

10,11,14,15,19

Специфика полиморфизма n-алканов при температурных фазовых переходах

© С.А. Гурьева¹, В.А. Марихин¹, Е.Н. Власова²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: swet.gurjewa@gmail.com

Поступила в Редакцию 6 октября 2023 г.

В окончательной редакции 6 октября 2023 г.

Принята к публикации 1 ноября 2023 г.

Методом ИК Фурье-спектроскопии исследованы различия кинетики полиморфного превращения кристаллографических фаз n-алканов разной четности: трикозана $C_{23}H_{48}$ и тетракозана $C_{24}H_{50}$. Установлено, что структурный фазовый переход I рода происходит с изменением типа симметрии исходных орторомбических или триклинных субъядер на гексагональные посредством формирования ряда промежуточных ротационных фаз (R_I , R_{II} , R_V) в зависимости от симметрии молекул (цис или транс).

Ключевые слова: n-алканы, ламели, фазовые переходы, ротационно-кристаллические фазы, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56776.246

1. Введение

Нормальные алканы (с общей формулой C_nH_{2n+2}) являются представителями семейства длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) с наиболее простой химической структурой. В настоящее время удается промышленно синтезировать n-алканы с n от 10 до 60 с необычайно высокой степенью чистоты и монодисперсностью $\geq 95\%$, что свидетельствует о сохранении в молекулах образца определенного числа атомов углерода с точностью до одной C–C-связи. Кроме того, отсутствие структурных и конформационных дефектов позволяет рассматривать подобные n-алканы в качестве удобных моделей для анализа фазовых переходов (ФП) и установления закономерностей „структура-свойства“ на количественном уровне.

Известно [1,2], что при нагревании ДМК в процессе перехода из твердого состояния в жидкое наблюдаются 2 основных температурных фазовых перехода:

1) твердофазный (структурный) переход I рода (ФП-1) при температуре, ниже температуры плавления T_m , связанный с изменением симметрии упаковки молекул в кристаллических областях ламелей;

2) переход II рода (ФП-2) типа порядок-беспорядок, сопровождающийся плавлением поликристаллов при T_m . Характерно, что при нагревании ДМК сначала „разрыхляется“ кристаллическая решетка, т. е. за счет теплового расширения увеличиваются расстояния между молекулами в одной ламели и между соседними ламелями в стопках, но сохраняется дальний порядок в укладке молекул (ФП-1); затем кристаллическая решетка полностью разрушается, т. е. происходит плавление кристаллов (ФП-2).

Методом ДСК [2] показано, что в n-алканах фазовый переход ФП-1 развивается в достаточно узких температурных интервалах $\Delta T \approx 1-2^\circ\text{C}$, но отличных от нуля, как это должно было бы быть в случае идеальных монокристаллов [3]. Подобные переходы с $\Delta T \geq 1^\circ\text{C}$ получили название размытых фазовых переходов I рода [4,5]. Для анализа размытых ФП-1 предложена теория самосогласованного поля [5], рассматривающая изменение фазового состояния кристалла по гетерогенному механизму путем возникновения флуктуационных зародышей новой фазы нанометровых размеров в объеме исходной фазы на дефектах различной природы.

Помимо основных фазовых переходов в n-алканах выделяют и менее энергозатратные переходы между малоизученными промежуточными состояниями, наблюдающимися в температурных областях вблизи ФП-1. Выявление особенностей полиморфного перестроения кристаллической структуры ДМК n-алканов при температурных ФП вызывает потребность в дополнительных фундаментальных исследованиях вследствие недостатка литературных данных. В этой связи для установления поэтапного механизма структурных превращений проводятся исследования кинетики развития твердофазного перехода I рода (ФП-1) [6–8]. В настоящей работе основное внимание уделяется сравнению кинетики протекания ФП-1 в n-алканах разной четности в связи с различием симметрии упаковки молекул в основных структурных элементах — ламелях с вертикальным и наклонным расположением цепей.

Методами оптической и электронной микроскопии установлено [9,10], что поликристаллы длинноцепочечных n-алканов состоят из разориентированных в

пространстве протяженных макроскопических стопок из многочисленных наложенных друг на друга тонких пластинчатых (ламеллярных) нанокристаллов, толщина которых (единицы nm) сопоставима с длиной молекулы *n*-алкана. Трехмерно упорядоченные кристаллические сердечники индивидуальных ламелей образуются короткими транс-последовательностями метиленовых CH₂ групп за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил. Чередующиеся прослойки несколько меньшей плотности между соседними ламелями в стопках включают контактирующие между собой концевые метильные CH₃ группы, также взаимодействующие за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Рентгенодифракционные исследования [6,7] в областях больших и малых углов дифракции позволяют выявить характер взаимного расположения молекул в кристаллических сердечниках отдельных ламелей, а также особенности кристаллографической укладки ламелей друг относительно друга. В кристаллах *n*-алканов рассматривают два типа кристаллографических ячеек [11–13]: 1) основную ячейку (main cell), характеризующую способ укладки ламелей друг относительно друга в стопках, и 2) субъячейку (subcell), описывающую характер укладки метиленовых транс-последовательностей в кристаллических сердечниках индивидуальных ламелей.

Далее в статье под транс- или цис-симметрией отдельной молекулы подразумевается различие в расположении концевых метильных CH₃ групп в *n*-алканах разной четности: транс-симметрия характеризуется ориентацией концевых групп по разные стороны оси транс-зигзага в четных *n*-алканах, цис-симметрия — по одну сторону в нечетных *n*-алканах.

В зависимости от симметрии (транс или цис) отдельной молекулы *n*-алкана, ее длины и условий кристаллизации образца как основные, так и субъячейки могут быть триклинными, орторомбическими, моноклинными или гексагональными, но при этом не обязательно одной и той же симметрии одновременно. При нормальных условиях кристаллизации *n*-алканы с четным числом метиленовых групп $6 \leq n \leq 26$ образуют триклинные основные и субъячейки, а с $28 \leq n \leq 36$ — моноклинные основные ячейки с орторомбическими субъячейками, тогда как с нечетным $9 \leq n \leq 45, 61, 65, 69$ и четным $n \geq 38$ — структуры с орторомбическими основными и субъячейками [14,15]. Четно-нечетные различия связаны с типом симметрии молекул (транс или цис), что существенно проявляется в упаковке концевых CH₃ групп и приводит к появлению наклонных фаз, которые более энергетически выгодны именно для четных цепей. Таким образом, в *n*-алканах, содержащих четное число атомов углерода в цепи, молекулы в сердечниках ламелей расположены под некоторым углом к базовым плоскостям из концевых групп, тогда как при нечетном числе — перпендикулярно к ним. Наряду с этим у *n*-алканов около точки плавления проявляются либо истинная гексагональная фаза, что было замечено уже

в 30-е гг. XX века [16,17], либо ее искаженные модификации [18]. Важной особенностью высокотемпературной гексагональной фазы является возможность возникновения заторможенного дискретного вращения молекул вокруг своих главных осей.

Параметры субъячеек определяют на основании анализа большеугловых рентгенограмм, тогда как сведения о типе основной ячейки обычно получают при сопоставлении больше- и малоугловых рентгенодифракционных данных с учетом геометрических размеров молекул, наклонного или вертикального расположения цепей в индивидуальных ламелях, а также наличия небольшого смещения молекул друг относительно друга в соседних ламелях, необходимого для обеспечения наиболее плотного контакта концевых групп. На основании рентгеноструктурных исследований [6,7] *n*-алканов показано, что в большинстве случаев при ФП-1 происходит переход исходной кристаллографической симметрии элементарных субъячеек в кристаллических сердечниках наноламелей к ромбоэдрической (гексагональной) упаковке молекул.

Особый интерес представляет выяснение механизма структурного фазового перехода и кинетики его развития, данные о которых могут быть получены с помощью ИК Фурье-спектроскопии. ИК-спектроскопия позволяет следить за локальными структурными трансформациями *n*-алканов при нагревании, поскольку частоты ИК-полос поглощения фундаментальных колебательных мод от протяженных метиленовых транс-последовательностей в кристаллических сердечниках ламелей зависят от типа симметрии субъячеек [19–22]. Кроме того, современные ИК Фурье-спектрометры позволяют получать спектры от *n*-алканов с высоким разрешением за короткие промежутки времени.

Как отмечалось ранее, в большинстве случаев исходные субъячейки с любым типом симметрии при нагревании переходят в гексагональные. Важной задачей является изучение особенностей развития ФП в зависимости от исходной структуры кристалла.

2. Структура ротационно-кристаллических фаз

В ранних работах [17] по структурному полиморфизму *n*-алканов было введено понятие ротационных фаз (rotator phases, *R*). Эти фазы позволяют охарактеризовать различные промежуточные состояния между кристаллом и изотропной жидкостью, связанные с возникновением вращения молекул вокруг их главной оси. В дальнейших исследованиях [23,24] было установлено существование пяти возможных ротационных *R* фаз, наиболее полно наблюдаемых в процессе охлаждения *n*-алканов из состояния жидкости до полностью закристаллизованного состояния. Оказалось, что процесс перестроения *n* алканов при ФП-1 является многоступенчатым. При увеличении

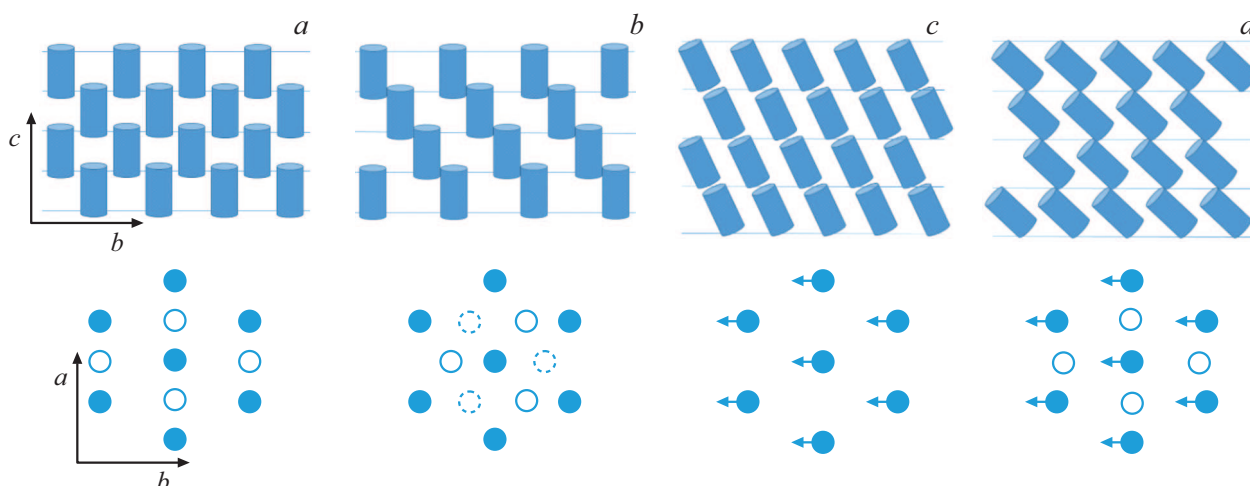


Рис. 1. Схематическое изображение укладки ламеллярных слоев в фазах: (а) R_I , (б) R_{II} , (с) R_{IV} и (д) R_V . Линейные транс-последовательности молекул представлены в виде цилиндрических стержней. Кружками обозначен вид сверху: закрасненные кружки представляют молекулы в первом слое структуры, незакрасненные кружки — во втором слое, пунктирные кружки (б) являются третьим слоем трехслойной ламеллярной структуры. Стрелки обозначают направление наклона молекул в слоях.

Основные характеристики ротационных фаз

Ротационная фаза	R_I	R_{II}	R_{III}/R_{IV}	R_V
Укладка ламелей	ABAB...	ABC...	AAA...	ABAB...
Субъячейка	FCO	RH	T/M	FCO
Ячейка	FCO	RH	T/M	M
Пространственная группа	F_{mmm} (69)	$R\bar{3}m$ (166)	?	Aa (9)
Количество равновероятных ориентаций молекул	4 (180° поворот + отражение)	6 (120° повороты + отражение)	?	2 (180° поворот)

Примечание*: Обозначения элементарных ячеек: FCO — гранецентрированная орторомбическая; RH — ромбоэдрическая; T — триклинная, M — моноклинная.

температуры любая комбинация из нескольких фаз должна реализовываться в следующем порядке: кристалл $\rightarrow R_V \rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow R_{III} \rightarrow R_{IV} \rightarrow$ жидкость, полная же последовательность фаз в настоящее время экспериментально не наблюдалась ни для одного *n*-алкана.

Нужно отметить, что при нагревании существуют трудности температурного разрешения R фаз, обусловленные наличием температурного гистерезиса для твердофазного ФП-1 в циклах нагревание-охлаждение. Вследствие этого в настоящее время не существует достоверных данных о структурах ротационно-кристаллических состояний, возникающих в процессе нагревания.

Структурные особенности R фаз можно охарактеризовать следующим образом (таблица и рис. 1) [23–28]. Для наглядности на рис. 1 транс-последовательности в сердцевинах ламелей представлены в виде жестких цилиндрических стержней. В структуре R_I молекулы вертикальны, а решетка является искаженной гексагональной (с гранецентрированными орторомбическими основными и субъячейками) при двухслойной последо-

вательности укладки ламелей типа ABAB (рис. 1, а). Фаза R_{II} характеризуется также вертикально расположенными молекулами в ламелях с трехслойной ламеллярной укладкой ABC и истинной гексагональной симметрией упаковки молекул (с ромбоэдрическими основными и субъячейками) (рис. 1, б). Фазы R_{III} и R_{IV} имеют триклинную и моноклинную структуры, соответственно, при почти гексагональной упаковке молекул в ламелях, уложенных одна на другую (AAA) (рис. 1, с). Фаза R_V обладает такими же искажениями субъячеек, что и фаза R_I , но ламели располагаются, как в моноклинной структуре с укладкой ABAB (рис. 1, д).

Показано [23], что для *n*-алканов с длинами цепей $n < 27$ атомов углерода общими фазами являются: кристалл $\rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow$ жидкость. В цепях с $n \geq 27$ перестроения осуществляются по схеме: кристалл $\rightarrow R_{III} \rightarrow R_{IV} \rightarrow$ жидкость. В алканах с $n = 23–27$ выделяют дополнительно фазу R_V , которая появляется сразу после перехода из кристаллического состояния. *n*-алканы с длиной цепи $n \geq 31$ образуют только одну промежуточную фазу R_{III} . Возникновение

той или иной ротационной *R* фазы определяется энергетической выгодой перестроения исходной кристаллографической ячейки *n*-алкана в новую, являющуюся следующим этапом на пути к расплаву.

Таким образом, при нагревании *n*-алканов должны происходить переходы между промежуточными фазами с сохранением пространственно-периодической ламеллярной структуры (дальнего порядка). Потенциальные барьеры вращения молекул вокруг своих осей в таких фазах оказываются малыми по сравнению с энергией решетки, поэтому даже при небольших повышениях температуры возможны состояния, в которых молекулы, хорошо упорядоченные в трансляционном направлении, становятся разупорядоченными по азимутальной ориентации из-за изменения взаимного расположения плоскостей транс-зигзагов в исходных субъединицах. Это приводит к более дефектному кристаллическому упорядочению в *R* фазах и возможности появления конформационных гош-дефектов на концах цепей gt_m [29]. Нужно отметить, что в ротационно-кристаллических *R* фазах вращение молекул заторможено и ограничено дискретными поворотами вокруг оси цепи. Так, в фазе R_V молекулы совершают скачкообразные повороты на 180° между двумя равновероятными ориентациями (точечная группа C_s) [25], в фазе R_I возможны четыре ориентации молекул (D_{2h}) [26,27], а наиболее неупорядоченная фаза R_{II} имеет шестикратную вращательную симметрию (D_{3d}) [26,28]. Фазы R_{III} и R_{IV} не удавалось исследовать детально.

3. Экспериментальная часть

В работе исследуются особенности кинетики полиморфного превращения кристаллографических фаз *n*-алканов разной симметрии молекул (разной четности): трикозана $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$ (С23) (цис-симметрия) и тетракозана $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ (С24) (транс-симметрия). Исследовались образцы монодисперсных (с чистотой 99%) С23 и С24 фирмы Sigma-Aldrich в виде пластинчатых хлопьевидных продуктов синтеза.

Для исследования выбраны именно С23 и С24, поскольку для этих *n*-алканов твердофазный ФП-1 и ФП-2 типа порядок-беспорядок (плавление/кристаллизация) разделяются по температуре при нагревании [2], что позволяет исследовать структурные трансформации молекул в двух основных переходах независимо.

ИК Фурье-спектроскопия обладает высокой чувствительностью к локальным структурным трансформациям при нагревании и изменению типа симметрии элементарных субъединиц в *n*-алканах, поскольку частоты и интенсивности колебаний различных функциональных групп существенно зависят от величины межмолекулярного взаимодействия.

Образцы микрометровой толщины готовились путем нанесения хлопьев *n*-алканов на пластины NaCl. Затем

осуществлялось их плавление и последующее медленное охлаждение до получения равновесной кристаллической структуры.

Запись спектров поглощения проводилась в области $\nu = 400 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ на ИК Фурье-спектрометре Bruker IFS-88 с разрешением 2 cm^{-1} . При записи число сканов составляло 50. Для устранения возможного искажения спектров проводилось вычитание спектров атмосферной влаги и CO_2 с помощью встроенного ПО фирмы Bruker. Разделение налагающихся полос поглощения в ИК-спектрах на индивидуальные компоненты и последующий их анализ проводился при использовании программы Fituk 1.3.1 [30] с помощью функции Pearson VII.

Сканирование спектров поглощения проводилось в интервале от T_{room} до температуры плавления T_m образцов при ступенчатом повышении на $\Delta T = 2 - 3^\circ\text{C}$. В области температур ФП-1, определенной на основании данных ДСК [2], измерения проводились более детально с шагом $\Delta T = 0.1 - 0.3^\circ\text{C}$. Кроме того, образцы на каждом шаге выдерживались при определенной температуре в течение 10 min для достижения равновесного состояния. В случае, когда фиксировались значительные спектральные изменения, при одной температуре в течение 10 min 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.

4. Результаты и их обсуждение

Известно [19], что существует корреляция между положениями фундаментальных полос поглощения в областях маятниковых ($\nu \approx 720 \text{ cm}^{-1}$) и ножничных ($\nu \approx 1470 \text{ cm}^{-1}$) (деформационных) колебаний CH_2 групп и типом субъединицы, образованной из метиленовых транс-последовательностей в кристаллических сердечниках ламелей. Поскольку межмолекулярные взаимодействия в *n*-алканах обусловлены слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, то изменения взаимной укладки молекул в кристаллических сердечниках ламелей приводят к сдвигам частот полос деформационных колебаний в ИК-спектрах относительно их исходных значений. Таким образом, ИК-спектроскопия оказывается весьма чувствительным методом для изучения кинетики трансформаций молекул при ФП-1.

На рис. 2, *a, c* и 3, *a, c* представлены серии ИК-спектров в области деформационных колебаний, демонстрирующие существенные температурные изменения в процессе нагревания образцов. На рис. 2, *b, d* и 3, *b, d* построены температурные зависимости изменения соответствующих частот полос поглощения, позволяющие выявить

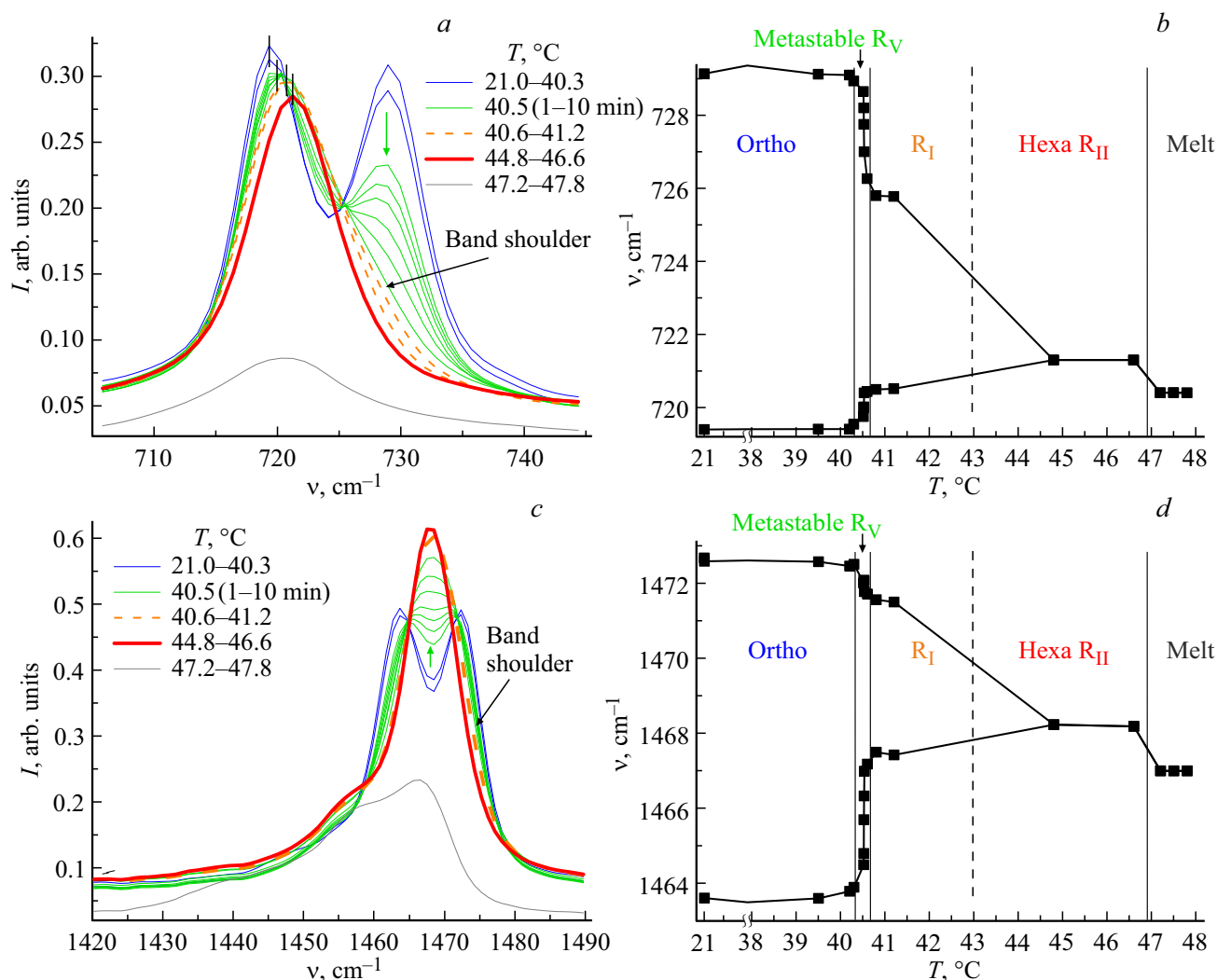


Рис. 2. Температурные изменения в области (a, b) маятниковых и (c, d) ножничных колебаний CH_2 групп трикозана $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$. Зеленые стрелки (a, c) указывают на резкие изменения ИК-спектра при повышении температуры.

кинетику полиморфных превращений в n-алканах разной четности.

При T_{room} в области деформационных колебаний ИК-спектра трикозана C_{23} наблюдаются интенсивные дублеты характеристических полос $\nu = 719.4/729.1$ и $1463.6/1472.6 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2), свидетельствующие об образовании субъединиц орторомбической симметрии [19], включающих две эффективные молекулы. Аналогичные, но одиночные полосы поглощения тетракозана C_{24} $\nu = 717.0$ и 1471.4 cm^{-1} (рис. 3) соответствуют субъединицам триклинной симметрии (с одной эффективной молекулой в субъединице) [19]. Появление мультиплетов в спектрах молекулярных кристаллов носит название Давыдовского расщепления [31]. Наблюдаемый эффект связан с образованием молекулярных экситонов в субъединицах, содержащих идентичные молекулы, ориентированные под углом $\sim 90^\circ$ друг к другу. При этом число соответствующих полос в спектре равно числу молекул в субъединице.

Из рис. 2 следует, что при повышении температуры в орторомбических субъединицах C_{23} в широком интервале $\Delta T = 21.0\text{--}40.3^\circ\text{C}$ дублеты полос сохраняются при некотором уменьшении интенсивности, что может быть связано с ослаблением межмолекулярного взаимодействия за счет теплового расширения. Оказалось, что в очень узком интервале температур $\Delta T = 40.3\text{--}40.6^\circ\text{C}$ происходят радикальные изменения наблюдаемых спектров: исходные полосы в дублетах смещаются так, что возникают одиночные полосы асимметричной формы $\nu = 720.4$ и 1467.2 cm^{-1} с выраженными перегибами при $\nu = 726.3$ и 1471.7 cm^{-1} (черные стрелки на рис. 2, a, c). При дальнейшем повышении температуры $\Delta T = 40.6\text{--}41.2^\circ\text{C}$ частоты полос продолжают смещаться, и остаются едва заметные плечи. В интервале $\Delta T = 44.8\text{--}46.6^\circ\text{C}$ наблюдаются интенсивные полосы симметричной формы $\nu = 721.3$ и 1468.2 cm^{-1} , характерные для субъединиц гексагональной симметрии (R_{II}) [32]. Наконец, при $T = 47.2^\circ\text{C}$ происходит плав-

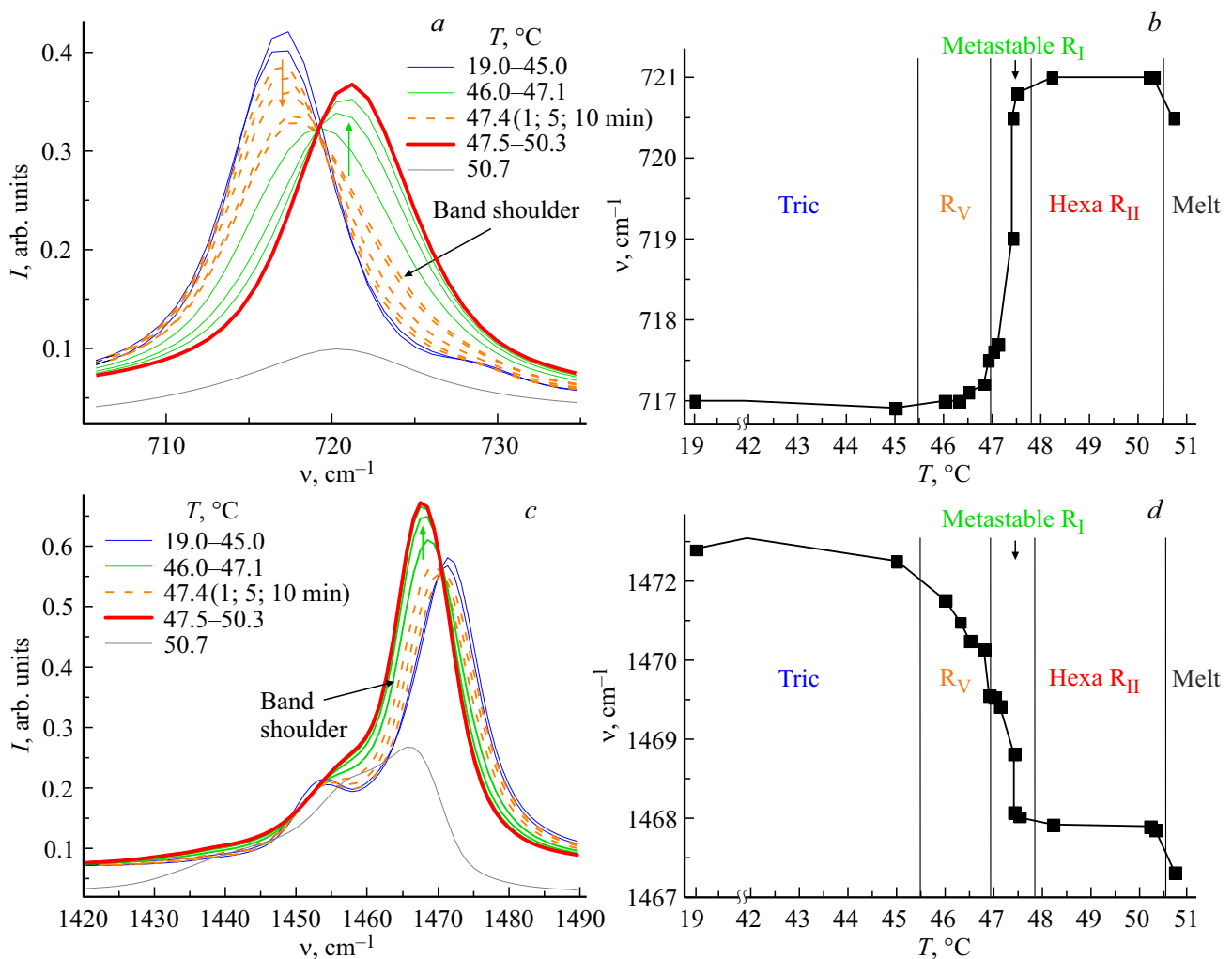


Рис. 3. Температурные изменения в области (а, б) маятниковых и (с, д) ножничных колебаний CH₂ групп тетракозана C₂₄H₅₀. Зеленые и оранжевые стрелки (а, с) указывают на изменения ИК-спектра при повышении температуры.

ление *n*-алкана, при этом полосы деформационных колебаний существенно расширяются и уменьшаются по интенсивности.

Для выявления специфики влияния симметрии молекул *n*-алканов (цис/транс) на кинетику температурных изменений деформационных колебаний проведены аналогичные исследования на примере C₂₄ (рис. 3). Оказалось, что исходная триклинная субъчейка также сохраняется при нагревании в широком интервале температур $\Delta T = 19.0\text{--}45.0^\circ\text{C}$. Затем, при $\Delta T = 46.0\text{--}47.4^\circ\text{C}$ одиночные полосы, соответствующие триклинной субъчейке, начинают смещаться и уменьшаются по интенсивности, при этом появляются слабые плечи (черные стрелки на рис. 3, а, с), возрастающие с температурой. И, наконец, при $T = 47.5^\circ\text{C}$ происходит переход к истинной гексагональной фазе R_{II}, сохраняющейся вплоть до $T = 50.3^\circ\text{C}$, с полосами симметричной формы $\nu = 721.0$ и 1468.0 cm^{-1} . Плавление C₂₄ наблюдается при $T = 50.7^\circ\text{C}$, сопровождающееся существенным уширением полос и уменьшением их интенсивности.

Кроме того, в наших исследованиях впервые удалось проследить за динамикой трансформаций спектров C₂₃ при выдерживании образца при постоянной температуре $T = 40.5^\circ\text{C}$ в течение 10 min (рис. 4). Было получено 10 спектров с интервалом в 1 min, показавших, что для дублетов характерно различное поведение: высокочастотная полоса в дублете маятниковых колебаний постепенно исчезает, оставляя плечо (рис. 4, а), одновременно с этим дублет ножничных колебаний сливается в одну асимметричную полосу (рис. 4, б). Как и в случае C₂₃, для C₂₄ при постоянной температуре $T = 47.4^\circ\text{C}$ также удалось выявить динамику изменения фазового состояния во времени, при котором наблюдаются большие смещения частот и постепенное уменьшение асимметрии полос с соответствующим увеличением их интенсивности (рис. 5, а, б). Мы предполагаем, что этот эффект обусловлен релаксацией некоторой промежуточной фазы к более энергетически выгодной при данной T .

При интерпретации полученных данных мы полагаем, что появление слабых плечей у полос деформационных

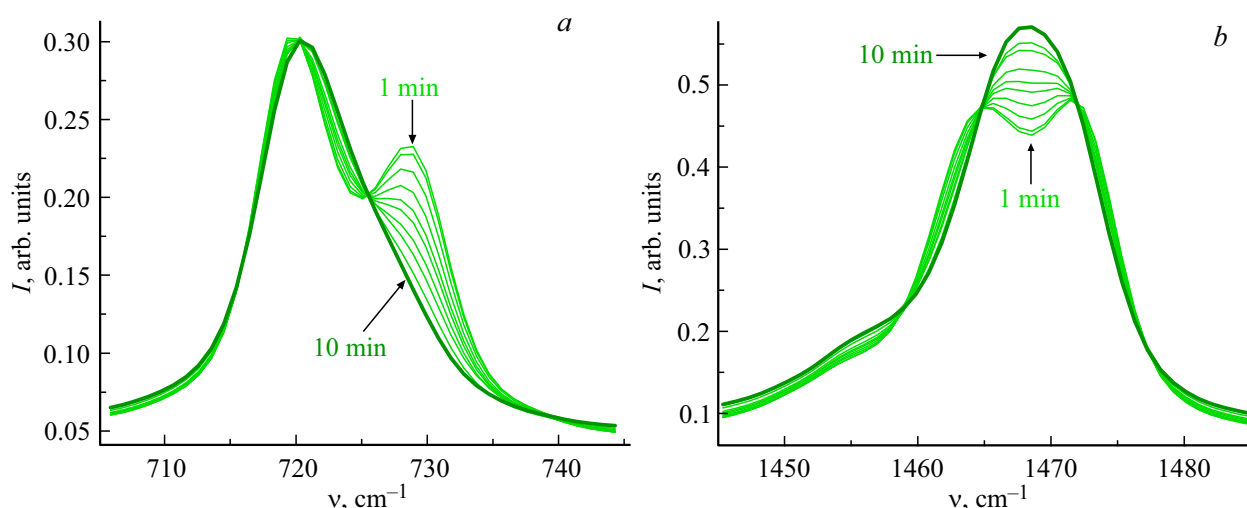


Рис. 4. Температурные изменения в области (а) маятниковых и (б) ножничных колебаний CH_2 групп трикозана $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ при постоянной температуре $T = 40.5^\circ\text{C}$ в течение 10 min.

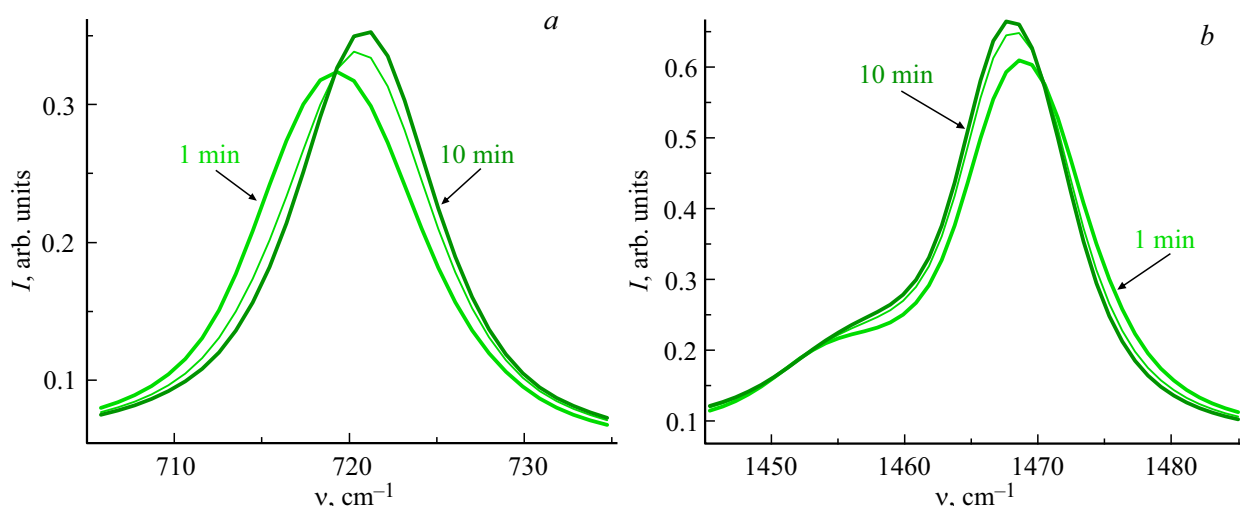


Рис. 5. Температурные изменения в области (а) маятниковых и (б) ножничных колебаний CH_2 групп тетракозана $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ при постоянной температуре $T = 47.4^\circ\text{C}$ в течение 10 min.

колебаний *n*-алканов свидетельствует о возникновении специфических дублетов от новых орторомбических субъячеек в промежуточных ротационных фазах R_I и R_V в температурных интервалах: R_I при $\Delta T = 40.6\text{--}41.2^\circ\text{C}$ для C_{23} и R_V при $\Delta T = 46.0\text{--}47.1^\circ\text{C}$ для C_{24} (рис. 2, *b, d* и 3, *b, d*).

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 порядка. Полученные данные позволяют утверждать, что фазы R_I и R_V состоят из локальных доменов с несколько искаженными орторомбическими субъячейками. К искажениям субъячеек приводят два фактора: 1) уменьшение межмолекулярного взаимодействия при тепловом расширении кристаллов; 2) повороты цепей, изменяющие

углы между плоскостями транс-зигзагов (ориентациями) молекул в субъячейках. Вследствие этого с ростом температуры величина Давыдовского расщепления постепенно уменьшается до нуля, и все молекулы оказываются кристаллографически эквивалентными (фаза R_{II}). Этими двумя эффектами и определяется механизм перехода $R_I \rightarrow R_{II}$. Кроме того, данные по динамике изменения ИК-спектров при постоянной температуре позволили впервые обнаружить возможность развития во времени метастабильных ротационных фаз: R_V при $\Delta T = 40.3\text{--}40.6^\circ\text{C}$ для C_{23} и R_I при $\Delta T = 47.1\text{--}47.5^\circ\text{C}$ для C_{24} , что особенно подчеркивает различия кинетики полиморфных превращений в *n*-алканах различной симметрии. Существование подобных метастабильных фаз рассматривалось в [33] для некоторых других *n*-алканов.

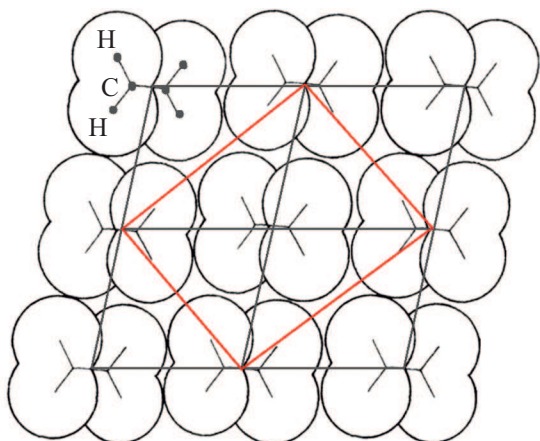


Рис. 6. Непрimitive триклинная субъчейка.

5. Заключение

На основании наблюдаемых температурных изменений ИК Фурье-спектров в области деформационных колебаний удалось выявить существенно различную кинетику полиморфных превращений в *n*-алканах разной четности (разной симметрии молекул).

Оказалось, что для нечетных *n*-алканов с исходной орторомбической симметрией субъчеек с ростом температуры величина Давыдовского расщепления полос уменьшается. Как показано в [27], именно уменьшение средних размеров доменов истинной орторомбической фазы приводит к резкому уменьшению расщепления полос в дублете деформационных колебаний. Это связано с появлением доменов метастабильной ротационной фазы R_V с искаженными орторомбическими субъчейками (с иными параметрами и измененным ориентационным порядком), доля которых увеличивается при выдерживании образца при постоянной температуре. При дальнейшем переходе в фазу R_I расщепление еще больше уменьшается, поскольку увеличивается степень свободы вращения молекул вокруг их главной оси: вместо двух равновероятных ориентаций молекул в R_V фазе их становится четыре в R_I . Последующее увеличение свободы вращения молекул в фазе R_{II} приводит к полному ориентационному беспорядку.

Сравнение триклинной и орторомбической структур упростится, если для четных *n*-алканов рассматривать не примитивную субъчейку, а подобную орторомбической (рис. 6). При повышении температуры в связи с тепловым расширением кристалла в определенный момент либрационная энергия молекулы вокруг ее главной оси станет достаточной, чтобы допустить скачки между несколькими положениями (ориентациями) молекул. Более того, нельзя исключать возможные ротационные (винтовые) движения молекул, когда молекулы выходят из сердцевин ламелей на одну C—C-связь и при этом поворачиваются на угол 180° [34].

Вероятно, именно благодаря такому механизму исходная триклинная структура переходит в моноклинную R_V (аналогично, и орторомбическая структура в нечетных *n*-алканах обретает наклон). Можно предполагать, что локально в триклинной структуре также возникнут искаженные орторомбические домены R_V фазы, а дальнейшее метастабильное развитие R_I облегчает переход в гексагональную фазу.

Таким образом, впервые на основе метода ИК Фурье-спектроскопии описаны различия кинетики полиморфного превращения исходной кристаллографической фазы в истинную гексагональную для *n*-алканов различной симметрии (эффект четности) в узком температурном интервале $\Delta T \leq 3^\circ\text{C}$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Высокомолекуляр. соединения А **49**, 12, 2182 (2007).
- [2] В.М. Егоров, А.К. Борисов, В.А. Марихин. ФТТ **63**, 3, 406 (2021).
- [3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 584 с.
- [4] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов (1983). 320 с.
- [5] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [6] В.А. Марихин, П.В. Дороватовский, Я.В. Зубавичус, М.В. Байдакова, Е.М. Иванькова, Л.П. Мясникова. ФТТ **61**, 6, 1190 (2019).
- [7] E. Blázquez-Blázquez, R. Barranco-García, M.L. Cerrada, J.C. Martínez, E. Pérez. Polymers **12**, 6, 1341 (2020).
- [8] D. Cholakova, K. Tsvetkova, S. Tcholakova, N. Denkov. Colloids Surf. A **634**, 127926 (2022).
- [9] S. Amelinckx. Acta Cryst. **9**, 217 (1956).
- [10] I.M. Dawson. Br. J. Appl. Phys. **4**, 177 (1953).
- [11] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1971). 424 с.
- [12] А.И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. Изд-во АН СССР, М. (1955). 558 с.
- [13] E. Segerman. Acta Cryst. **19**, 789 (1965).
- [14] M.G. Broadhurst. J. Res. Natl. Bur. Stand. **66A**, 3, 241 (1962).
- [15] A.-J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand. J. Chem. Eng. Data. **48**, 3, 497 (2003).
- [16] A. Müller. Proc. Royal Soc. Lond. A **127**, 417 (1930).
- [17] A. Müller. Proc. Royal Soc. A **138**, 836, 514 (1932).
- [18] J. Doucet, I. Denicoló, A.F. Craievich, C. Germain. J. Chem. Phys. **80**, 4, 1647 (1984).
- [19] R.G. Snyder. Mol. Spectr. **7**, 116 (1961).
- [20] G. Zerby, R. Magni, M. Gussoni, K.H. Moritz, A. Bigotto, S. Dirlikov. J. Chem. Phys. **7**, 3175 (1981).
- [21] Y.C. Koenig. Spectroscopy of Polymers. Am. Chem. Soc., Washington (1992). 324 p.
- [22] P.C. Painter, M.M. Coleman, Y.C. Koenig. The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Application to Polymeric Materials. John Wiley & Sons, N. Y. (1982). 580 p.

- [23] E.B. Sirota, H.E. King, D.M. Singer, H.H. Shao. J. Chem. Phys. **98**, 7, 5809 (1993).
- [24] E.B. Sirota, D.M. Singer. J. Chem. Phys. **101**, 12, 10873 (1994).
- [25] B. Ewen, G.R. Strobl, D. Richter. Faraday Discuss. Chem. Soc. **69**, 19 (1980).
- [26] G. Ungar. J. Chem. Phys. **87**, 4, 689 (1983).
- [27] G. Ungar, N. Masic. J. Chem. Phys. **89**, 6, 1036 (1985).
- [28] Y. Cho, M. Kobayashi, H. Tadokoro. J. Chem. Phys. **84**, 8, 4636 (1986).
- [29] S.A. Gureva, V.A. Marikhin, E.N. Vlasova. St Petersburg Polytechnic University J Phys. Math. **16**, 1.1, 84 (2023).
- [30] M Wojdyr. J Appl. Crystallogr. **43**, 5, 1126 (2010).
- [31] А.С. Давыдов. УФН **82**, 393 (1964).
- [32] H.L. Casal, H.H. Mantsch, D.G. Cameron. J Chem. Phys. **77**, 6, 2825 (1982).
- [33] E.B Sirota, A.B Herhold. Science **283**, 5401, 529 (1999).
- [34] B Ewen, D Richter. J Chem. Phys. **69**, 7, 2954 (1978).

Редактор Т.Н. Василевская