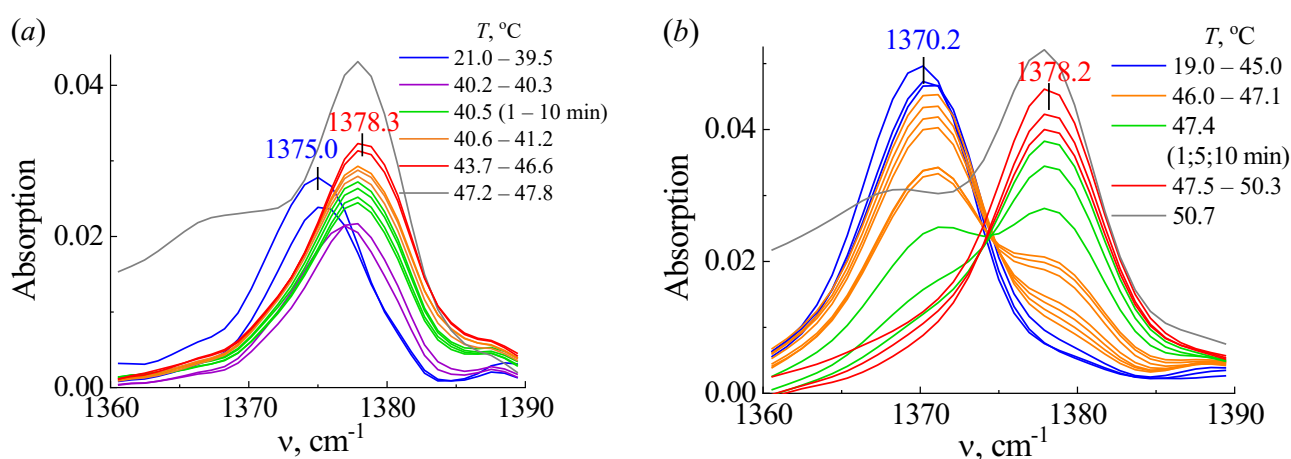


Рис. 4.14. Температурные изменения в области симметричного ножничного колебания метильной  $\text{CH}_3$  группы трикозана C23 (a) и тетракозана C24 (b) при нагревании.

Температурные трансформации моды  $U_{CH_3}$  в спектре C23 представлены на рис. 4.14 (a), а соответствующие температурные зависимости частоты и интегральной интенсивности на рис. 4.15 (a) и (b) соответственно. В исходной низкотемпературной орторомбической фазе C23 мода  $U_{CH_3}$  наблюдается при  $\tilde{\nu} = 1375.0 \text{ см}^{-1}$ . Необходимо отметить, что уже при  $\Delta T = 40.2 - 40.3^\circ\text{C}$  на фоне существенного уменьшения интенсивности полосы  $U_{CH_3}$  происходит также значительный сдвиг её частоты до значения  $\tilde{\nu} = 1377.6 \text{ см}^{-1}$ . При дальнейшем переходе в ротационную фазу  $R_V$  интенсивность полосы начинает существенно увеличиваться, а частота продолжает смещаться к значению  $\tilde{\nu} = 1377.9 \text{ см}^{-1}$  вплоть

до перехода в фазу  $R_I$ . При последующем нагревании на протяжении всей высокотемпературной гексагональной фазы  $R_{II}$  сохраняются постоянные значения частоты  $\tilde{\nu} = 1378.3 \text{ см}^{-1}$  и интенсивности полосы  $U_{CH_3}$ . Характерно, что при переходе n-алкана в жидкое состояние (расплав) значение частоты практически не изменяется ( $\tilde{\nu} = 1378.2 \text{ см}^{-1}$ ), а интенсивность существенно возрастает.

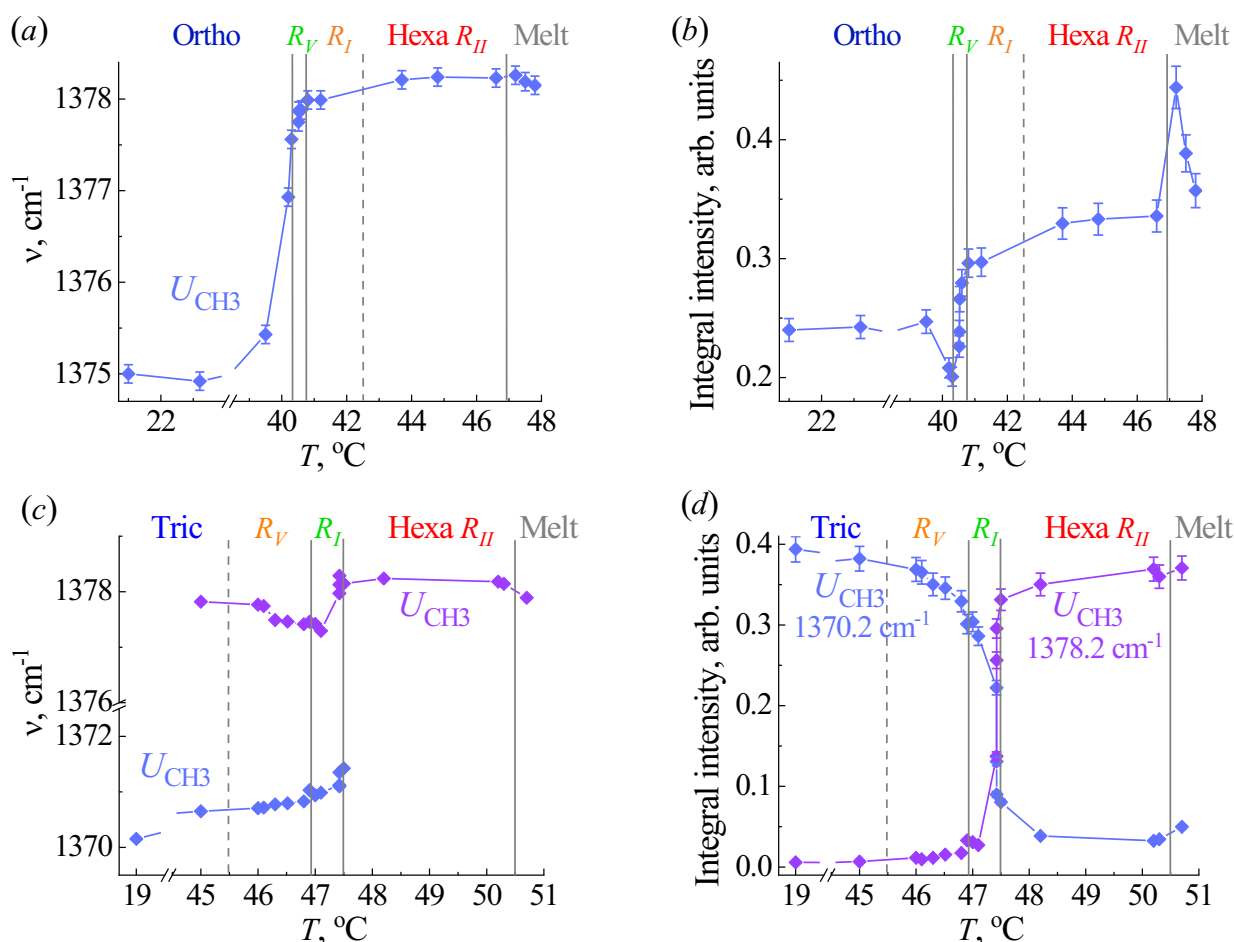


Рис. 4.15. Температурные зависимости частоты (a) и интегральной интенсивности (b) полосы поглощения симметричного ножничного колебания метильной  $\text{CH}_3$  группы ( $U_{CH_3}$ ) трикозана C23. Температурные зависимости частот (c) и интегральных интенсивностей (d) полос поглощения симметричного ножничного колебания метильной  $\text{CH}_3$  группы ( $U_{CH_3}$ ) тетракозана C24.

Необходимо вновь подчеркнуть, что структурные перестроения трикозана C23 при полиморфных превращениях зарождаются именно в межламеллярном пространстве и лишь затем распространяются на сердцевины ламелей.

Аналогичным образом рассмотрим температурные трансформации моды  $U_{CH_3}$  в спектре C24 (рис. 4.14 (b)). Температурные зависимости частоты и

интегральной интенсивности полосы  $U_{CH_3}$  представлены на рис. 4.15 (c) и (d) соответственно. В исходной триклинной фазе  $C24$  моде  $U_{CH_3}$  соответствует полоса поглощения при  $\tilde{\nu} = 1370.2 \text{ см}^{-1}$ , значение частоты которой постепенно увеличивается при нагревании. Характерно, что уже при  $T = 41.5^\circ\text{C}$  у полосы  $\tilde{\nu} = 1370.6 \text{ см}^{-1}$  появляется слабое высокочастотное плечо при  $\tilde{\nu} = 1378.2 \text{ см}^{-1}$ . При дальнейшем переходе в ротационную фазу  $R_V$  и на всём её протяжении основная полоса существенно ослабевает, тогда как интенсивность высокочастотного плеча начинает возрастать. При переходе в фазу  $R_I$  интенсивности полос сначала сравниваются, затем полоса при  $\tilde{\nu} = 1378.2 \text{ см}^{-1}$  становится основной, а исходная полоса сдвигается до  $\tilde{\nu} = 1371.4 \text{ см}^{-1}$  и оказывается в роли слабого низкочастотного плеча. Таким образом, в фазах  $R_V$  и  $R_I$  наблюдается явное сосуществование двух полос для моды  $U_{CH_3}$  (рис. 4.14 (b)). При последующем нагревании на протяжении всей высокотемпературной гексагональной фазы  $R_{II}$  сохраняется постоянное значение частоты  $\tilde{\nu} = 1378.2 \text{ см}^{-1}$  полосы  $U_{CH_3}$ , а интенсивность продолжает немного увеличиваться. В расплаве интенсивность полосы практически не изменяется, но частота смещается к значению  $\tilde{\nu} = 1377.9 \text{ см}^{-1}$ .

Существенный сдвиг частоты моды  $U_{CH_3}$  от значения  $\tilde{\nu} \approx 1375 \text{ см}^{-1}$  до  $\tilde{\nu} \approx 1378 \text{ см}^{-1}$  был выявлен также в литературе при переходе орторомбической фазы в гексагональную при нагревании  $n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$  [107]. Кроме того, поскольку полоса при  $\tilde{\nu} \approx 1378 \text{ см}^{-1}$  наблюдается в жидком состоянии для многих материалов с метильными группами [133,138], можно предполагать, что её появление в спектрах твёрдых фаз характерно для сильно разупорядоченных кристаллов.

На основании полученных данных можно заключить, что значения частоты и интенсивности полосы  $U_{CH_3}$  действительно в некоторой степени отражают строение кристаллических сердцевин ламелей, поскольку в различных структурах контакт концевых групп в соседних ламелях значительно видоизменяется в зависимости от вертикального или наклонного расположения молекул в ламелях. В конечном итоге, расположение концевых метильных групп определяет величину ван-дер-ваальсова взаимодействия между ними в межламеллярных прослойках кристаллов с различной укладкой молекул.

Таким образом, ножничное колебание  $\text{CH}_3$  группы оказывается весьма чувствительным к появлению концевых гош-дефектов и изменению укладки ламелей при полиморфных перестроениях.

#### 4.4 Выводы к Главе 4

В четвёртой главе детально проанализированы температурные изменения ИК спектров гомологов монодисперсных *n*-алканов C23 и C24 в областях наиболее интенсивных прогрессий полос поглощения (прогрессий маятниковых колебаний  $\text{CH}_2$  групп ( $P_k$ ), валентных (скелетных) колебаний C – C связей ( $R_k$ ) и веерных колебаний  $\text{CH}_2$  групп ( $W_k$ )).

Наличие прогрессий полос поглощения в ИК спектрах длинноцепочечных *n*-алканов является маркером конформационной упорядоченности молекул в ламелях, т.е. свидетельствует о регулярной транс-конформации молекул *n*-алканов. 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-структуры молекул при различных фазовых переходах.

Установлено, что в спектрах гомологов C23 и C24 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.

Более того, 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.

Кроме того, при нагревании *n*-алканов обнаружено возникновение новых слабых полос, относящихся к прогрессиям, но неактивных в ИК спектрах полностью транс-цепей. Появление таких слабых полос свидетельствует о незначительном отклонении структуры цепей от полностью транс-конформации, т.е. о появлении одиночных конформационных дефектов на концах цепей (даже в низкотемпературной твёрдой фазе). При этом интенсивность этих слабых полос, отнесённых к модам неплоских молекул, увеличивается при переходах между ротационными фазами и особенно при переходе в фазу  $R_{II}$ , что свидетельствует о термической активации неплоских конформационных дефектов при переходах  $R_V \rightarrow R_I$  и  $R_I \rightarrow R_{II}$ . Из чего следует, что концентрации неплоских конформеров изменяются скачкообразно и при этом постепенно увеличиваются с повышением температуры.

Вместе с тем каждой локальной конформационной структуре в колебательном спектре соответствует определённая полоса. Частоты наиболее вероятных дефектов известны в литературе. Таким образом, в спектрах гомологов С23 и С24 нам удалось при нагревании зарегистрировать термическую активацию конформационных дефектов, характерных для твёрдых фаз *n*-алканов.

Одними из наиболее низкоэнергетических нерегулярных конформеров, выявленных нами, являются концевые гош-дефекты  $gt_m$ , различающиеся по степеням их локализации в транс-цепи. Установлено, что в твёрдых фазах *n*-алканов преобладают концевые гош-дефекты с большой степенью локализации, что вновь указывает на появление одиночных дефектов на концах цепей, не нарушающих регулярную транс-конформацию молекул в сердцевинах ламелей на протяжении всех полиморфных превращений. Переход в моноклинную фазу  $R_V$  (о-

d переход) облегчается преимущественно за счёт активации этих же конформеров. Таким образом, переходу в ротационное состояние *n*-алканов разной чётности осуществляется за счёт образования именно концевых гош-дефектов  $gt_m$ .

Установлено, что переходу  $R_V \rightarrow R_I$  в трикозане C23 способствуют концевые гош-дефекты различных степеней локализации, а также кинк-дефекты  $gtg^*$ . 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 тетракозане C24 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. При этом наибольший вклад вносят именно кинк-дефекты.

Выявлено, что в случае C23 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 тетракозане C24 только на этом этапе возникают слаболокализованные гош-дефекты  $gt_m$ , т.е. только в фазе  $R_{II}$  в C24 появляются молекулы с более чем одним дефектом на цепь. Также в случае C24 при переходе  $R_I \rightarrow R_{II}$  активируется существенная концентрация кинков  $gtg^*$ .

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 маятникового ( $\beta$ ) и ножничного ( $U_{CH_3}$ ) 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.

Необходимо отметить, что выявленные трансформации  $\beta$  и  $U_{CH_3}$  колебаний  $CH_3$  групп полностью подтверждают полученные ранее результаты о том, что первоначальные структурные изменения при нагревании С23 действительно возникают именно в приповерхностных слоях ламелей, в то время как в сердцевинах ламелей все ещё сохраняется упорядоченная орторомбическая укладка молекул. Аналогичные температурные изменения колебаний  $CH_3$  групп в спектре С24 не демонстрируют подобного поведения, что подтверждает второстепенность перестройки межламеллярного пространства по отношению к изменению структуры сердцевин ламелей.

Выявлено, что частоты и интенсивности полос  $\beta$  и  $U_{CH_3}$  колебаний концевых групп в некоторой степени отражают строение кристаллических сердцевин ламелей, поскольку положение, занимаемое  $CH_3$  группой, значительно изменяется в зависимости от вертикального или наклонного расположения молекул в ламелях. Таким образом, упаковка молекул в ламели определяет и строение её поверхности. Кроме того, появление конформационных дефектов на концах цепей также оказывает существенное влияние на положение  $CH_3$  группы.

Установлено, что в случае С23 с исходной орторомбической симметрией суб-ячеек наиболее существенные трансформации контакта концевых групп в соседних ламелях происходят при переходе в ротационные фазы ( $R_V$  и  $R_I$ ), тогда как в случае С24 с исходными триклинными суб-ячейками аналогичные существенные изменения контакта концевых групп в соседних ламелях 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 ( $-\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3 -$ ) и к возможности некоторого поворота  $\text{CH}_3$  групп относительно остальной цепи. Таким образом, концевые группы имеют возможность изменить своё пространственное расположение в более свободном межламеллярном пространстве. В случае С23 значительные изменения поверхностных слоёв ламелей, обусловлены переходом молекул из вертикального расположения в исходной фазе к наклонному в фазе  $R_V$  (при o-d переходе). Вероятно, 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.

Можно заключить, что колебания  $\text{CH}_3$  группы оказываются чувствительным к появлению концевых гош-дефектов и изменению укладки ламелей при полиморфных перестроениях.

На основании всех проведённых исследований можно предполагать следующий механизм структурных перестроений n-алканов при нагревании.

Для нечётных n-алканов с исходной орторомбической симметрией суб-ячеек с ростом температуры величина Давыдовского расщепления полос уменьшается. Как показано в [54], именно уменьшение средних размеров доменов истинной орторомбической фазы (рис. 1.12) приводит к резкому уменьшению расщепления полос в дублетах деформационных колебаний. Это 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 (o-d переход). 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  $R_V$  их становится четыре в  $R_I$  (табл. 1.1). Последующее увеличение свободы вращения молекул в фазе  $R_{II}$  приводит к полному ориентационному беспорядку в расположении транс-зигзагов молекул в ламелях.

Для сравнения полиморфных превращений в чётных  $n$ -алканах нужно учесть исходную триклинную симметрию суб-ячеек. 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. Более того, нельзя исключать возможные рототрансляционные (винтовые) движения молекул, когда молекулы выходят из сердцевин ламелей на одну  $C - C$  связь и при этом поворачиваются на угол  $180^\circ$  [53] (рис. 4.16). Винтовые движения молекул могут способствовать образованию небольшого количества концевых гош-дефектов ( $gt_m$ ) и переходу исходной триклинной структуры в моноклинную  $R_V$  [30]. Отметим, что аналогичным образом и в исходной орторомбической структуре нечётных  $n$ -алканов появляются домены наклонной фазы  $R_V$ . Термическую активацию концевых гош-дефектов ( $gt_m$ ), предшествующую о-d переходу, мы зарегистрировали для обоих гомологов.

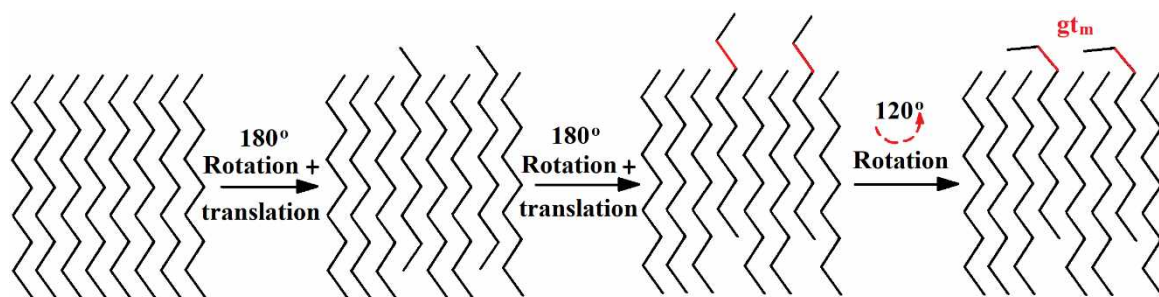


Рис. 4.16. Рототрансляционные движения молекул, приводящие к образованию концевых гош-дефектов  $gt_m$ .

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 том, что структурные перестроения в чётном *n*-алкане зарождаются в сердцевинах ламелей. Таким образом, в исходной триклинной фазе появится возможность образования доменов с искажёнными орторомбическими суб-ячейками (фазы  $R_V$ ). Одновременно с этим меняется и наклон молекул в ламелях (переход триклинной фазы в моноклинную  $R_V$ ). Можно заключить, что за счёт концевых дефектов в триклинной структуре локально возникают искажённые орторомбические домены  $R_V$  фазы, а дальнейшее метастабильное развитие  $R_I$  облегчает переход в гексагональную фазу.

Аналогично, подтверждаются результаты, полученные и для нечётных *n*-алканов. В данном случае 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 чувствуют уже колебания в сердцевинах ламелей.

Кроме того, для *n*-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 концевых гош-конформеров и кинков. Ослабление межмолекулярного взаимодействия приводит к образованию большинства конформеров именно в приповерхностных областях ламелей, поскольку регулярная транс-конформация

молекул сохраняется даже в высокотемпературной твёрдой фазе. Образование дефектов несколько увеличивает расстояние между соседними цепями, поэтому концам из 3 – 4 атомов углерода [107] 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 ( $-\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3 -$ ) в соседних ламелях, поскольку происходит смена взаимной укладки ламелей с двухсловной (АВА...) на трёхслойную (АВСА...).

Можно сделать вывод, что даже незначительное увеличение концентрации различных конформационных дефектов создает достаточную «рыхлость» кристаллической решётки, что способствует возникновению промежуточных ротационных фаз. На наш взгляд, именно конформационный беспорядок играет ключевую роль в процессах перестроения ротационно-кристаллических фаз.

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

Основные результаты представленных в Главе 4 исследований опубликованы в работах [А3,А7,А8,А11,А12].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе был решён ряд дискуссионных вопросов, связанных с фазовыми переходами в длинноцепочечных *n*-алканах, а именно, впервые методом ИК-Фурье спектроскопии проведено детальное исследование кинетики полиморфных превращений монодисперсных длинноцепочечных *n*-алканов с длинами цепей разной чётности (трикозана  $C_{23}H_{48}$  и тетракозана  $C_{24}H_{50}$ ) при нагревании. Благодаря высокой чувствительности и быстродействию ИК-Фурье спектроскопии к изменению типов симметрии суб-ячеек в кристаллических сердцевинах ламелей молекулярных кристаллов удалось установить многостадийную последовательность фазовых состояний гомологов *n*-алканов и выявить различия кинетики полиморфных превращений в зависимости от симметрии молекул (цис/транс) гомологов *n*-алканов разной чётности. Вследствие уникальной возможности регистрации локальных структурных трансформаций молекул в методе ИК спектроскопии оказалось возможным установить взаимосвязь между изменениями структуры молекул *n*-алканов и полиморфными превращениями кристаллов при нагревании.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

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  $T_{\text{room}}$  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 → моноклинная ротационная  $R_V$  фаза → орторомбическая ротационная  $R_I$  фаза → ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная  $R_{II}$  фаза → жидкость (расплав).

3. Необходимо отдельно подчеркнуть, что для чётного *n*-алкана тетракозана  $C_{24}H_{50}$  полная последовательность твёрдых фаз (кристалл →  $R_V$  →  $R_I$  →  $R_{II}$ ) 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 С – Н 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 СН<sub>2</sub> транс-последовательности, и в межламеллярных прослойках, образованных ван-дер-ваальсовыми контактами концевых СН<sub>3</sub> 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 С<sub>23</sub>Н<sub>48</sub>) начальные перестроения структуры флуктуационно возникают в межламеллярном пространстве, содержащем концевые СН<sub>3</sub> и ближайшие к ним СН<sub>2</sub> группы. Напротив, в чётном *n*-алкане (тетракозане С<sub>24</sub>Н<sub>50</sub>) 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 СН<sub>2</sub> групп и валентных (скелетных) колебаний С – С 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*<sub>II</sub> 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  $R_I$  и  $R_{II}$  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.

### **Благодарности**

В заключение автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю Марихину Вячеславу Александровичу за оригинальные идеи, всестороннюю поддержку в проведении исследований и в процессе написания диссертационной работы. Автор также благодарит нынешних и прежних сотрудников научной группы «Спектроскопия полимеров» Института высокомолекулярных соединений (Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС), в частности Волчека Б. З., Медведеву Д. А. и Власову Е. Н., за неоценимую помощь в проведении ИКС исследований и ценные обсуждения получаемых результатов. Автор выражает глубокую благодарность Борисову А. К. за проведение калориметрических исследований, а также за моральную поддержку и многочисленные дискуссии в ходе работы. Отдельная благодарность всем сотрудникам лаборатории физики прочности за полезные замечания и советы в ходе выполнения работы.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДМК	длинноцепочечные молекулярные кристаллы
PCM-материалы	Phase Change Materials – материалы с изменяемым фазовым состоянием
Н-алканы	нормальные алканы $C_nH_{2n+2}$
КВЦ	кристаллы из выпрямленных цепей
C23	трикозан $n-C_{23}H_{48}$
C24	тетракозан $n-C_{24}H_{50}$
$R$ фазы	ротационно-кристаллические фазы (rotator phases)
$R_I$	орторомбическая ротационная фаза
$R_{II}$	ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная фаза
$R_{III}$	триклинная (псевдогексагональная) ротационная фаза
$R_{IV}$	моноклинная (псевдогексагональная) ротационная фаза
$R_V$	моноклинная ротационная фаза
o-d переход	твёрдофазный переход типа порядок-беспорядок (order-disorder) из упорядоченной кристаллической фазы в ротационную фазу; фазовый переход, сопровождающийся наиболее сильным тепловым эффектом среди всех твёрдофазных переходов в ДМК
o-o переход	твёрдофазный переход типа порядок-порядок (order-order) между полностью упорядоченными кристаллическими фазами
d-d переход	твёрдофазный переход типа беспорядок-беспорядок (disorder-disorder) между ротационными $R$ фазами
$T_m$	температура плавления гомолога н-алкана
$T_{room}$	комнатная температура ( $\sim 20^\circ C$ )
РФП	размытые фазовые переходы
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ИКС	инфракрасная спектроскопия

$KP$	комбинационное (рамановское) рассеяние
$d^+/d^-$	симметричные / асимметричные валентные колебания С – Н связей в $CH_2$ группах транс-последовательностей
$d_w^+$	симметричные валентные колебания С – Н связей в крайних $CH_2$ группах ( $w$ - $CH_2$ ), непосредственно примыкающих к $CH_3$ группам
$r^+$	симметричные валентные колебания С – Н связей в $CH_3$ группах
$r_a^-/r_b^-$	асимметричные валентные колебания С – Н связей в $CH_3$ группах, колебания in-plane / out-of-plane относительно плоскости углеродного скелета n-алкана
$P_k$	прогрессия полос маятниковых колебаний $CH_2$ групп
$\beta$ (или $P_{CH_3}$ )	маятниковое колебание концевой метильной $CH_3$ группы (in-plane компонента колебания – в плоскости транс-зигзага)
$R_k$	прогрессия полос валентных (скелетных) колебаний С – С связей
$W_k$	прогрессия полос веерных колебаний $CH_2$ групп
$U_{CH_3}$	симметричное ножничное колебание метильной $CH_3$ группы
$T_k$	прогрессия полос крутильных колебаний $CH_2$ групп

## 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-C<sub>23</sub>H<sub>48</sub> 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. Потапов В. М. Органическая химия / В. М. Потапов, С. Н. Татаринчик. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия. — 1989. — 448 с.
2. Дерябина Г. И. Органическая химия: веб-учебник [Электронный ресурс] / Г. И. Дерябина, Г. В. Кантария, Д. И. Грошев. — URL: <https://orgchem.ru> (дата обращения: 03.11.2025) — 2025.
3. Шухто О. В. Строение и свойства углеводородов: метод. указания по органической химии для студентов заочного отделения / О. В. Шухто, Д. Б. Березин. — Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. — 2008. — 79 с.
4. Dorset D. L. Crystallography of the polymethylene chain: an inquiry into the structure of waxes / D. L. Dorset. — International union of crystallography book series. Monographs on Crystallography — Vol. 17. — NY: Oxford University Press. — 2005. — 232 p.
5. Teare P. W. The crystal structure of orthorhombic hexatriacontane  $C_{36}H_{74}$  / P. W. Teare // Acta Cryst. — 1959. — Vol. 12. — P. 294 – 300.
6. Turner W. R. Normal alkanes / W. R. Turner // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. — 1971. — Vol. 10, N 3. — P. 238 – 260.
7. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы / А. И. Китайгородский. — М.: Наука. — 1971. — 424 с.
8. Еремин Н. Н. Кристаллохимия. Часть 1 / Н. Н. Еремин. — М.: Изд-во МГУ. — 2019. — 72 с.
9. Егоров В. М. Общность термодинамических свойств кристаллов нормальных длинноцепочечных алифатических соединений и полиметилена / В. М. Егоров, В. А. Марихин // ФТТ — 2018. — Т. 60, № 7. — С. 1441 – 1444.
10. Borisov A. K. Investigation of the influence of the nano-nuclei habit on the specifics of phase transitions in long-chain molecular crystals and polymers / A. K. Borisov, V. M. Egorov, V. A. Marikhin // J. Phys.: Conf. Ser. — 2020. — Vol. 1697. — 012102.

11. Вундерлих Б. Физика макромолекул. — Т. I. Кристаллическая структура, морфология, дефекты / Б. Вундерлих. Пер. с англ. Ю. К. Годовского, В. С. Папкова. — М.: Мир. — 1976. — 623 с.
12. Nekrassow B. Homologe reihen und cis–trans-formen / B. Nekrassow // Z. F. Phys. Chem. — 1927. — Vol. 128, N 1. — P. 203 – 229.
13. Malkin T. Alternation in properties of long chain carbon compounds / T. Malkin // Nature. — 1931. — P. 126 – 127.
14. Malkin T. Alternation in long-chain compounds. New x-ray data for long-chain ethyl and methyl esters and iodides, and a preliminary thermal examination of the esters / T. Malkin // J. Chem. Soc. — 1931. — P. 2796 – 2805.
15. Broadhurst M. G. An analysis of the solid phase behavior of the normal paraffins / M. G. Broadhurst // J. Res. Natl. Bur. Stand. — 1962. — Vol. 66A, N 3. — P. 241 – 249.
16. 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.
17. Baeyer A. Ueber regelmässigkeiten im schmelzpunkt homologer verbindungen / A. Baeyer // Ber. Dtsch. Chem. Ges. — 1877. — Vol. 10, N 2. — P. 1286 – 1288.
18. 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.
19. Craig S. R. Investigation into the structures of some normal alkanes within the homologous series C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> to C<sub>60</sub>H<sub>122</sub> using high-resolution synchrotron X-ray powder diffraction / S. R. Craig, G. P. Hastie, K. J. Roberts, J. N. Sherwood // J. Mater. Chem. — 1994. — Vol. 4, N 6. — P. 977 – 981.
20. 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.
21. Briard A.-J. Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous n-alkane series (C<sub>18</sub> to C<sub>38</sub> and C<sub>41</sub>, C<sub>44</sub>, C<sub>46</sub>, C<sub>50</sub>, C<sub>54</sub>, and C<sub>60</sub>) / A.-J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand // J. Chem. Eng. Data. — 2003. — Vol. 48, N 3. — P. 497 – 513.

22. Shearer H. M. M. The crystal structure of the monoclinic form of n-hexatriacontane / H. M. M. Shearer, V. Vand // *Acta Cryst.* — 1956. — Vol. 9. — P. 379 – 384.
23. Mnyukh Yu. V. Laws of phase transformation in a series of normal paraffins / Yu. V. Mnyukh // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1963. — Vol. 24, N 5. — P. 631 – 640.
24. Vand V. Method for determining the signs of the structure factors of long-chain compounds / V. Vand // *Acta Cryst.* — 1951. — Vol. 4. — P. 104 – 105.
25. Doucet J. 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. Doucet, I. Denicolò, A. F. Craievich // *J. Chem. Phys.* — 1981. — Vol. 75, N 3. — P. 1523 – 1529.
26. Doucet J. Evidence of a phase transition in the rotator phase of the odd-numbered paraffins  $C_{23}H_{48}$  and  $C_{25}H_{52}$  / J. Doucet, I. Denicolò, A. F. Craievich, A. Collet // *J. Chem. Phys.* — 1981. — Vol. 75, N 10. — P. 5125 – 5127.
27. Denicolò I. 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  $C_{26}H_{54}$  / I. Denicolò, J. Doucet, A. F. Craievich // *J. Chem. Phys.* — 1983. — Vol. 78, N 3. — P. 1465 – 1469.
28. Ungar G. Structure of rotator phases in n-alkanes / G. Ungar // *J. Phys. Chem.* — 1983. — Vol. 87, N 4. — P. 689 – 695.
29. Doucet J. 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. Doucet, I. Denicolò, A. F. Craievich, C. Germain // *J. Chem. Phys.* — 1984. — Vol. 80, N 4. — P. 1647 – 1651.
30. 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.
31. 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.
32. 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.

33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. Cholakova D. Rheological properties of rotator and crystalline phases of alkanes / Cholakova D., Tsvetkova K., Tcholakova S., Denkov N. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* — 2022. — Vol. 634. — 127926.
38. Müller A. The crystal structure of the normal paraffins at temperatures ranging from that of liquid air to the melting points / A. Müller // *Proc. R. Soc. Lond.* — 1930. — Vol. A127, N 805. — P. 417 – 430.
39. Müller A. An x-ray investigation of normal paraffins near their melting points / A. Müller // *Proc. R. Soc. Lond.* — 1932. — Vol. A138, N 836. — P. 514 – 530.
40. Friedel G. Les états mésomorphes de la matière / G. Friedel // *Ann. Phys.* — 1922. — Vol. 9, N 18. — P. 273 – 474.
41. Словохотов Ю. Л. Кристаллохимия / Ю. Л. Словохотов. — М.: Изд-во МГУ. — 2017. — 225 с.
42. Вшивков С. А. Фазовые и структурные превращения жидкокристаллических наносистем в магнитном и механическом полях: учеб. пособие / С. А. Вшивков. — Екатеринбург: Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького. — 2008. — 119 с.

43. Урусов В. С. Кристаллохимия. Краткий курс. Часть 2. Учеб. Пособие / В. С. Урусов, Н. Н. Еремин. — М.: Изд-во Московского университета. — 2005. — 125 с.
44. Бражкин В. В. Метастабильные фазы, фазовые превращения и фазовые диаграммы в физике и химии / В. В. Бражкин // УФН — 2006. — Т. 176, № 7. — С. 745 – 750.
45. Ehrenfest P. Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten sinn, classifiziert nach den entsprechenden singularitaeten des thermodynamischen potentiales / P. Ehrenfest // Proc. Royal Acad. Amsterdam. — 1933. — Vol. 36. — P. 153 – 157.
46. Ландау Л. Д. Теоретическая физика: Учеб. пособие. — В 10-ти Т. Т. V. Статистическая физика. Часть 1 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — 5-е изд., стереот. — М.: ФИЗМАТЛИТ. — 2002. — 616 с.
47. Струков Б. А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б. А. Струков, А. П. Леванюк. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. — 1983. — 240 с.
48. Takamizawa K. Thermal behavior of n-alkanes from n-C<sub>32</sub>H<sub>66</sub> to n-C<sub>80</sub>H<sub>162</sub>, synthesized with attention paid to high purity / K. Takamizawa, Y. Ogawa, T. Oyama // Polym. J. — 1982. — Vol. 14, N 6. — P. 441 – 456.
49. Ostwald W. Studien über die bildung und umwandlung fester körper. 1. Abhandlung: Übersättigung und Überkaltung / W. Ostwald // Z. Physik. Chem. — 1897. — Vol. 22. — P. 289 – 330.
50. Keller A. The role of metastability in polymer phase transitions / A. Keller, S. Z. D. Cheng // Polymer. — 1998. — Vol. 39, N 19. — P. 4461 – 4487.
51. Cheng S. Z. D. Phase transitions in polymers. The role of metastable states / S. Z. D. Cheng. — Amsterdam: Elsevier Science. — 2008. — 324 p.
52. 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.
53. Ewen B. Phase transitions in crystals of chain molecules. Relation between defect structures and molecular motion in the four modifications of n-C<sub>33</sub>H<sub>68</sub> / B. Ewen, G.

- R. Strobl, D. Richter // Faraday Discuss. Chem. Soc. — 1980. — Vol. 69. — P. 19 – 31.
54. 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.
55. 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.
56. Егоров В. М. Фазовые переходы в парафинах, n-алканоспиртах и  $\alpha$ - $\omega$ -алкандиолах с разной длиной цепи / В. М. Егоров, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова // Высокомолек. соед. — 2007. — Т. А49, № 12. — С. 2182 – 2194.
57. Егоров В. М. Фазовые переходы в молекулярных кристаллах карбоновых кислот / В. М. Егоров, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова // Высокомолек. соед. — 2011. — Т. А53, № 10. — С. 1722 – 1728.
58. Егоров В. М. Фазовые переходы в молекулярных кристаллах дикарбоновых кислот / В. М. Егоров, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова // ФТТ — 2013. — Т. 55, № 5. — С. 975 – 980.
59. Ролов Б. Н. Физика размытых фазовых переходов / Б. Н. Ролов, В. Э. Юркевич. — Ростов: Изд-во Ростов. Ун-та. — 1983. — 320 с.
60. Малыгин Г. А. Анализ параметров размытого ориентационного перехода при 250 – 260 К в кристаллах  $C_{60}$  / Г. А. Малыгин // ФТТ — 2001. — Т. 43, № 10. — С. 1911 – 1915.
61. Малыгин Г. А. Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы / Г. А. Малыгин // УФН — 2001. — Т. 171, № 2. — С. 187 – 212.
62. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул / Л. Беллами. Пер. с англ. В. М. Акимова, Ю. А. Пентина, Э. Г. Тетерина. Под ред. Д. Н. Шигорина. — М.: Изд-во иностранной литературы. — 1957. — 444 с.
63. Казаченко Л. П. Молекулярная спектроскопия жидкостей / Л. П. Казаченко. — Мн.: Изд-во БГУ. — 1978. — 176 с.

64. Бранд Дж. Применение спектроскопии в органической химии / Дж. Бранд, Г. Эглинтон. Пер. с англ. М. Ю. Корнилова, В. А. Чуйгука. Под ред. Ю. Н. Шейнкера. — М.: Мир. — 1967. — 279 с.
65. Workman J. The concise handbook of analytical spectroscopy: theory, applications, and reference materials / J. Workman. — Vol. 4. — Singapore: World Scientific. — 2016. — 463 p.
66. Herschel W. Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the Sun / W. Herschel // Phil. Trans. R. Soc. — 1800. — Vol. 90. — P. 284 – 292.
67. Abney W. D. W. XX, On the influence of the atomic grouping in the molecules of organic bodies on their absorption in the infra-red region of the spectrum / W. D. W. Abney, E. R. Festing // Phil. Trans. R. Soc. — 1881. — Vol. 172. — P. 887 – 918.
68. Julius W. H. Bolometrisch onderzoek van absorptiespectra / W. H. Julius // Verhandl. Koninkl. Akad. Wetenschappen Amsterdam. — 1892. — D.1, N 1. — 49 p.
69. Coblentz W. W. Investigation of infra-red spectra / W. W. Coblentz. — Washington: Carnegie Institution. — 1905. — 196 p.
70. Wieser M. E. Atomic weights of the elements 2009 (IUPAC Technical Report) / M. E. Wieser, T. B. Coplen // Pure Appl. Chem. — 2011. — Vol. 83, N 2. — P. 359 – 396.
71. Харланов А. Н. Инфракрасная спектроскопия для исследования адсорбционных, кислотных и основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов / А. Н. Харланов, М. И. Шилина. — Учеб.-метод. пособие. — М.: Изд-во МГУ. — 2011. — 110 с.
72. Шолох В. Г. Спектры и строение молекул: тексты лекций для студентов специальности 1-31 04 01 02 «Физика (производственная деятельность)» / В. Г. Шолох. — Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины. — 2009. — 91 с.
73. Бёккер Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер. Пер. с нем. Л. Н. Казанцевой. Под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. — М.: Техносфера. — 2009. — 528 с.
74. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. — 2-е изд. — М.: Эдиториал УРСС. — 2001. — 896 с.

75. Звелто О. Принципы лазеров / О. Звелто. Пер. с англ. Д. Н. Козлова, С. Б. Созинова, К. Г. Адамович. Под ред. Т. А. Шмаонова. — 4-е изд. — СПб.: Лань. — 2008. — 720 с.
76. Трифонов Е. Д. Оптический аналог эффекта Мессбауэра / Е. Д. Трифонов // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 11. — С. 96 – 102.
77. Лотин А. А. Люминесцентные свойства тонких пленок  $Cd_xZn_{1-x}O$  / А. А. Лотин, О. А. Новодворский, Л. С. Паршина, О. Д. Храмова, Е. А. Черобыло, В. А. Михалевский // ФТП — 2018. — Т. 52, № 2. — С. 272 – 275.
78. Spragg R. A. IR spectrometers / R. A. Spragg // Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry / eds. by J. C. Lindon, G. E. Tranter, J. L. Holmes. — San Diego: Elsevier Academic Press. — 2000. — P. 1048 – 1057.
79. Зайцева В. В. История возникновения и формирования Фурье-спектроскопии как метода анализа. Возможности метода и перспективы развития / В. В. Зайцева, В. С. Михайленко // Вестник МАНЭБ. — 2020. — Т. 25, № 2. — С. 82 – 89.
80. Ландау Л. Д. Теоретическая физика: Учеб. пособие. — В 10-ти Т. Т. I. Механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — 4-е изд., испр. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. — 1988. — 216 с.
81. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. Пер. с англ. Н. М. Сергеева, Б. Н. Тарасевича. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. — 2011. — 557 с.
82. 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.
83. 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.
84. Пейнтер П. Теория колебательной спектроскопии: Приложение к полимерным материалам / П. Пейнтер, М. Коулмен, Дж. Кениг. Пер. с англ. Л. В.

- Владимирова, С. Н. Магонова. Под ред. Н. С. Ениколопова, Э. Ф. Олейника. — М.: Мир. — 1986. — 580 с.
85. Snyder R. G. Vibrational spectra of crystalline n-paraffins: Part I. Methylene rocking and wagging modes / R. G. Snyder // *J. Mol. Spectr.* — 1960. — Vol. 4, N 1 – 6. — P. 411 – 434.
86. Koenig J. L. Spectroscopy of polymers / J. L. Koenig. — 2nd ed. — NY: Elsevier Science. — 1999. — 491 p.
87. Snyder R. G. Band structure in the C – H stretching region of the Raman spectrum of the extended polymethylene chain: Influence of Fermi resonance / R. G. Snyder, J. R. Scherer // *J. Chem. Phys.* — 1979. — Vol. 71, N 8. — P. 3221 – 3228.
88. Tasumi M. Crystal vibrations of polyethylene / M. Tasumi, S. Krimm // *J. Chem. Phys.* — 1967. — Vol. 46, N 2. — P. 755 – 766.
89. Tasumi M. Crystal vibrations and intermolecular forces of polymethylene crystals / M. Tasumi, T. Shimanouchi // *J. Chem. Phys.* — 1965. — Vol. 43, N 4. — P. 1245 – 1258.
90. Barnes J. Critical review of vibrational data and force field constants for polyethylene / J. Barnes, B. Fanconi // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 1978. — Vol. 7, N 4. — P. 1309 – 1321.
91. Tasumi M. Normal vibrations and force constants of polymethylene chain / M. Tasumi, T. Shimanouchi, T. Miyazawa // *J. Mol. Spectr.* — 1962. — Vol. 9. — P. 261 – 287.
92. Snyder R. G. Vibrational analysis of the n-paraffins – I. Assignments of infrared bands in the spectra of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> through n-C<sub>19</sub>H<sub>40</sub> / R. G. Snyder, J. H. Schachtschneider // *Spectrochim. Acta.* — 1963. — Vol. 19, N 1. — P. 85 – 116.
93. Snyder R. G. Vibrational study of the chain conformation of the liquid n-paraffins and molten polyethylene / R. G. Snyder // *J. Chem. Phys.* — 1967. — Vol. 47, N 4. — P. 1316 – 1360.
94. Krimm S. Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene / S. Krimm, C. Y. Liang, G. B. B. M. Sutherland // *J. Chem. Phys.* — 1956. — Vol. 25, N 3. — P. 549 – 562.

95. Snyder. R. G. Vibrational spectra of crystalline n-paraffins: Part II. Intermolecular effects / R. G. Snyder // *J. Mol. Spectr.* — 1961. — Vol. 7, N 1 – 6. — P. 116 – 144.
96. Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов / А. С. Давыдов // *УФН* — 1964. — Т. 82, № 3. — С. 393 – 448.
97. Тюдзе Р. Физическая химия полимеров / Р. Тюдзе, Т. Каваи. Пер. с яп. В. П. Привалко. — М.: Химия. — 1977. — 296 с.
98. Марихин В. А. Надмолекулярная структура полимеров / В. А. Марихин, Л. П. Мясникова. Под ред. С. Я. Френкеля. — Л.: Химия. — 1977. — 240 с.
99. Бирштейн Т. М. Конформации макромолекул / Т. М. Бирштейн // *Соросовский образовательный журнал* — 1996. — Т. 2. № 11. — С.26 – 29.
100. Newman M. S. A notation for the study of certain stereochemical problems / M. S. Newman // *J. Chem. Educ.* — 1955. — Vol. 32, N 7. — P. 344 – 347.
101. Tadokoro H. Structure of crystalline polyethers / H. Tadokoro // *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* — 1967. — Vol. 1, N 1. — P. 119 – 172.
102. Tadokoro H. Structure of crystalline polymers / H. Tadokoro. — NY: Wiley-Interscience. — 1979. — 465 p.
103. Daniel V. The physics of long-chain crystals / V. Daniel // *Advan. Phys.* — 1953. — Vol. 2, N 8. — P. 450 – 494.
104. Мидзусима С. Строение молекул и внутреннее вращение / С. Мидзусима. Пер. с англ. В. М. Грязнова, В. Д. Ягодовского. Под ред. В. М. Татевского. — М.: Изд-во иностранной литературы. — 1957. — 263 с.
105. Флори П. Статистическая механика цепных молекул / П. Флори. Пер. с англ. Т. М. Бирштейн, В. А. Зубкова. Под ред. М. В. Волькенштейна. — М.: Мир. — 1971. — 440 с.
106. Snyder R. G. Phase transitions and nonplanar conformers in crystalline n-alkanes / R. G. Snyder, M. Maroncelli, S. P. Qi, H. L. Strauss // *Science.* — 1981. — Vol. 214, N 4517. — P. 188 – 190.
107. 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.
108. Hastie G. P. Investigation of inter- and intra-molecular packing in the solid state for crystals of normal alkanes and homologous mixtures using FT-IR spectroscopy / G. P. Hastie, K. J. Roberts // *J. Mater. Sci.* — 1994. — Vol. 29. — P. 1915 – 1919.
109. Haynes W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / W. M. Haynes, T. J. Bruno, D. R. Lide. — 96th ed. — Boca Raton: CRC press. — 2016. — 3020 p.
110. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program / M. Wojdyr // *J. Appl. Cryst.* — 2010. — Vol. 43, N 5. — P. 1126 – 1128.
111. Chapman D. 904. The  $720\text{ cm}^{-1}$  band in the infrared spectra of crystalline long-chain compounds / D. Chapman // *J. Chem. Soc.* — 1957. — P. 4489 – 4491.
112. Casal H. L. Interchain vibrational coupling in phase II (hexagonal) n-alkanes / H. L. Casal, H. H. Mantsch, D. G. Cameron, R. G. Snyder // *J. Chem. Phys.* — 1982. — Vol. 77, N 6. — P. 2825 – 2830.
113. Nozaki K. Solid-solid phase transitions in n-alkanes  $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$  and  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ : 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.
114. Robles L. Mise au point sur le comportement énergétique et cristallographique des n-alcane. II. Série de  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$  à  $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$  / L. Robles, D. Mondieig, Y. Haget, M. A. Cuevas-Diarte // *J. Chim. Phys.* — 1998. — Vol. 95, N 1. — P. 92 – 111.
115. 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.
116. Sirota E. B. Transient phase-induced nucleation / E. B. Sirota, A. B. Herhold // *Science*. — 1999. — Vol. 283, N 5401. — P. 529 – 532.
117. Xie B. Crystallization behaviors of n-octadecane in confined space: crossover of rotator phase from transient to metastable induced by surface freezing / B. Xie, G.

- Liu, S. Jiang, Y. Zhao, D. Wang // *J. Phys. Chem. B.* — 2008. — Vol. 112, N 42. — P. 13310 – 13315.
118. Di Giambattista C. Relaxations in the metastable rotator phase of n-eicosane / C. Di Giambattista, R. Sanctuary, E. Perigo, J. Baller // *J. Chem. Phys.* — 2015. — Vol. 143, N 5. — 054507.
119. MacPhail R. A. C – H stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 2. Long, all-trans chains / R. A. MacPhail, H. L. Strauss, R. G. Snyder, C. A. Elliger // *J. Phys. Chem.* — 1984. — Vol. 88, N 3. — P. 334 – 341.
120. Scarsdale J. N. Ab initio studies of structural features not easily amenable to experiment. 22. Structural aspects of a long-chain hydrocarbon (n-nonane) and a study of the transferability of electronic effects through C – C single bonds / J. N. Scarsdale, H. L. Sellers, L. Schafer, N. L. Allinger // *J. Comp. Chem.* — 1982. — Vol. 3, N 2. — P. 269 – 272.
121. Fox J. J. Investigations of infra-red spectra. Absorption of the CH<sub>2</sub> group in the region of 3μ / J. J. Fox, A. E. Martin // *Proc. R. Soc. Lond.* — 1938. — Vol. A167, N 929. — P. 257 – 281.
122. Richards R. E. Infra-red spectra and state of aggregation. II / R. E. Richards, H. W. Thompson // *Proc. R. Soc. Lond.* — 1948. — Vol. A195, N 1040. — P. 1 – 12.
123. Snyder R. G. C – H stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains / R. G. Snyder, H. L. Strauss, C. A. Elliger // *J. Phys. Chem.* — 1982. — Vol. 86, N 26. — P. 5145 – 5150.
124. Larsson K. Detection of changes in the environment of hydrocarbon chains by raman spectroscopy and its application to lipid-protein systems / K. Larsson, R. P. Rand // *Biochim. Biophys. Acta.* — 1973. — Vol. 326, N 2. — P. 245 – 255.
125. Snyder R. G. Vibrational spectra in the C – H stretching region and the structure of the polymethylene chain / R. G. Snyder, S. L. Hsu, S. Krimm // *Spectrochim. Acta.* — 1978. — Vol. 34A, N 4. — P. 395 – 406.
126. MacPhail R. A. Motional collapse of methyl group vibrational bands / R. A. MacPhail, R. G. Snyder, H. L. Strauss // *J. Am. Chem. Soc.* — 1980. — Vol. 102, N 11. — P. 3976.

127. MacPhail R. A. The motional collapse of the methyl C – H stretching vibration bands / R. A. MacPhail, R. G. Snyder, H. L. Strauss // J. Chem. Phys. — 1982. — Vol. 77, N 3. — P. 1118 – 1137.
128. Casal H. L. Infrared spectra of crystalline n-alkanes. Changes observed during the phase I → phase II transition / H. L. Casal, D. G. Cameron, H. H. Mantsch // Can. J. Chem. — 1983. — Vol. 61, N 8. — P. 1736 – 1742.
129. McKean D. C. CH bond length variations due to the intramolecular environment: a comparison of the results obtained by the method of isolated CH stretching frequencies and by *ab initio* gradient calculations / D. C. McKean, J. E. Boggs, L. Schafer // J. Mol. Struct. — 1984. — Vol. 116, N 3 – 4. — P. 313 – 330.
130. Snyder R. G. Isolated C – H stretching vibrations of n-alkanes: assignments and relation to structure / R. G. Snyder, A. L. Aljibury, H. L. Strauss, H. L. Casal, K. M. Gough, W. F. Murphy // J. Chem. Phys. — 1984. — Vol. 81, N 12. — P. 5352 – 5361.
131. Harrand M. Polarized Raman spectra of oriented dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC). I. Scattering activities of skeletal stretching and methylene vibrations of hydrocarbon chains / M. Harrand // J. Chem. Phys. — 1983. — Vol. 79, N 11. — P. 5639 – 5651.
132. Liang C. Y. Infrared spectra of high polymers. I. Experimental methods and general theory / C. Y. Liang, S. Krimm, G. B. B. M. Sutherland // J. Chem. Phys. — 1956. — Vol. 25, N 3. — P. 543 – 548.
133. Gorce J.-P. Infrared active methyl group vibrations in tetratetracontane: A probe for chain end organization and crystal structure / J.-P. Gorce, S. J. Spells, X.-B. Zeng, G. Ungar // J. Phys. Chem. B. — 2004. — Vol. 108, N 10. — P. 3130 – 3139.
134. Wickramarachchi P. A. S. R. Study of disorder in different phases of tetratriacontane and a binary alkane mixture, using vibrational spectroscopy / P. A. S. R. Wickramarachchi, S. J. Spells, D. S. M. de Silva // J. Phys. Chem. B. — 2007. — Vol. 111, N 7. — P. 1604 – 1609.
135. Maissara M. Raman study of odd-numbered C<sub>11</sub> – C<sub>23</sub> n-alkanes in their high-temperature solid phases / M. Maissara, J. Devaure // J. Raman Spectrosc. — 1987. — Vol. 18. — P. 181 – 184.

136. Kim Y. Conformational disorder in the binary mixture n-C<sub>50</sub>H<sub>102</sub>/n-C<sub>46</sub>H<sub>94</sub>: a vibrational spectroscopic study / Y. Kim, H. L. Strauss, R. G. Snyder // J. Phys. Chem. — 1989. — Vol. 93, N 1. — P. 485 – 490.
137. Schachtschneider J. H. Vibrational analysis of the n-paraffins – II. Normal coordinate calculations / J. H. Schachtschneider, R. G. Snyder // Spectrochim. Acta. — 1963. — Vol. 19, N 1. — P. 117 – 168.
138. Tyagi O. S. Phase transition, conformational disorder, and chain packing in crystalline long-chain symmetrical alkyl ethers and symmetrical alkenes / O. S. Tyagi, H. S. Bisht, A. K. Chatterjee // J. Phys. Chem. B. — 2004. — Vol. 108, N 9. — P. 3010 – 3016.