07,11,12,13

Кинетика полиморфных превращений трикозана n-$C_{23}H_{48}$ при нагревании

© С.А. Гурьева[1], А.К. Борисов[1], В.А. Марихин[1], М.В. Байдакова[1], Е.С. Куликова[2], П.В. Дороватовский[2]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] НИЦ „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

E-mail: swet.gurjewa@gmail.com

Поступила в Редакцию 20 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 30 апреля 2025 г.
Принята к публикации 1 мая 2025 г.

Методами синхротронной рентгеновской дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы полиморфные превращения трикозана n-$C_{23}H_{48}$ при нагревании. Выявлена кинетика развития последовательности твердофазных переходов. Показано, что исходные орторомбические субъячейки трикозана поэтапно трансформируются в гексагональные, что определяется ослабевающим ван-дер-ваальсовым взаимодействием между отдельными молекулами и возникновением дискретного вращения молекул вокруг их главных осей в ламелях при тепловом расширении кристаллов. Эти трансформации происходят посредством образования ряда промежуточных ротационных фаз (R_V, R_I, R_{II}). Установлено, что фазовые переходы: упорядоченный кристалл $\rightarrow R_V$ и $R_I \rightarrow R_{II}$ являются размытыми фазовыми переходами первого рода и развиваются по гетерогенному механизму, а фазовый переход $R_V \Rightarrow R_I$ относится к переходам второго рода. Определены параметры элементарных ячеек и их температурные изменения в каждой из наблюдаемых полиморфных модификаций трикозана.

Ключевые слова: фазовые переходы, рентгеновская дифрактометрия, полиморфные превращения трикозана.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60554.99-25

1. Введение

Исследование температурного полиморфизма длинноцепочечных н-алканов остается актуальным направлением в физике полимеров на протяжении многих лет [1–7] ввиду отсутствия единого мнения о механизме структурных перестроений при переходе из твердого состояния в расплав и обратно. Большинство гомологов н-алканов C_nH_{2n+2} с числом атомов углерода в цепи $9 \leq n \leq 60$ демонстрируют появление одной, а зачастую и ряда промежуточных фаз, возникающих в процессах нагревания/охлаждения. Некоторые из этих промежуточных фаз получили название ротационных (rotator phase, R) [8], поскольку характеризуются наличием позиционного порядка при отсутствии дальнего ориентационного порядка. Ротационно-кристаллические R фазы являются промежуточными между полностью упорядоченным кристаллическим состоянием и изотропной жидкостью в длинноцепочечных н-алканах. Основное их отличие от чисто кристаллических фаз состоит в наличии дискретного вращения молекул вокруг своих осей, при этом для каждой из ротационных фаз характерно определенное число равновероятных ориентаций молекул в элементарных ячейках.

Важно отметить, что н-алканы относятся к классу длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК), при кристаллизации которых формируется многоуровневая надмолекулярная организация, состоящая из стопок наслоенных друг на друга специфических пластинчатых (ламеллярных) нанокристаллов типа „кристаллы из выпрямленных цепей“ (КВЦ) [9]. Толщины ламелей сопоставимы с длиной молекулы (единицы nm) рассматриваемого гомолога, поперечные размеры ламелей в зависимости от условий кристаллизации варьируются от единиц μm до единиц mm. Кристаллический сердечник ламели представляет собой трехмерно упакованные метиленовые последовательности, между которыми действуют силы Ван-дер-Ваальса. Поверхность ламели образована из концевых метильных групп, которые посредством ван-дер-ваальсова взаимодействия формируют контакт соседних ламелей в стопках — так называемые межламеллярные прослойки.

В кристаллах н-алканов рассматривают два типа кристаллических ячеек [9]: основную ячейку (main cell), характеризующую способ укладки ламелей друг относительно друга в стопках, и субъячейку (subcell), описывающую характер укладки метиленовых транспоследовательностей в кристаллических сердечниках индивидуальных ламелей. В зависимости от четного/нечетного значения числа атомов углерода в цепи (т.н. „эффект четности“) изменяется симметрия индивидуальных молекул н-алканов (транс- или цис-форма), и, как следствие, меняется характер расположения регулярных транс-зигзагов в кристаллических сердеч-

никах наноламелей относительно базовых плоскостей из концевых метильных CH_3 групп. Таким образом, структура упорядоченной кристаллической фазы гомолога н-алканов определяется транс- или цис-симметрией молекулы и характеризуется либо вертикальным расположением цепей в ламелях для нечетных гомологов (орторомбическая основная ячейка), либо наклонным расположением цепей (моноклинная/триклинная основная ячейка) для четных гомологов. Симметрии основной ячейки и субъячейки могут отличаться.

Как было отмечено ранее, при повышении температуры для н-алканов характерны полиморфные превращения структуры, в частности, появление ротационных R фаз, в которых происходит дискретное вращение молекул вокруг их главных осей внутри кристаллических сердечников наноламелей во всем объеме кристалла. В настоящее время выделяют пять различных R фаз н-алканов в зависимости от длин цепей и исходной симметрии кристаллов [2,3], отличающихся типами кристаллических основных ячеек и субъячеек. Некоторые исследования R фаз были представлены в работах [10–14] для гомологов с длинами цепей $11 \leq n \leq 34$. Для н-алканов с $n < 27$ атомов углерода характерно появление трех ротационных фаз в процессе нагревания: R_V, R_I и R_{II}. Фазы R_V и R_I имеют орторомбические субъячейки, 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 ABAB. Высокотемпературная фаза R_{II} характеризуется вертикально расположенными молекулами в ламелях с ромбоэдрическими основными ячейками и гексагональными субъячейками, при этом ламеллярная укладка становится трехслойной типа ABCABC. Для гомологов н-алканов с бóльшими значениями n характерны малоизученные ротационные фазы R_{III} и R_{IV} [14]. Фаза R_{III} характеризуется триклинной основной элементарной ячейкой, а R_{IV} — моноклинной, при этом в обоих случаях субъячейки рассматриваются как псевдогексагональные, а взаимная укладка ламелей считается однослойной типа AA.

Для R фаз характерно, что в кристаллических сердечниках наноламелей сохраняется дальний порядок в расположении центров макромолекул друг относительно друга (дистанционное упорядочение), но при этом нарушается строгое расположение плоскостей метиленовых транс-последовательностей (ориентационное разупорядочение) вследствие вращения молекул. Более того, переход из одной R фазы в другую при нагревании связан с растущим числом возможных равновероятных ориентаций молекул в субъячейках. Таким образом, считается, что в гексагональной фазе (R_{II}) возникает полный ориентационный беспорядок плоскостей транс-зигзагов в субъячейках.

До сих пор остается не выясненной природа факторов, обуславливающих температурный полиморфизм н-алканов. Можно предположить, что возрастающее при нагревании количество дефектных молекул выше некоторой предельной концентрации индуцирует возникновение иной молекулярной симметрии (подобно различиям, вызываемыми транс- и цис-симметриями), что приводит к возникновению новых ротационно-кристаллических структур. В этой связи возникает необходимость проведения дополнительных исследований по выяснению кинетики структурных перестроений длинноцепочечных н-алканов. Данная работа посвящена исследованию фазовых превращений в нечетном н-алкане трикозане n-$C_{23}H_{48}$.

В дальнейшем будут использованы краткие обозначения для гомологов н-алканов — Cn, т.е. трикозан определим как C_{23} и т.д.

2. Полиморфные модификации трикозана n-$C_{23}H_{48}$

Самая низкотемпературная модификация монодисперсных нечетных н-алканов (n от 9 до 45) согласуется с орторомбической структурой, определенной Смитом [15] для трикозана n-$C_{23}H_{48}$ и имеющей пространственную группу $Pbcm$ (57).

Согласно литературным данным [13,16–18], при повышении температуры, вблизи 38 °C, в C23 происходит переход исходной орторомбической фазы O_i в новую высокотемпературную орторомбическую фазу O_{dci} с пространственной группой $Pbnm$ (62). Нижний индекс i (фр. *impair*) подчеркивает отнесение фазы к нечетным н-алканам. Индекс dci расшифровывается как „defauts de conformation dans les alcanes impairs“, что в переводе с французского означает „конформационные дефекты в нечетных алканах“ [16,19]. Пространственная группа фазы O_{dci} впервые была определена Нозаки и др. [20] для C25, и она соответствует пространственной группе полиэтилена.

Считается, что подобный переход впервые был обнаружен Снайдером и др. [21] в н-алканах C25, C27, C29 и получил название δ-перехода. Авторы наблюдали небольшое увеличение числа концевых гош-дефектов при этом переходе с помощью ИК-спектроскопии. Впервые для C23 этот переход был обнаружен Унгаром [13] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и отнесен к переходам первого рода. При этом автором уточнялось, что очень малая энтропия перехода не может быть связана с приобретением какой-либо новой ориентационной степени свободы. Кроме того, не было замечено каких-либо изменений в положении и интенсивности дифракционных линий.

Однако, Сироте и др. [2] удалось при этом переходе обнаружить небольшое увеличение толщины ламелей в диапазоне от 31.09 до 31.20 Å. Авторы пришли к выводу о том, что эти кристаллические фазы имеют одинаковую упаковку молекул в ламелях (орторомбическую), но различаются укладкой ламелей друг относительно

друга. В низкотемпературной O_i фазе ламели уложены более плотно по сравнению с высокотемпературной O_{dci} фазой, что, как отмечалось выше, согласуется с возникновением гош-дефектов на концах цепей.

Аналогично, Нозаки и др. [20] при определении пространственной группы $Pbnm$ подчеркивали, что ее отличие от исходной отражает разницу в укладке молекулярных слоев. Более того, структурные изменения при фазовых переходах $O_i \to O_{dci} \to R_V$ в основном обусловлены изменением укладки молекулярных слоев, на которую влияет степень разупорядочения поверхности ламелей, т. е. концентрация конформационных дефектов на концах цепей. Межламеллярное разупорядочение, даже если оно небольшое, оказывает значительное влияние на структуру внутри ламелей и приводит к образованию нового типа укладки молекул. В результате, симметрия n-скольжения (вдоль диагонали грани элементарной ячейки) появляется в фазе O_{dci} вместо c-скольжения (вдоль оси транс-зигзага) в фазе O_i.

Напротив, Бласкес-Бласкес и др. [18] не выявили особых изменений на дифрактограммах, в том числе возрастания толщин ламелей, но заметили небольшое увеличение интенсивности рефлекса 120 при δ-переходе. Также установлено, что при переходе в ротационную фазу R_V рефлекс 120 полностью исчезает.

Появление моноклинной фазы впервые было установлено Унгаром [13] в C23 и C25. Кроме того, была определена пространственная группа Aa (9). Снайдер и др. [21] также выделили эту фазу в н-алканах, начиная с C25, по возрастанию числа концевых гош-дефектов и назвали этот переход γ. Позднее эта фаза получила обозначение M_{dci}.

Было высказано предположение [22], что молекулы в моноклинной фазе M_{dci} совершают вращательные скачки на 180° между двумя равновероятными ориентациями, что исключает данную кристаллическую модификацию из класса полностью упорядоченных фаз. Обозначение R_V для моноклинной фазы как ротационной было впервые введено Сиротой и др. [2] для н-алканов C23–C27 при охлаждении образцов из расплава. В работе было установлено, что для C23 фазовый переход $R_I \to R_V$ является переходом первого рода, при котором происходит скачкообразное изменение наклона молекул в ламелях примерно на 4°. Кроме того, отмечено некоторое сосуществование двух фаз — R_I и R_V. Толщина ламелей при этом переходе сначала резко уменьшается примерно на 0.15 Å, а затем продолжает плавно убывать на протяжении всей фазы R_V при дальнейшем охлаждении.

Однако, позже Сирота и др. [3] на основании данных ДСК отнесли переход $R_I \Rightarrow R_V$ к непрерывным переходам второго рода из-за отсутствия острого пика теплоемкости.

Унгар [13] в C23 обнаружил фазу R_V в температурном интервале $\Delta T = 39.5–41$ °C, которая затем резко трансформировалась в модификацию R_I. Автором подчеркивалось, что структура R_V основана на орторомбическом типе субъячейки, но молекулы которой оказываются кристаллографически эквивалентными, поскольку отсутствует строгая ориентация транс-зигзагов типа „елочка“. Кристаллографическая эквивалентность молекул является общей чертой всех пластических (ротационных) модификаций в н-алканах.

Аналогичные результаты для C23 при нагревании были получены Нене и др. [17]. Авторы подтвердили пространственную группу моноклинной R_V фазы (Aa) и определили параметры элементарной ячейки. Наблюдалось постоянное развитие этой фазы в температурном интервале $\Delta T = 40–42$ °C. При этом авторы предполагали мартенситоподобную природу (бездиффузионного) перехода $R_V \to R_I$. Утверждается, что остальные фазовые переходы в C23 представляют собой обычные переходы первого рода, которые приводят к значительным изменениям кристаллической решетки и объема элементарной ячейки.

В предыдущих наших работах [23,24] проводились исследования термодинамических свойств некоторых н-алканов (с n от 16 до 25) методом ДСК. Установлено, что в четных н-алканах начиная с C20 и в нечетных — с C17, в том числе в C23, в циклах нагревание-охлаждение переход из твердого состояния в жидкое и обратно осуществляется в два этапа, т. е. выделяется отдельно твердофазный переход, сравнимый по энтальпии с плавлением/кристаллизацией. Наличие температурного гистерезиса позволило отнести этот твердофазный переход к фазовым переходам первого рода. При этом установлено, что твердофазный переход является размытым и имеет гетерогенную природу, т. е. развивается путем флуктуационного возникновения устойчивых нанозародышей новой фазы в объеме предшествующей.

Диран и др. [4] отнесли этот твердофазный переход к переходам типа порядок-беспорядок (order-disorder, o-d), поскольку при нем происходят значительные изменения ориентации молекул вокруг их главной оси (кристаллическая ось c). Авторы отметили, что o-d переход характеризуется более высоким тепловым эффектом, наблюдаемым ниже температуры плавления, нежели другие твердофазные переходы. Менее упорядоченную фазу, в которой молекулы ориентируются беспорядочно вокруг своей главной оси в соответствии с двумя равновероятными положениями в субъячейке, авторы отнесли к пространственной группе $Fmmm$. Моноклинную фазу Диран и др. выделяли в более длинных нечетных н-алканах как упорядоченную и не фиксировали ее появление в C23.

Согласно Нене и др. [17], дальнейшее повышение температуры до $T \sim 43$ °C приводит к появлению новой полиморфной модификации C23 — фазы R_I. Эта фаза была идентифицирована Унгаром [13] как орторомбическая ротационная фаза с пространственной группой $Fmmm$ (69). В орторомбической фазе R_I укладка ламелей соответствует периодической последовательности ABAB..., но молекулы ориентированы беспорядочно

вокруг своей длинной оси в соответствии с четырьмя равновероятными положениями в субъячейках. Таким образом, молекулы в ламелях A и B оказываются кристаллографически эквивалентными, что и приводит к пространственной группе $Fmmm$ [4].

Унгар [13] установил, что в фазе R_I поперечные размеры элементарной ячейки претерпевают постоянные изменения в небольшом температурном интервале, при этом отношение параметров a/b резко увеличивается с температурой, стремясь к значению $\sqrt{3}$, характеризующему гексагональную субъячейку. Параметр b уменьшается с температурой, вследствие этого молекула, находящаяся в соседней ламели, как бы выталкивается, что приводит к непрерывному увеличению межламеллярного пространства в фазе R_I. Таким образом, с повышением температуры фаза R_I постепенно трансформируется в сторону гексагональной симметрии, пока не будет достигнуто отношение $a/b = 1.69$. Затем происходит резкий переход к гексагональной модификации R_{II} и трехслойной упаковке ламелей.

Согласно Нене и др. [17], вблизи $T \sim 46\,^{\circ}\mathrm{C}$ наблюдается финальная модификация C23 перед плавлением. Эта структура была определена Унгаром [13] как гексагональная (ромбоэдрическая) ротационная фаза с пространственной группой $R\bar{3}m$ (166), получившая впоследствии обозначение R_{II}. Существование этой устойчивой полиморфной модификации с истинно гексагональными субъячейками наблюдалось Унгаром для C23 и C25 в температурном интервале $\Delta T = 3{-}5\,^{\circ}\mathrm{C}$ перед плавлением.

Унгар [13] отмечал, что при переходе $R_I \rightarrow R_{II}$ не происходит значительного увеличения межламеллярного пространства или площади поперечного сечения цепи, что согласуется с очень малой скрытой теплотой перехода, наблюдаемой на термограммах ДСК.

Таким образом, на основании совокупности литературных данных можно ожидать следующую последовательность фазовых состояний трикозана при нагревании: низкотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза $O_i \rightarrow$ высокотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза $O_{dci} \rightarrow$ моноклинная ротационная фаза $R_V \rightarrow$ орторомбическая ротационная фаза $R_I \rightarrow$ ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная фаза $R_{II} \rightarrow$ жидкость.

В табл. 1 представлены литературные данные по параметрам элементарных ячеек всех полиморфных модификаций трикозана C23.

Можно заключить, что на настоящий момент достаточно достоверно определена последовательность фазовых состояний C23 при нагревании, однако существует множество противоречий о протекании фазовых превращений в твердом состоянии.

Целью работы является установление кинетики полиморфных превращений трикозана C23 при нагревании, т.е. изучение процесса перехода одних фаз в другие, что позволит устранить пробелы в понимании механизма структурных перестроений в н-алканах.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек полиморфных модификаций трикозана C23

Фаза, ее решетка Браве и пространственная группа	Параметры элементарной ячейки	
O_i, PO, P_{bcm} (57)	$a = 4.970 \pm 0.005$ Å, $b = 7.478 \pm 0.005$ Å, $c = 62.31 \pm 0.10$ Å, угол наклона плоскости транс-зигзага к оси a: $\theta = (48 \pm 5)^{\circ}$	[15]
	$a = 4.967 \pm 0.002$ Å, $b = 7.441 \pm 0.004$ Å, $c = 62.189 \pm 0.020$ Å	[25]
	$a = 7.467 \pm 0.008$ Å, $b = 4.983 \pm 0.007$ Å, $c = 62.19 \pm 0.04$ Å	[16]
	$a = 7.472 \pm 0.008$ Å, $b = 4.945 \pm 0.008$ Å, $c = 62.02 \pm 0.04$ Å	[17]
O_{dci}, PO, P_{bnm} (62)	$a = 7.546 \pm 0.008$ Å, $b = 4.989 \pm 0.007$ Å, $c = 62.26 \pm 0.04$ Å	[16]
	$a = 7.419 \pm 0.015$ Å, $b = 4.980 \pm 0.010$ Å, $c = 62.05 \pm 0.11$ Å	[17]
R_V, M_{dci}, CM, Aa (9)	$a = 7.93 \pm 0.37$ Å, $b = 4.94 \pm 0.11$ Å, $c = 62.6 \pm 1.5$ Å, $\beta = (86 \pm 14)^{\circ}$	[17]
R_I, FCO, $Fmmm$ (69)	$a = 8.074 \pm 0.008$ Å, $b = 4.843 \pm 0.007$ Å, $c = 62.63 \pm 0.05$ Å	[17]
R_{II}, Rh, $R\bar{3}m$ (166)	$a = 4.76$ Å, $c = 95.1$ Å, $\gamma = 120^{\circ}$	[13]
	$a = 4.769 \pm 0.007$ Å, $c = 94.14 \pm 0.16$ Å, $\gamma = 120^{\circ}$	[17]

Примечание. Обозначения решеток Браве: PO — примитивная орторомбическая; CM — базоцентрированная моноклинная; FCO — гранецентрированная орторомбическая; Rh — ромбоэдрическая (дважды объемноцентрированная гексагональная).

3. Экспериментальная часть

Исследовались образцы монодисперсного (чистотой 99%) трикозана n-$C_{23}H_{48}$ фирмы Sigma-Aldrich.

Термический анализ проводился на дифференциальном сканирующем калориметре Henven HSC-4 (Китай) в атмосфере азота. Вес образца для испытаний составлял 10.2 mg, что является достаточным для обнаружения слабых тепловых эффектов при фазовых переходах и при этом обеспечивает минимальное термическое сопротивление калориметрической ячейки для уменьшения мето-

дической погрешности. Образец для исследования готовился следующим образом: выбирались мелкие хлопья из продуктов синтеза трикозана фирмы Sigma-Aldrich, которые затем помещались в калориметрическую кювету и накрывались крышкой без дополнительного прессования для предотвращения структурных изменений. Скорость сканирования была выбрана 0.5 °C/min, оптимальная для образцов данной массы, чтобы обеспечить достаточную для регистрации интенсивность слабых пиков теплоемкости и их разрешение по температурной шкале при нагревании.

Для рентгенодифракционных исследований образец помещался в кварцевый капилляр с наружным диаметром 0.3 mm и толщиной стенок 10 μm производства Capillary Tube Supplies Ltd, UK. Небольшая навеска образца с помощью пинцета помещалась в расширенную часть капилляра и затем нагревалась потоком теплого воздуха до состояния расплава (около 50 °C). Расплав трикозана заполнял узкую часть капилляра и затем кристаллизовался при естественном охлаждении до комнатной температуры.

Рентгенодифракционные исследования проводились на станции Рентгеноструктурного анализа (БЕЛОК-РСА) Курчатовского источника синхротронного излучения „КИСИ-Курчатов“ [26], оборудованной двумерным CCD-детектором Rayonix SX165 ($\lambda = 0.75$ Å, Si монохроматор). Измерения проводились в геометрии пропускания, детектор располагался на расстоянии 80.5 mm от образца, сечение рентгеновского пучка составляло 0.4×0.4 mm. За время накопления дифрактограммы $t = 9$ s дважды снимались картины дифракции для улучшения статистики.

При изучении структурных трансформаций трикозана съемка дифрактограмм проводилась в условиях линейного нагрева капилляра с образцом в температурном диапазоне $\Delta T = 35-48$ °C со скоростью 0.4 °C/min, близкой к скорости нагрева в методе ДСК (0.5 °C/min). Температурный интервал для рентгенодифракционных исследований был выбран в соответствии с наблюдаемыми на термограммах ДСК тепловыми эффектами (см. результаты и их обсуждение). Управление температурой осуществлялось с помощью устройства Cryostream 700Plus (Oxford cryosistems) с точностью ± 0.1 °C. При данной скорости нагрева за время накопления сигнала 9 s и за время сохранения 2D-дифрактограммы 6 s температура образца изменялась на $\Delta T = 0.1$ °C, что и соответствует периоду записи дифрактограмм. Таким образом, был получен большой массив 2D-дифрактограмм, каждая из которых соответствовала изменению температуры в интервале $\Delta T = 0.06$ °C.

Полученные 2D-дифрактограммы во всем температурном диапазоне приведены к одномерному виду зависимости интенсивности дифрагированного пучка от двойного угла дифракции $I(2\theta)$ с использованием азимутального интегрирования в программе Dionis — Diffraction Open Integration Software [27]. Затем полученные одномерные зависимости $I(2\theta)$ нормировались на текущую интенсивность первичного синхротронного рентгеновского пучка. Аппаратное уширение дифракционных линий учтено за счет измерения сертифицированного стандарта LaB_6 (NIST SRM 660a).

4. Результаты и их обсуждение

Термограмма нагревания трикозана C23 в диапазоне температур $\Delta T = 35-53$ °C, соответствующему фазовым переходам, представлена на рис. 1. На данной зависимости видны два основных пика теплоемкости, соответствующие твердофазному переходу и плавлению. Рассматриваемый твердофазный переход является размытым фазовым переходом первого рода, что было установлено в наших предыдущих работах [23,24].

Достаточная масса образца и высокая чувствительность прибора позволили выявить ряд слабых тепловых эффектов в интервале $\Delta T = 37-46$ °C, проявляющихся в отклонении кривой теплоемкости от базовой линии. Для установления природы наблюдаемых эффектов были проведены исследования методом синхротронной рентгеновской дифрактометрии при нагревании образца со скоростью, близкой к скорости нагрева при записи ДСК термограммы (см. экспериментальную часть).

На рис. 2 приведены выборочные 2D-дифрактограммы трикозана, полученные при нагревании образца вплоть до температуры плавления. Видно, что происходят значительные изменения структуры во всем температурном интервале: постепенно уменьшается число близко расположенных к центру дифрактограммы дуг (малоугловые рефлексы), смещаются кольца наибольшей интенсивности (большеугловые рефлексы), исчезают удаленные от центра картины полукольца (рефлексы более высоких порядков). Подробные обсуждения наблюдаемых эффектов представлены ниже.

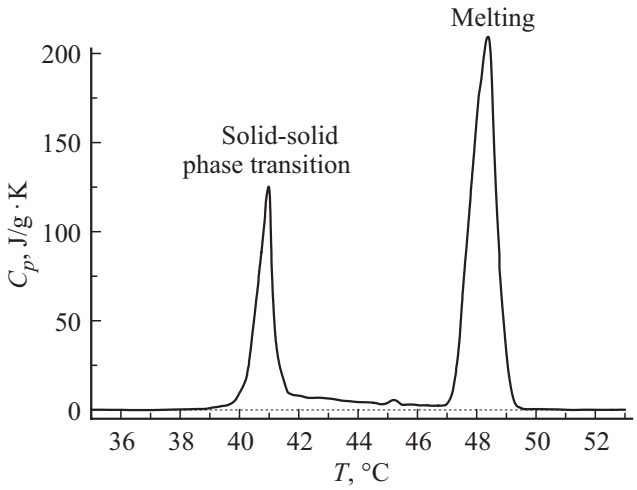


Рис. 1. Термограмма нагревания трикозана со скоростью 0.5 K/min.

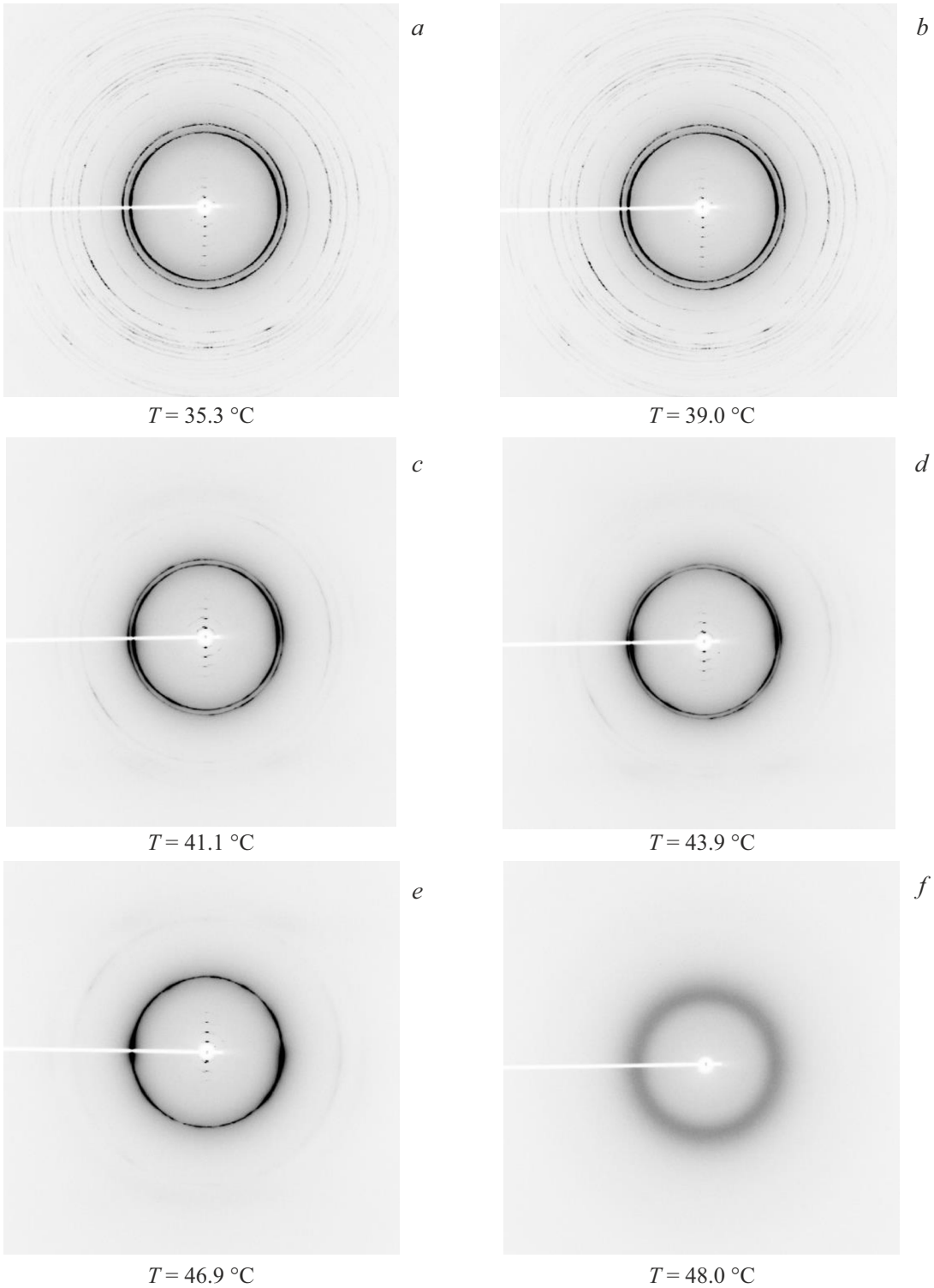


Рис. 2. 2D-дифрактограммы трикозана, каждая из которых получена в интервале нагревания $\Delta T = 0.06\,^{\circ}\mathrm{C}$ и обозначена средней температурой: 35.3 (*a*), 39.0 (*b*), 41.1 (*c*), 43.9 (*d*), 46.9 (*e*), 48.0 °C (*f*).

На дифракционных картинах в малых углах (рис. 2) четко виден ряд дуг (рефлексов), соответствующих отражениям 00*l*. Отметим, что при низких температурах наблюдается около семи порядков дифракции в малых углах (рис. 2, *a, b*), и их число уменьшается при нагревании по крайней мере до четырех (рис. 2, *c, d, e*). Поскольку н-алканы имеют тенденцию образовывать пластинчатые кристаллы, ось *c* которых перпендикулярна базовым плоскостям ламелей, параметр *c* основной элементарной ячейки определяет положение рефлексов 00*l*.

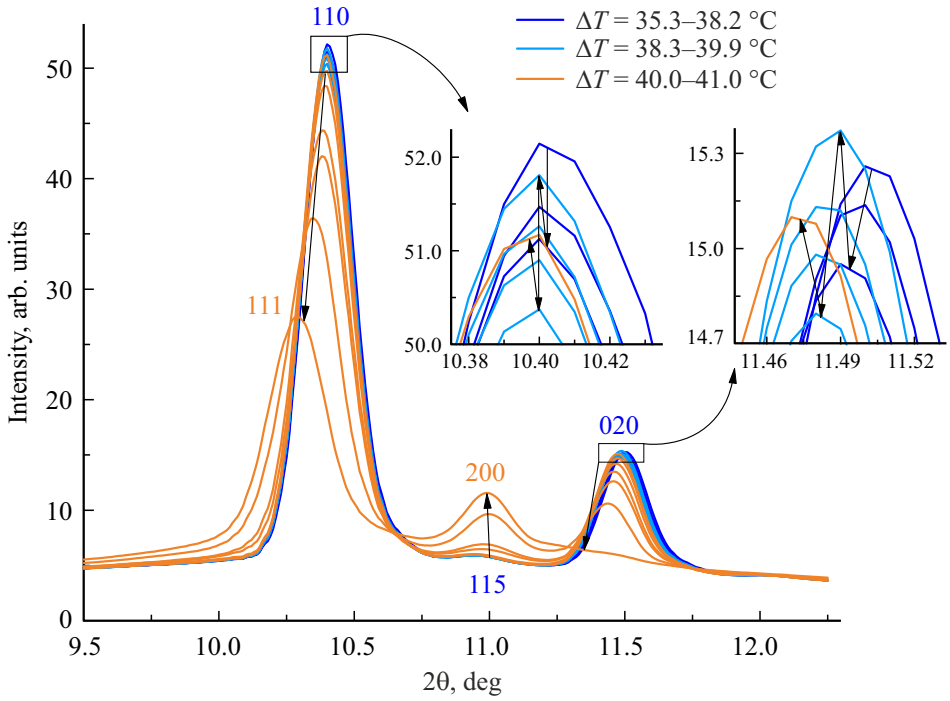


Рис. 3. Температурные изменения дифрактограмм трикозана при нагревании в температурном интервале $\Delta T = 35.3{-}41.0\,^{\circ}$C. На вставках представлены более детально изменения рефлексов. Стрелками указаны направления изменений при нагревании. Синим цветом представлены дифрактограммы фазы O_i, голубым — фазы O_{dci}, оранжевым — сосуществования фаз O_{dci} и R_V.

Большое количество порядков малоугловых рефлексов свидетельствует о наличии протяженных регулярных стопок из многочисленных наслоенных друг на друга наноламелей.

В исходной орторомбической структуре O_i трикозана укладка ламелей друг относительно друга является двухслойной [15]. Таким образом, параметр c, определяемый расстоянием между соседними рефлексами $00l$ при $l = 2n$, соответствует удвоенной длине полностью вытянутой молекулы C23.

Большеугловые рефлексы (кольца) (рис. 2) обусловлены симметрией субъячеек в кристаллических сердечниках ламелей. Для исходных орторомбических субъячеек C23 характерно наличие двух сильных рефлексов на дифрактограммах — 110 и 020, позволяющих определить параметры a и b элементарных ячеек в первом приближении.

Угловые положения основных наблюдаемых рефлексов в низкотемпературной орторомбической фазе O_i для C23 представлены в табл. 2.

При нагревании C23 в исходной фазе O_i наблюдаются уменьшение интенсивности рефлексов 110 и 020 и их сдвиг в сторону меньших углов в температурном интервале $\Delta T = 35.3{-}38.2\,^{\circ}$C (рис. 3). При температуре $T = 38.3\,^{\circ}$C происходит скачок интенсивности обоих рефлексов, что может свидетельствовать о переходе C23 в высокотемпературную орторомбическую фазу O_{dci}.

Как было упомянуто выше, Бласкес-Бласкес и др. [18] выявили небольшое увеличение интенсивности рефлекса 120 при переходе $O_i \rightarrow O_{dci}$, а также установили его полное исчезновение при переходе в ротационную фазу R_V, но не зарегистрировали изменений в рефлексах 110 и 020, которые наблюдаются на рис. 3. Кроме того, наши данные также подтверждают изменение интенсивности рефлекса 120 при температуре $T = 38.3\,^{\circ}$C (рис. 4).

Таблица 2. Положения наблюдаемых рефлексов в низкотемпературной орторомбической фазе O_i трикозана при $T = 35.3\,^{\circ}$C

Индексы Миллера hkl	Положение рефлекса 2θ, deg ($\lambda = 0.75$ Å)
002	1.33
004	2.70
006	4.07
008	5.47
110	10.40
115	10.95
020	11.50
120	14.39

Таким образом, при температуре $T = 38.1{-}38.3\,^{\circ}$C происходит переход одной орторомбической фазы в другую с изменением пространственной группы ($P_{bcm} \rightarrow P_{bnm}$). В табл. 3 представлены угловые положения наблюдаемых рефлексов высокотемпературной орторомбической фазы O_{dci} в C23.

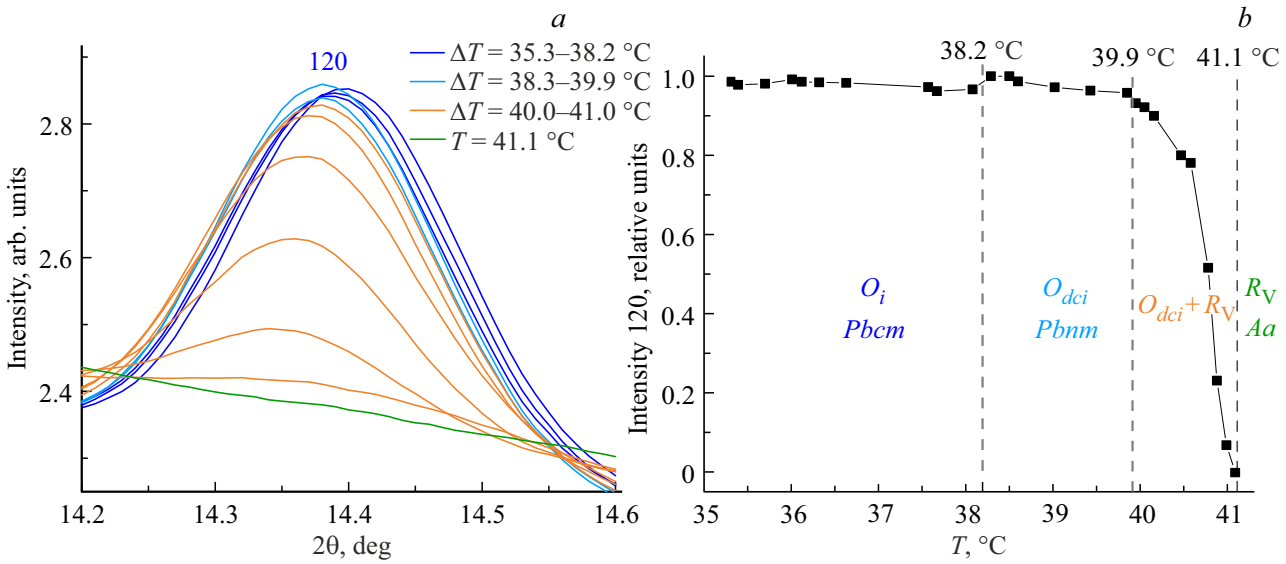


Рис. 4. *a* — температурные изменения дифрактограмм в области рефлекса 120 и *b* — изменение интенсивности соответствующего рефлекса для трикозана при нагревании в температурном интервале $\Delta T = 35.3-41.1\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Таблица 3. Положения наблюдаемых рефлексов в высокотемпературной орторомбической фазе O_{dci} трикозана при $T = 39.0\,^{\circ}\mathrm{C}$

Индексы Миллера *hkl*	Положение рефлекса 2θ, deg ($\lambda = 0.75$ Å)
002	1.33
004	2.70
006	4.07
008	5.46
111	10.40
115	10.94
200	11.49
210	14.38

При нагревании C23 в температурном интервале $\Delta T = 38.3-39.9\,^{\circ}\mathrm{C}$ в фазе O_{dci} вновь наблюдается уменьшение интенсивности, но уже рефлексов 111 и 200, характерных для элементарных ячеек новой пространственной группы, и их сдвиг в сторону меньших углов (рис. 3).

При температуре $T = 40.0\,^{\circ}\mathrm{C}$ снова происходит скачок интенсивности обоих рефлексов (рис. 3), что, по нашему мнению, свидетельствует о следующем фазовом переходе. Более того, в температурном интервале $\Delta T = 40.0-41.0\,^{\circ}\mathrm{C}$ рефлексы орторомбической фазы 111 и 200 претерпевают значительные изменения, связанные с постепенным уменьшением их интенсивности, однако при этом возникает и усиливается совершенно новый рефлекс 200, соответствующий появлению элементарных ячеек моноклинной симметрии. Таким образом, в узком температурном интервале $\Delta T \sim 1\,^{\circ}\mathrm{C}$ обнаружено сосуществование орторомбической и моноклинной фаз, что является прямым подтверждением результатов, полученных методом ДСК о гетерогенном протекании твердофазного перехода путем образования зародышей новой фазы в объеме предшествующей.

Кроме того, постепенное исчезновение доменов истинной орторомбической фазы с упаковкой молекул в субъячейках типа „елочка“ подтверждается постепенным ослаблением рефлекса 120 и его полным исчезновением при температуре $T = 41.1\,^{\circ}\mathrm{C}$. Этот эффект можно объяснить появлением некоторой свободы вращения молекул вокруг своих длинных осей в субъячейках кристаллических зародышей моноклинной фазы, что позволяет характеризовать ее как ротационную. При этом синфазно с постепенными изменениями рефлексов 111, 200 и 120 исчезают и рефлексы более высоких порядков в больших углах (рис. 2), что также свидетельствует о переходе в ротационную фазу, который сопровождается увеличением степени кристаллического беспорядка [13]. Кроме того, при $T = 41.0\,^{\circ}\mathrm{C}$ резко сокращается число порядков малоугловых рефлексов, что указывает на увеличение степени беспорядка укладки ламелей в стопки. Унгар [13] также отмечал, что при переходе из кристаллических орторомбических фаз в ротационные значительно уменьшается интегральная интенсивность и число малоугловых рефлексов 00*l*. Этот факт можно связать с появлением „шероховатости“ на поверхности ламелей в ротационных фазах и, как следствие, с некоторым увеличением межламеллярного пространства, что согласуется с появлением конформационных дефектов на концах цепей.

Можно заключить, что чистая моноклинная ротационная фаза R_V появляется при $T = 41.1\,^{\circ}\mathrm{C}$. В табл. 4 представлены угловые положения наблюдаемых рефлексов в моноклинной ротационной фазе R_V для C23.

Моноклинная ротационная фаза R_V существует в чрезвычайно узком диапазоне температур $\Delta T = 41.1–41.2\,^\circ$C, поскольку уже при $T = 41.3\,^\circ$C наблюдается сдвиг рефлекса 200 в сторону меньших углов при сохранении положения рефлекса 111 (рис. 5). Такое

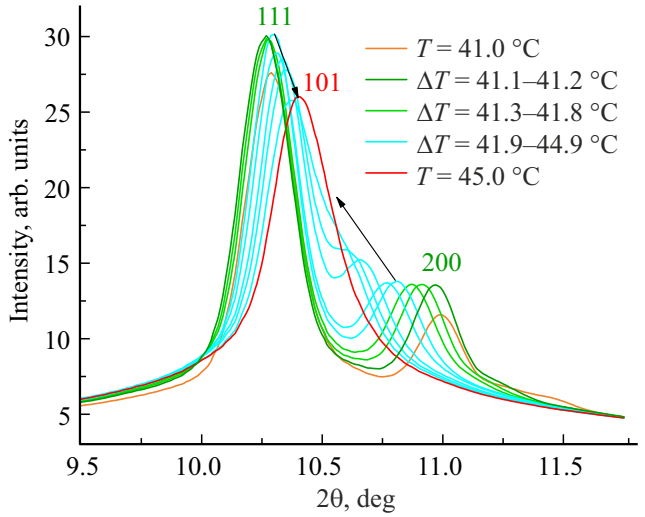


Рис. 5. Температурные изменения дифрактограмм трикозана при нагревании в температурном интервале $\Delta T = 41.0–45.0\,^\circ$C. Стрелками указаны направления изменений при нагревании. Оранжевым цветом представлены дифрактограммы сосуществования фаз O_{dci} и R_V, зеленым — фазы R_V, светло зеленым — промежуточного состояния между R_V и R_I, бирюзовым — фазы R_I, красным — сосуществования фаз R_I и R_{II}.

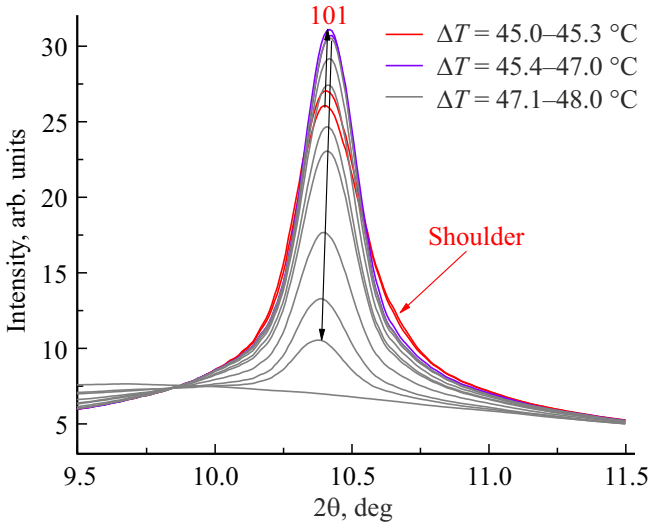


Рис. 6. Температурные изменения дифрактограмм трикозана при нагревании в температурном интервале $\Delta T = 45.0–48.0\,^\circ$C. Черными стрелками указаны направления изменений при нагревании. Красная стрелка подчеркивает наличие плеча у рефлекса 101, обусловленного остатками орторомбической фазы. Красным цветом представлены дифрактограммы сосуществования фаз R_I и R_{II}, фиолетовым — фазы R_{II}, серым — плавления образца.

Таблица 4. Положения наблюдаемых рефлексов в моноклинной ротационной фазе R_V трикозана при $T = 41.1\,^\circ$C

Индексы Миллера *hkl*	Положение рефлекса 2θ, deg ($\lambda = 0.75$ Å)
002	1.33
004	2.70
006	4.07
008	5.47
111	10.27
200	10.97

Таблица 5. Положения наблюдаемых рефлексов в орторомбической ротационной фазе R_I трикозана при $T = 43.9\,^\circ$C

Индексы Миллера *hkl*	Положение рефлекса 2θ, deg ($\lambda = 0.75$ Å)
002	1.33
004	2.67
006	4.03
111	10.34
200	10.65

Таблица 6. Положения наблюдаемых рефлексов в ромбоэдрической (гексагональной) ротационной фазе R_{II} трикозана при $T = 46.0\,^\circ$C

Индексы Миллера *hkl*	Положение рефлекса 2θ, deg ($\lambda = 0.75$ Å)
002	1.35
004	2.67
006	4.03
101	10.42

изменение дифрактограмм продолжается в температурном интервале $\Delta T = 41.3–41.8\,^\circ$C.

При дальнейшем повышении температуры в интервале $\Delta T = 41.9–44.9\,^\circ$C рефлекс 200 продолжает смещаться в сторону меньших углов, а рефлекс 111 начинает двигаться в сторону бóльших углов (рис. 5). При $T = 45.0\,^\circ$C рефлексы сливаются в один. Такое поведение картины дифракции характерно для орторомбической ротационной фазы R_I [13]. Можно предположить, что изменения, происходящие в интервале $\Delta T = 41.3–41.8\,^\circ$C, обусловлены непрерывностью фазового перехода второго рода $R_V \Rightarrow R_I$ и могут быть объяснены промежуточным состоянием между R_V и R_I и невозможностью отделения одной фазы от другой.

В табл. 5 представлены угловые положения наблюдаемых рефлексов в орторомбической ротационной фазе R_I для C23.

Как отмечалось выше, при $T = 45.0\,^\circ$C два сильных рефлекса 111 и 200 сливаются в один рефлекс 101 (рис. 5). В этой точке происходит достаточно резкий

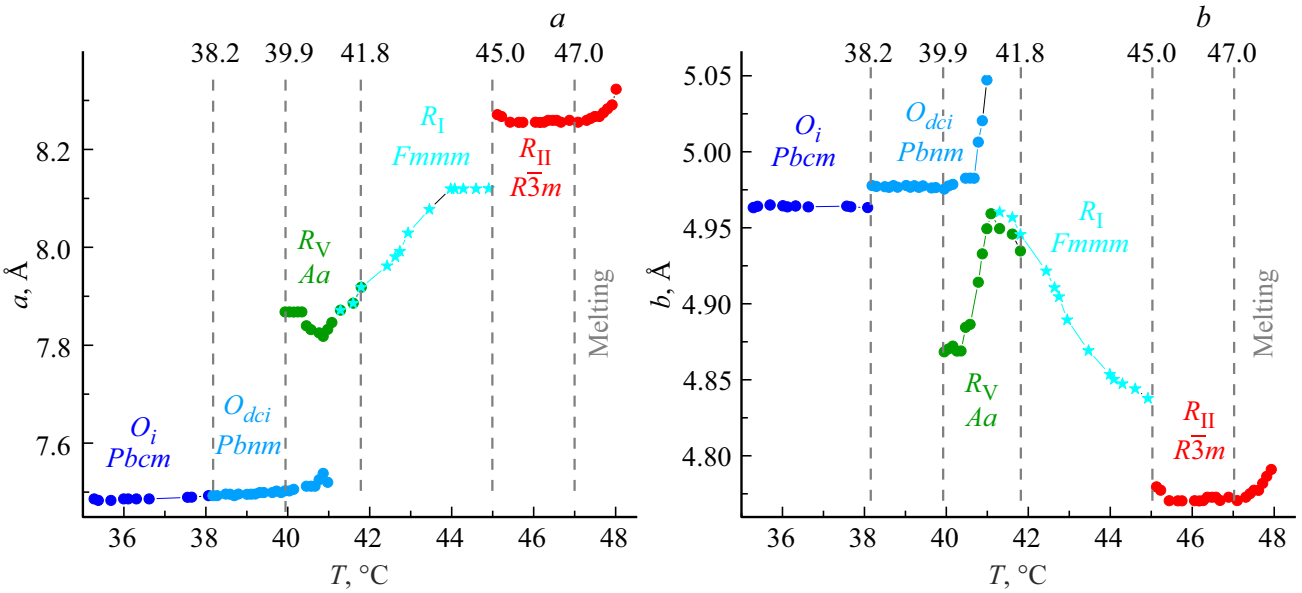


Рис. 7. Температурные изменения параметров a (a) и b (b) элементарных ячеек полиморфных модификаций трикозана при нагревании в температурном интервале $\Delta T = 35.0-48.0\,^{\circ}$C.

переход к финальной гексагональной модификации трикозана — к ротационной фазе R_{II}. Однако, в температурном интервале $\Delta T = 45.1-45.3\,^{\circ}$C все еще наблюдается плечо у рефлекса 101 со стороны больших углов (рис. 6), что свидетельствует об остаточном вкладе рефлекса 200 орторомбической фазы R_I. Таким образом, в диапазоне температур $\Delta T = 45.0-45.3\,^{\circ}$C выявлено сосуществование двух фаз R_I и R_{II}. На основании этого можно предположить гетерогенную природу развития фазового перехода $R_I \rightarrow R_{II}$ в узком температурном интервале $\Delta T \approx 0.3\,^{\circ}$C.

При последующем повышении температуры в интервале $\Delta T = 45.4-47.0\,^{\circ}$C наблюдается существование устойчивой ромбоэдрической (гексагональной) ротационной фазы R_{II} (рис. 6). В табл. 6 представлены угловые положения наблюдаемых рефлексов высокотемпературной ротационной фазы R_{II} для C23.

Наконец, при дальнейшем нагревании C23 в диапазоне температур $\Delta T = 47.1-48.0\,^{\circ}$C происходит плавное ослабление рефлекса 101 и его смещение в сторону меньших углов (рис. 6), что свидетельствует о постепенном переходе в неупорядоченное состояние, т.е. о плавлении образца. При $T = 48.0\,^{\circ}$C наблюдается только аморфное гало.

Из условия Брэгга-Вульфа для максимумов дифракции $2d \sin\theta = n\lambda$ можно определить межплоскостные расстояния d_{hkl}, соответствующие наблюдаемым рефлексам. Связь наблюдаемых рефлексов и параметров элементарных ячеек может быть представлена в общем виде выражением для межплоскостного расстояния d_{hkl} в триклинной структуре [28], которое упрощается для высших сингоний.

Для орторомбической структуры ($\alpha = \beta = \gamma = 90\,^{\circ}$) получаем:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \qquad (1)$$

Для моноклинной структуры ($\alpha = \gamma = 90^{\circ}$):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2(\sin\beta)^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2(\sin\beta)^2} - \frac{2hl\cos\beta}{ac(\sin\beta)^2}. \qquad (2)$$

Для гексагональной структуры ($a = b$, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\,\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \qquad (3)$$

Таким образом, на основании угловых положений наблюдаемых рефлексов и выражений (1)–(3) рассчитаны параметры элементарных ячеек каждой из полиморфных модификаций трикозана при нагревании. На рис. 7 представлены температурные изменения параметров a и b для всех фазовых состояний C23. Определенные нами параметры элементарных ячеек находятся в согласии со значениями, представленными ранее в табл. 1.

Из рис. 7 следует, что параметры a и b остаются почти постоянными в орторомбических фазах O_i и O_{dci}. Появление зародышей моноклинной ротационной фазы R_V при $T = 39.9\,^{\circ}$C инициирует некоторое увеличение параметров элементарных ячеек фазы O_{dci}. Увеличение числа зародышей моноклинной фазы по мере развития фазового перехода приводит к существенному растяжению элементарных ячеек обоих фаз по параметру b, т.е. зародыши новой фазы значительно деформируют молекулярные кристаллы. Отметим, что рассчитанный

угол наклона молекул относительно базовых плоскостей ламелей в моноклинной фазе составляет всего 2.2°. При $T = 41.1\,^{\circ}\mathrm{C}$ параметры элементарной ячейки фазы R_V начинают претерпевать небольшие изменения, продолжающиеся в интервале $\Delta T = 41.3{-}41.8\,^{\circ}\mathrm{C}$, который соответствует промежуточному состоянию между R_V и R_I при фазовом переходе второго рода. В результате перехода элементарные ячейки вновь становятся орторомбическими, что обуславливает возникновение ротационной фазы R_I. При дальнейшем нагревании в интервале $\Delta T = 41.9{-}44.9\,^{\circ}\mathrm{C}$ происходит постоянная трансформация элементарных ячеек фазы R_I. Затем, в температурном интервале $\Delta T = 45.0{-}45.3\,^{\circ}\mathrm{C}$ происходит новый фазовый переход с возникновением зародышей гексагональной фазы R_{II}. В температурном интервале $\Delta T = 45.4{-}47.0\,^{\circ}\mathrm{C}$ сохраняется гексагональная упаковка молекул с почти постоянными параметрами элементарных ячеек. Далее, в диапазоне температур $\Delta T = 47.1{-}48.0\,^{\circ}\mathrm{C}$ начинается постепенное расширение элементарных ячеек, что в конечном итоге приводит к переходу в неупорядоченное, жидкое состояние (расплав).

На рис. 8, *a* представлены температурные изменения отношения параметров элементарных ячеек a/b во всех полиморфных модификациях трикозана C23. Видно, что для неротационных кристаллических фаз O_i и O_{dci} характерно отношение параметров $a/b \approx 1.51$. При переходе в ротационную фазу a/b увеличивается скачком и продолжает расти до значения 1.68 на протяжении фазы R_I. Затем отношение a/b вновь меняется скачком стремясь к значению $\sqrt{3}$, характеризующему гексагональную симметрию субъячеек.

На основании полученных результатов методом синхротронной рентгеновской дифрактометрии удалось установить природу наблюдаемых на рис. 1 слабых тепловых эффектов для C23 при нагревании. На рис. 8, *b* представлена термограмма нагревания трикозана с соотнесением наблюдаемых тепловых эффектов и установленной выше последовательности полиморфных модификаций.

Из рис. 8, *b* видно, что фазовый переход из исходной фазы O_i в O_{dci} проявляется как небольшой скачок теплоемкости относительно базовой линии. Затем наблюдается широкий и интенсивный пик теплоемкости, характеризующий размытый твердофазный переход первого рода, который соответствует постепенному превращению фазы O_{dci} в R_V. Установленное выше сосуществование двух фаз при этом твердофазном переходе подтверждает гетерогенную природу его развития, т. е. образование зародышей новой фазы в объеме предшествующей, что было установлено нами ранее [24] на основании анализа формы пика теплоемкости согласно теории размытых фазовых переходов [29,30]. Узкий температурный интервал существования фазы R_V не отражается на термограмме ДСК, что может быть связано с ее непрерывным переходом в фазу R_I. Выявленная из рентгеновских данных постоянная трансформация фазы

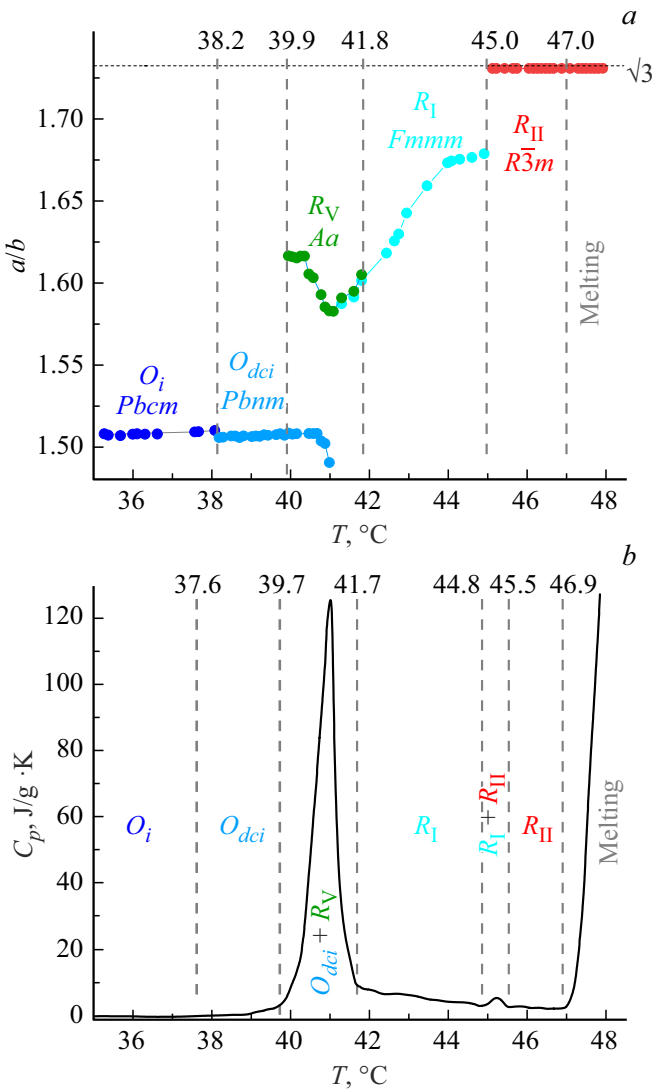


Рис. 8. *a* — температурные изменения отношения параметров элементарных ячеек a/b полиморфных модификаций трикозана при нагревании в температурном интервале $\Delta T = 35.0{-}48.0\,^{\circ}\mathrm{C}$; *b* — полиморфные модификации трикозана на ДСК термограмме.

R_I при нагревании проявляется на термограмме в виде постепенного спада теплоемкости. Следующий переход из фазы R_I в фазу R_{II} представляет собой небольшой пик теплоемкости симметричной формы, который можно отнести к размытым фазовым переходам, что подтверждает сделанное выше предположение о гетерогенной природе протекания фазового перехода $R_I \rightarrow R_{II}$. Далее по температуре наблюдается большой пик теплоемкости (см. также рис. 1), соответствующий плавлению образца.

Как видно из сравнения рис. 8, *a, b*, наблюдается хорошее соответствие температурных интервалов существования полиморфных модификаций, установленных методами синхротронной рентгеновской дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Обращает на себя внимание наибольшая интенсивность пика теплоемкости перехода $O_{dci} \rightarrow R_V$ в сравнении с остальными твердофазными переходами (рис. 8, *b*). Характерной особенностью этого перехода является активация коллективных вращательных движений молекул н-алкана вокруг главных осей транс-зигзагов с поворотами на дискретные углы. Именно появление молекулярного вращения во всем объеме кристалла позволяет объяснить высокое значение пика теплоемкости твердофазного перехода. Аналогично, при изменении агрегатного состояния н-алкана (плавление) молекулы приобретают полную свободу движения, что соответствует еще большей интенсивности пика теплоемкости. Следует отметить, что изменение структурных параметров (размеров элементарных ячеек) при остальных твердофазных переходах не требует столь большого поглощения энергии, что проявляется на термограммах ДСК в виде слабых эндотермических эффектов. Можно предположить, что повышение чувствительности прибора ДСК позволит четко выделить эти эффекты на фоне высоко интенсивных пиков теплоемкости и более детально исследовать твердофазные переходы с низким поглощением энергии.

5. Заключение

Методами синхротронной рентгеновской дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы полиморфные превращения в монодисперсных образцах трикозана n-$C_{23}H_{48}$ при нагревании от комнатной температуры до температуры расплава ($T_m = 48.0\,^\circ$C).

Рентгенодифракционные исследования трикозана впервые проведены при непрерывном линейном нагреве образца со скоростью $0.4\,^\circ$C/min. За счет малого времени накопления сигнала ($t = 9$ s) удалось получить большой массив 2D-дифрактограмм, каждая из которых соответствует изменению температуры на $\Delta T = 0.06\,^\circ$C.

Показано, что в н-алкане n-$C_{23}H_{48}$ переход из твердого состояния в расплав осуществляется посредством не менее пяти следующих друг за другом фазовых переходов различной природы, захватывающих широкий интервал температур $\Delta T = 35-50\,^\circ$C.

Первым из последовательности фазовых переходов при нагревании трикозана наблюдается твердофазный переход первого рода в узком диапазоне температур $\Delta T = 38.1-38.3\,^\circ$C, обусловленный изменением симметрии P_{bcm} исходных орторомбических ячеек (O_i) на более высокотемпературную P_{bnm} (O_{dci}).

Гетерогенную природу следующего твердофазного перехода впервые удалось обнаружить методом синхротронной рентгеновской дифрактометрии. В температурном интервале $\Delta T = 40.0-41.1\,^\circ$C в объеме высокотемпературной орторомбической фазы O_{dci} возникают и распространяются нанозародыши моноклинной ротационной фазы R_V, характеризующиеся термической активацией заторможенного дискретного вращения молекул вокруг своих главных осей. При этом чистая ротационная фаза R_V оказалась устойчивой только в очень узком интервале температур $\Delta T = 41.1-41.2\,^\circ$C. Обнаружено, что с появлением вращательной способности молекул происходит увеличение степени беспорядка в кристаллических сердечниках наноламелей, а также нарушается регулярность взаимной укладки ламелей в стопках.

В области температур $\Delta T = 41.3-41.8\,^\circ$C в н-алкане n-$C_{23}H_{48}$ происходят небольшие изменения параметров элементарной ячейки фазы R_V, приводящие к значениям, характерным для орторомбической ротационной фазы R_I. По нашему мнению, наблюдаемые структурные трансформации соответствуют развитию непрерывного фазового перехода второго рода между двумя ротационными фазами, $R_V \Rightarrow R_I$, так как в точке фазового перехода не удается однозначно выделить ту или иную фазу.

Ротационная фаза R_I обнаружена в температурном интервале $\Delta T = 41.9-44.9\,^\circ$C. Для этой фазы характерны непрерывные изменения параметров элементарных ячеек во всем температурном интервале, на основании чего фазу R_I можно считать метастабильной. Затем, при $T = 45.0\,^\circ$C отношение параметров a/b достигает значение $\sqrt{3}$, характерное для гексагонального типа упаковки молекул н-алкана. Этот эффект мы связываем с тем, что в интервале $\Delta T = 45.0-45.3\,^\circ$C в объеме фазы R_I возникают зародышей гексагональной ротационной фазы R_{II}. Таким образом, впервые установлена гетерогенная природа твердофазного перехода первого рода $R_I \rightarrow R_{II}$.

Устойчивая ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная фаза R_{II} с неизменными параметрами элементарных ячеек наблюдается в температурном интервале $\Delta T = 45.4-47.0\,^\circ$C. Лишь затем, в диапазоне температур $\Delta T = 47.1-48.0\,^\circ$C начинается постепенное расширение гексагональных ячеек, что в конечном итоге приводит к переходу в неупорядоченное, жидкое состояние (расплав).

Таким образом, впервые выявлена кинетика развития последовательности фазовых переходов различной природы в трикозане n-$C_{23}H_{48}$: низкотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза $O_i \rightarrow$ высокотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза $O_{dci} \rightarrow$ моноклинная ротационная фаза $R_V \Rightarrow$ орторомбическая ротационная фаза $R_I \rightarrow$ ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная фаза $R_{II} \rightarrow$ жидкость. Проведено строгое отнесение наблюдаемых фазовых переходов либо к размытым фазовым переходам первого рода ($O_{dci} \rightarrow R_V$, $R_I \rightarrow R_{II}$), при которых две фазы сосуществуют; либо к фазовым переходам второго рода ($R_V \Rightarrow R_I$), при которых симметрия элементарной ячейки изменяется непрерывно.

Во всех фазовых состояниях определены параметры элементарных ячеек и, более того, впервые их температурные изменения в каждой из полиморфных модификаций трикозана n-$C_{23}H_{48}$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M.G. Broadhurst. J. Res. Natl. Bur. Stand. **66A**, *3*, 241 (1962).
[2] E.B. Sirota, H.E. King, D.M. Singer, H.H. Shao. J. Chem. Phys. **98**, *7*, 5809 (1993).
[3] E.B. Sirota, D.M. Singer. J. Chem. Phys. **101**, *12*, 10873 (1994).
[4] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, V. Ruffier-Meray. J. Chem. Eng. Data **47**, *2*, 115 (2002).
[5] A.-J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand. J. Chem. Eng. Data **48**, *3*, 497 (2003).
[6] D. Cholakova, K. Tsvetkova, S. Tcholakova, N. Denkov. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. **634**, 127926 (2022).
[7] А.К. Борисов, С.А. Гурьева, В.М. Егоров, В.А. Марихин. ФТТ **66**, *10*, 1810 (2024).
[8] A. Müller. Proc. Royal Soc. **A138**, *836*, 514 (1932).
[9] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1971). 424 с.
[10] J. Doucet, I. Denicoló, A.F. Craievich. J. Chem. Phys. **75**, *3*, 1523 (1981).
[11] J. Doucet, I. Denicoló, A.F. Craievich, A. Collet. J. Chem. Phys. **75**, *10*, 5125 (1981).
[12] I. Denicoló, J. Doucet, A.F. Craievich. J. Chem. Phys. **78**, *3*, 1465 (1983).
[13] G. Ungar. J. Phys. Chem. **87**, *4*, 689 (1983).
[14] J. Doucet, I. Denicoló, A.F. Craievich, C. Germain. J. Chem. Phys. **80**, *4*, 1647 (1984).
[15] A.E. Smith. J. Chem. Phys. **21**, 2229 (1953).
[16] L. Robles, D. Mondieig, Y. Haget, M.A. Cuevas-Diarte. J. Chim. Phys. **95**, 92 (1998).
[17] S. Nene, E. Karhu, R.L. Flemming, J.L. Hutter. J. Cryst. Growth. **311**, 4770 (2009).
[18] E. Blázquez-Blázquez, R. Barranco-Garcí|a, M.L. Cerrada, J.C. Martínez, E. Pérez. Polymers **12**, *6*, 1341 (2020).
[19] F. Rajabalee, V. Metivaud, D. Mondieig, Y. Haget, M.A. Cuevas-Diarte. J. Mater. Res. **14**, *6*, 2644 (1999).
[20] K. Nozaki, N. Higashitani, T. Yamamoto, T. Hara. J. Chem. Phys. **103**, *13*, 5762 (1995).
[21] R.G. Snyder, M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss. Science **214**, *4517*, 188 (1981).
[22] B. Ewen, G.R. Strobl, D. Richter. Faraday Discuss. Chem. Soc., **69**, 19 (1980).
[23] В.М. Егоров, А.К. Борисов, В.А. Марихин. ФТТ **63**, *3*, 406 (2021).
[24] А.К. Борисов, В.А. Марихин, В.М. Егоров. ФТТ **66**, *5*, 752 (2024).
[25] S.R. Craig, G.P. Hastie, K.J. Roberts, J.N. Sherwood. J. Mater. Chem. **4**, *6*, 977 (1994).
[26] R.D. Svetogorov, P.V. Dorovatovskii, V.A. Lazarenko. Cryst. Res. Technol. **55**, *5*, 1900184 (2020).
[27] Р.Д. Светогоров. Dionis — Diffraction Open Integration Software. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018660965, 30.08.2018.
[28] М.А. Порай-Кошиц. Основы структурного анализа химических соединений: Учеб. пособие. М.: Высш. школа (1989). 192 с.
[29] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов (1983). 350 с.
[30] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).

Редактор В.В. Емцев