07,11,13

Исследование температурного полиморфизма н-тетракозана при нагревании методом дифференциальной сканирующей калориметрии

© А.К. Борисов, С.А. Гурьева, В.А. Марихин

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

E-mail: Borisov.ak@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 9 сентября 2026 г.
В окончательной редакции 2 октября 2026 г.
Принята к публикации 4 октября 2026 г.

Применение разработанного авторами метода усреднения к калориметрическим исследованиям позволило надежно выделить ряд новых тепловых эффектов при нагревании монодисперсного н-тетракозана. Впервые из данных дифференциальной сканирующей калориметрии при нагревании установлено наличие промежуточных кристаллических и ротационных фаз при переходе из триклинной кристаллической фазы в гексагональную ротационную фазу. Выявлен дополнительный пик теплоемкости в жидком состоянии, по-видимому, связанный с плавлением остаточных упорядоченных доменных образований в н-тетракозане.

Ключевые слова: фазовые переходы, ротационные фазы, термический анализ, н-алканы.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64096.10626

1. Введение

Многообразие температурных фазовых переходов в длинноцепочечных молекулярных кристаллах (ДМК) представляет большой научный интерес для исследований, поскольку в этих соединениях проявляется набор фазовых переходов различных типов [1–6]. При нагревании и охлаждении реализуются не только обычно наблюдаемые фазовые переходы первого и второго рода, но и твердофазные превращения промежуточных типов, число и последовательность которых существенно видоизменяются в зависимости от длин цепей гомологов ДМК.

В литературе наибольшее число полиморфных состояний н-тетракозана выявлено при охлаждении из расплава, тогда как исследования в процессе нагревания оказались противоречивыми вследствие наличия близких по энергиям активации фазовых переходов.

Наибольшее число исследований фазовых переходов в ДМК выполнено на простейших представителях семейства — нормальных алканах (н-алканах), вследствие многообразия их полиморфных состояний, а также в силу коммерческой доступности в широком диапазоне длин цепей в монодисперсном состоянии по молекулярной массе с точностью до одной С−С-связи.

Молекулы н-алканов имеют конформацию транс-зигзага из метиленовых последовательностей с расположенными на его концах метильными группами. Концевые группы молекулы могут располагаться либо по одну сторону от оси транс-зигзага (цис-симметрия), либо по разные стороны (транс-симметрия). Цис-симметрия характерна для молекул четных н-алканов и описывается точечной группой C_{2h}, а транс-симметрия характерна для нечетных н-алканов и описывается группой C_{2v}. В зависимости от длины цепи n (числа атомов углерода в цепи C_nH_{2n+2}) и четности n, определяющей симметрию молекулы (цис/транс), н-алканы образуют радикально отличающиеся по типу симметрии кристаллические фазы: триклинные, моноклинные, орторомбические. Исходные кристаллические фазы при нагревании могут претерпевать структурные фазовые превращения, связанные как с изменением пространственной симметрии, так и с переходом в ротационную фазу. Ротационные фазы в ДМК характеризуются появлением дискретного вращения молекул вокруг своих главных осей при сохранении дальнего порядка центров транс-зигзагов. В настоящее время установлено пять типов ротационных фаз (R_I–R_V), отличающихся симметрией и числом равновероятных ориентаций молекул [5]. Ротационные фазы R_I–R_V проявляются в н-алканах разных длин цепей в определенных температурных интервалах вблизи температур плавления или кристаллизации [1,2,7,8].

Важно отметить, что в н-алканах можно выделить несколько групп в зависимости от длины цепи и ее четности, характеризующихся определенной исходной симметрией кристаллической ячейки и схожим набором промежуточных кристаллических и ротационных фаз. Набор последних может постепенно видоизменятся при уменьшении или увеличении длины цепи внутри группы.

В н-алканах рассматривают два типа кристаллических ячеек: основную ячейку (main cell), характеризующую способ укладки ламелей друг относительно друга в стопках, и субъячейку (subcell), описывающую характер укладки метиленовых транс-последовательностей в кристаллических сердечниках индивидуальных ламелей [9–11]. Как основные, так и субъячейки н-алканов могут иметь различную сингонию, которая определяется длинной цепи, четностью числа атомов углерода,

а также внешними факторами, включая температурное воздействие. При этом сингонии основной и субъячейки могут не совпадать.

В настоящей работе исследуется температурный полиморфизм представителя четных н-алканов — н-тетракозана, характеризующегося существенным различием последовательности кристаллических и ротационных фаз при нагревании и охлаждении. Выяснение природы этого различия представляет большой научный интерес. Такое поведение прежде всего может быть обусловлено транс-симметрий молекул четных н-алканов. При комнатной температуре и ниже н-тетракозан имеет триклинные основные и субъячейки, однако при нагревании, перед плавлением, претерпевает переход в ротационную фазу R_{II}, характеризующуюся ромбоэдрическими основными ячейками и гексагональными субъячейками. Исследования различными методами [6,12–14] показывают, что процесс охлаждения н-тетракозана происходит более сложным образом, чем процесс нагревания. Однако стоит отметить, что исследования, посвященные процессу охлаждения н-тетракозана, встречаются заметно чаще [1,6,15]. При охлаждении из расплава наблюдается большее число промежуточных полиморфных состояний (фаз): R_{II}, R_I (гранецентрированные орторомбические основные ячейки и орторомбические субъячейки) и R_V (моноклинные основные ячейки и орторомбические субъячейки). Прежде всего, это может быть вызвано большой величиной температурного гистерезиса твердофазного перехода „кристаллическая фаза — ротационная фаза“ (phase transition 1, PT-1). При охлаждении разница между температурами PT-1 и плавления (phase transition 2, PT-2) оказывается значительно больше, чем при нагревании. В результате этого интервал существования ротационных фаз оказывается достаточно широким, что позволяет выявить большой набор различных ротационных фаз и существенно облегчает их регистрацию экспериментальными методами. При нагревании же ситуация обратная: температуры PT-1 и PT-2 оказываются очень близкими, и поэтому система может „проскакивать“ фазовые состояния заметно быстрее. В этом случае требуются прецизионный подход к проведению экспериментов и детальный анализ полученных данных.

Настоящая работа посвящена выявлению и анализу малоизученных фазовых превращений в н-тетракозане при нагревании методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием уникальных подходов и методик, позволяющих выявлять слабые тепловые эффекты и разделять пики теплоемкости асимметричной формы на составляющие с близкими энергиями активации.

2. Материалы и методы исследования

Для исследования был выбран монодисперсный н-тетракозан высокой степени чистоты $> 99.0\,\%$ производства фирмы Sigma-Aldrich. Исследования проводились методом ДСК в атмосфере азота на калориметре ДСК-500 „Спецприбор“, Россия. На основании наших предыдущих работ [16,17] были определены оптимальные параметры для метода ДСК — скорость нагревания и масса исследуемого образца, позволяющие получить наибольшую интенсивность тепловых эффектов, но при этом не вносящие артефакты в результаты эксперимента. Скорость сканирования составляла $1\,^{\circ}$C/min. Образец, размещенный в калориметрической капсуле, был предварительно расплавлен в калориметре со скоростью $5\,^{\circ}$C/min и медленно охлажден до комнатной температуры для улучшения контакта с поверхностью капсулы и устранения термической предыстории. Масса образца составляла 1.112 mg. Масса определялась с точностью до 0.001 mg на аналитических микровесах AND BM-22G, Япония. При взвешивании производилась нейтрализация статического электричества с помощью встроенного в микровесы ионизатора по технологии коронного разряда.

Исследования методом ДСК проводились по разработанному нами ранее подходу [17], основанному на усреднении большого числа термограмм, записанных в идентичных условиях. В результате этого на усредненной термограмме не повторяющиеся тепловые эффекты, связанные с температурными колебаниями окружающей среды и приборными артефактами, существенно ослабнут по интенсивности, тогда как повторяющиеся эндо-/экзотермические эффекты, связанные с фазовыми превращениями в образце, сохранят свою интенсивность, т. е. произойдет „вычищение“ термограммы. Подобный подход стандартно осуществляется в инфракрасных (ИК) Фурье-спектрометрах, что позволяет выявлять слабые полосы поглощения. В нашем случае для выявления слабых тепловых эффектов от исследуемого образца н-тетракозана оказалось достаточным провести 15 экспериментов в одинаковых условиях — нагревание со скоростью $1\,^{\circ}$C/min и свободное охлаждение до комнатной температуры T_{room}. При проведении экспериментов поддерживались стабильные условия окружающей среды (температура, влажность, отсутствие воздушных потоков).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены 15 экспериментальных ДСК-термограмм нагревания н-тетракозана, наложенных друг на друга, и усредненная термограмма, полученная предложенным методом, аналогично [17].

На первый взгляд термограммы достаточно хорошо накладываются друг на друга (рис. $1, a$), однако увеличенный масштаб (рис. $1, b$) демонстрирует некоторый разброс от термограммы к термограмме. При детальном анализе индивидуальной экспериментальной термограммы можно ошибочно отнести небольшие „всплески“ ДСК-кривой, являющиеся артефактами, к фазовым превращениям в образце. Тогда как комплексное усреднение по большому числу экспериментальных термограмм позволяет строго отличить одиночные артефакты от

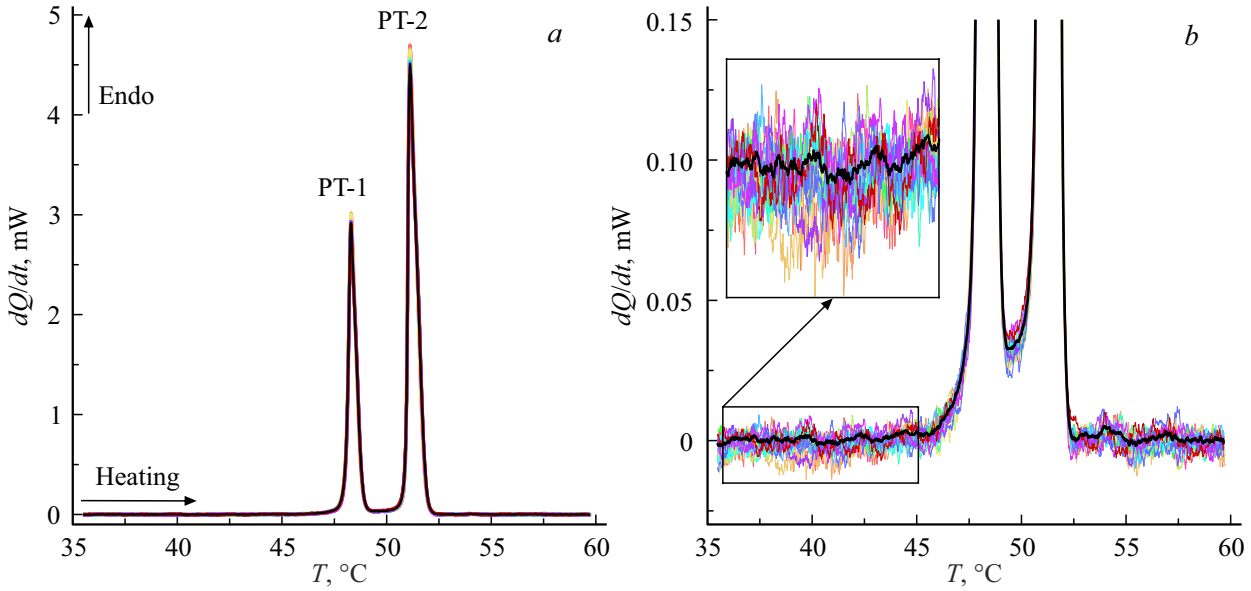


Рис. 1. Термограммы нагревания н-тетракозана, *a*) в полном масштабе, *b*) в увеличенном масштабе. Цветными линиями представлены 15 экспериментальных термограмм, наложенных друг на друга, черной линией — их усреднение.

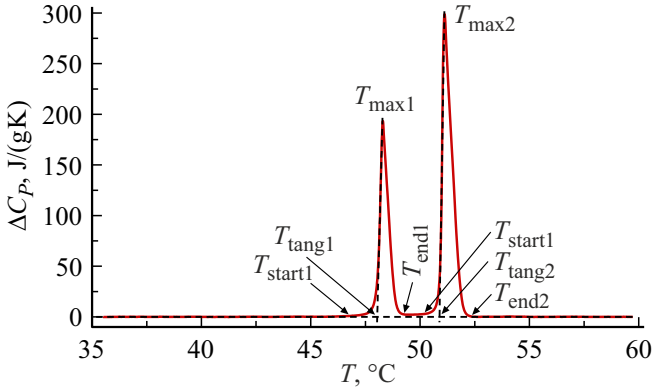


Рис. 2. Усредненная по 15-ти измерениям термограмма нагревания н-тетракозана в виде зависимости теплоемкости от температуры $C_P(T)$, демонстрирующая два пика теплоемкости, соответствующих PT-1 и PT-2.

повторяющихся тепловых эффектов. Например, на некоторых термограммах наблюдается „провалы“ (экзотермические эффекты) в области 38–42 °C, однако они не повторяются на других термограммах и, как следствие, отсутствуют на усредненной термограмме, т. е. являются артефактами. С другой стороны, большинство термограмм имеют небольшой подъем (эндотермический эффект) в области 53–55 °C, который проявляется и на усредненной термограмме, а следовательно, является тепловым эффектом от образца.

Для дальнейшего исследования фазовых превращений н-тетракозана, включая количественный анализ, усредненная термограмма была приведена к виду температурной зависимости удельной теплоемкости $C_P(T)$ (рис. 2). Анализ зависимостей $C_P(T)$ позволяет установить ряд термодинамических параметров для каждого из фазовых переходов, включая значения $C_{P\,\max}$ — теплоемкости в максимуме пика; ΔH — энтальпии перехода, а также набор температур, характеризующих фазовый переход [18].

Как было отмечено ранее, в н-тетракозане фазовое превращение „твердое тело — расплав“ происходит как минимум в два этапа. В результате этого на термограммах ДСК наблюдаются два интенсивных пика, первый из которых соответствует твердофазному переходу (PT-1), а второй — плавлению (PT-2). Фазовые переходы принято характеризовать несколькими температурами: T_{start} — температура начала отклонения от базовой линии; T_{tang} — температура пересечения экстраполированной базовой линии и касательной к переднему фронту пика, проходящей через максимум; T_{max} — температура максимума и T_{end} — температура окончания пика. Как было показано нами в работах [16,17], температура T_{tang} наименее подвержена влиянию скорости сканирования и массы образца, поэтому именно она наиболее достоверно отражает температуру фазового перехода. Температура максимума T_{max} наиболее наглядна, поскольку отражает „середину“ фазового перехода. По усредненной термограмме н-тетракозана (рис. 2) были определены температуры T_{start}, T_{tang}, T_{max} и T_{end}, которые составили $T_{start1} = 47.0\,^\circ$C, $T_{tang1} = 48.0\,^\circ$C, $T_{max\,1} = 48.3\,^\circ$C, $T_{end1} = 49.3\,^\circ$C для PT-1 и $T_{start2} = 50.3\,^\circ$C, $T_{tang2} = 50.9\,^\circ$C, $T_{max\,2} = 51.1\,^\circ$C, $T_{end2} = 52.5\,^\circ$C для PT-2. Значения теплоемкости в максимуме пика составили $C_{P\,max\,1} = 193.5$ J/(gK) для PT-1 и $C_{P\,max\,2} = 299.6$ J/(gK) для PT-2. Значения термодинамических параметров, определенные по усредненной термограмме, находятся в согласии с данными для аналогичного образца н-тетракозана, рассмотренного в работе [17].

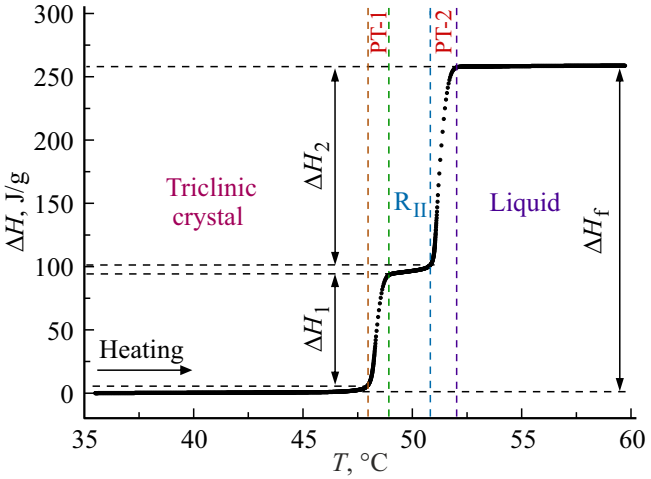


Рис. 3. Изменение энтальпии при фазовых превращения н-тетракозана. Triclinic crystal — исходная триклинная кристаллическая фаза, R_{II} — гексагональная ротационная фаза, Liquid — жидкая фаза.

Кроме того, на основании термограммы $C_P(T)$ было определено изменение энтальпии н-тетракозана $\Delta H(T)$ при нагревании, за исключением составляющей от увеличения теплового движения (рис. 3). При обработке термограмм проводилось вычитание базовой линии, поэтому полученная зависимость энтальпии от температуры $\Delta H(T)$ учитывает только изменение энтальпии за счет фазовых превращений.

Из рис. 3 следует, что зависимость изменения энтальпии от температуры имеет ступенчатый вид, где первая „ступенька“ соответствует твердофазному переходу (PT-1) из триклинной кристаллической фазы в ротационную фазу (R_{II}), а вторая „ступенька“ — плавлению (PT-2). Энтальпия, запасаемая при PT-1 в н-тетракозане, составляет $\Delta H_1 = 88.8$ J/g, при PT-2 $\Delta H_2 = 157.2$ J/g, а общая запасаемая энтальпия при фазовых переходах $\Delta H_f = 257.3$ J/g.

При детальном анализе $\Delta H(T)$ можно заметить небольшой подъем энтальпии в области $\Delta T \approx 46-47\,^\circ$C, предшествующий PT-1, что может свидетельствовать о переходе в новую кристаллическую фазу, предшествующую ротационной. Переходам в ротационные фазы обычно соответствуют интенсивные пики на ДСК-термограммах [19], поэтому наблюдаемый эффект, вероятнее всего, не связан с таким переходом. Детальный анализ рис. 1, *b* также позволяет обнаружить изменение зависимости теплоемкости в той же температурной области $\Delta T \approx 46-47\,^\circ$C. Подобные эффекты наблюдаются и в других н-алканах как с четной, так и с нечетной длиной цепи [19–25].

Наиболее хорошо исследованы нечетные н-алканы с длинами цепей от 21 до 29 атомов углерода [19,22–25]. Для них выделяют дополнительный фазовый переход в высокотемпературную орторомбическую фазу, предшествующий переходу в ротационную фазу. Кроме того, форма эндотермического эффекта, соответствующего этому твердофазному переходу между двумя кристаллическими фазами, схожа с наблюдаемым нами на рис. 1, *b*. Подобные эффекты наблюдаются и в четных н-алканах, однако они выражены заметно слабее. В работе [20] на ДСК-термограмме нагревания октакозана ($C_{28}H_{58}$) наблюдается эндотермический эффект, предшествующий переходу в ротационную фазу, однако авторы не обратили внимания на этот эффект. В работе [21] аналогичный эффект наблюдается при нагревании докозана ($C_{22}H_{46}$). В четных н-алканах подобные эффекты имеют малую интенсивность и расположены близко к основному пику PT-1, что затрудняет установление их природы, и зачастую эти эффекты относятся авторами к приборным артефактам. Однако применяемый в настоящей работе подход к проведению ДСК-исследований позволяет достоверно отнести данное отклонение теплоемкости к эндотермическому эффекту от исследуемого образца вследствие его многократной повторяемости на термограммах, полученных в идентичных условиях.

Твердофазный переход в ротационную фазу в н-алканах, и, в частности, в н-тетракозане, является размытым фазовым переходом первого рода [26], и для анализа его формы справедливо применение теории размытых фазовых переходов (РФП), развитой Г.А. Малыгиным [27–30]. Теория РФП предполагает гетерогенный механизм развития перехода путем флуктуационного образования зародышей новой фазы в объеме предшествующей и дальнейшее распространение новой фазы путем последовательных наслоений зародышей друг на друга.

Согласно теории РФП, пики теплоемкости должны иметь симметричную Λ-образную форму. Из экспериментальных данных (рис. 4) следует, что пик, соответствующий PT-1, асимметричный. Это позволяет рассматривать его как состоящий из нескольких элементарных пиков. Разложение на симметричные составляющие проводилось согласно разработанному нами ранее методу [31]. Одним из критериев при таком разделении служит условие равенства энтальпии экспериментально полученного пика сумме энтальпий его составляющих.

Аналогичный образец, но без усреднения по 15 измерениям, рассматривался нами в ходе исследования влияния термосопротивления на термодинамические параметры [17]. Было установлено, что пик, соответствующий PT-1 в н-тетракозане, раскладывается на две симметричные Λ-образные составляющие. В настоящей работе разложение также производится на две составляющие (рис. 4), что подтверждает отсутствие существенного влияния усреднения термограмм на форму пика теплоемкости.

Одна из двух симметричных составляющих PT-1 может соответствовать отдельному фазовому переходу, однако в работе [17] не проводилось их сопоставление, поскольку исследования осуществлялись только методом ДСК. В настоящей работе исследования также проводятся одним методом ДСК, поскольку стандартными прямыми методами, такими как рентгеновская дифракция, не удается разрешить близкие по температурам

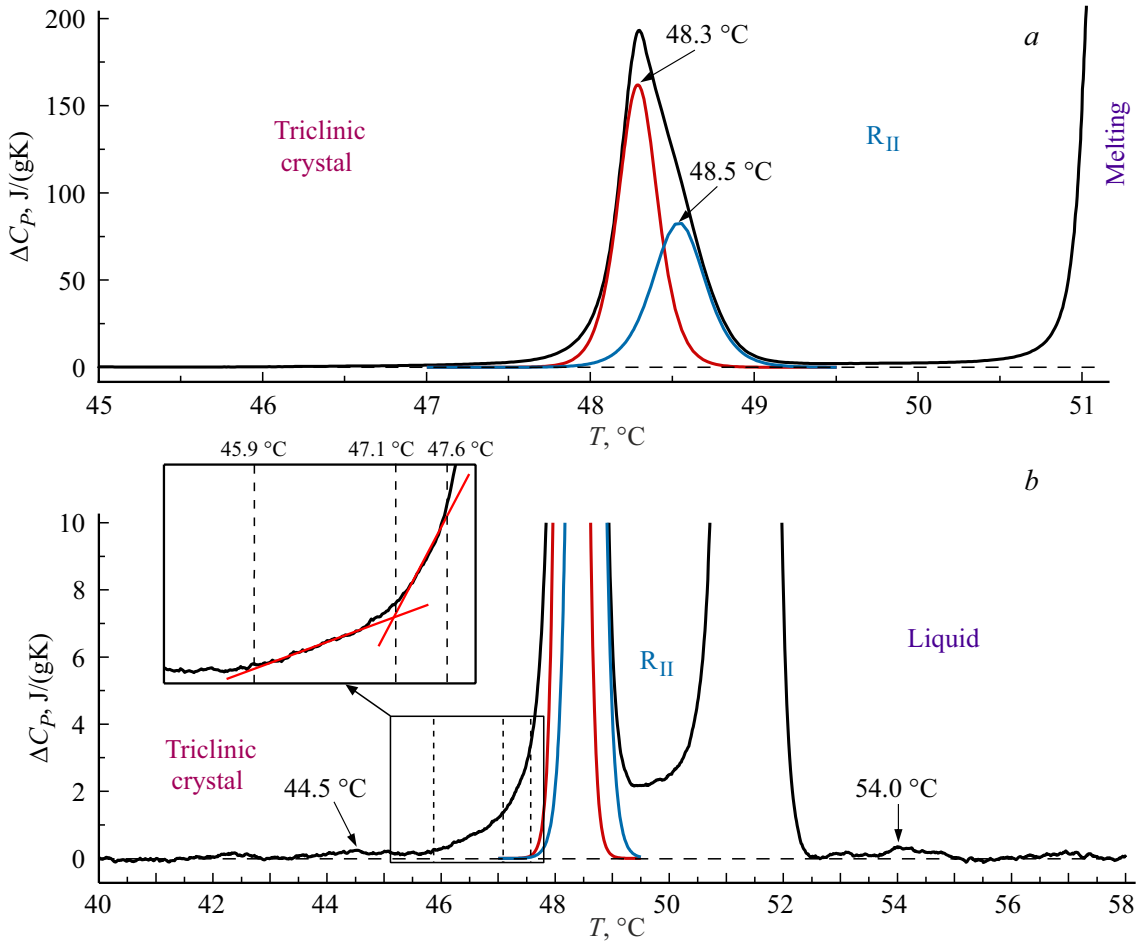


Рис. 4. Фазовые превращения в н-тетракозане при нагревании. *a*) термограмма, демонстрирующая разложение пика PT-1 на симметричные составляющие (красные и синие линии) согласно теории РФП; *b*) термограмма, демонстрирующая слабые эндотермические эффекты. Красными линиями показаны линейные участки возрастания теплоемкости. Triclinic crystal — триклинная кристаллическая фаза, R_{II} — гексагональная ротационная фаза, Liquid — жидкая фаза.

активации фазовые превращения. Метод ДСК регистрирует тепловые эффекты от образца, которые согласно теории РФП происходят по определенному закону, в результате чего удается разрешить процессы, происходящие практически одновременно. Кроме того, на основании литературных данных, полученных для близких по длинам цепей четных гомологов н-алканов, возможно сопоставить тепловые эффекты по их форме и энтальпии с определенными фазовыми переходами [1,32,33].

Именно низкотемпературная составляющая PT-1 с максимумом в 48.3 °C, имеющая наибольшую интенсивность и энтальпию, вероятнее всего, соответствует переходу из кристаллической фазы в ротационную. При этом в н-тетракозане при охлаждении выделяют моноклинную ротационную фазу R_V [1], являющуюся наиболее низкотемпературной среди остальных ротационных фаз. Кроме того, методом ИК-Фурье-спектроскопии [34,35] впервые был выделен аналогичный набор ротационных фаз при нагревании н-тетракозана, где наиболее низкотемпературной также оказалась фаза R_V. На основании этих данных мы полагаем, что низкотемпературный пик PT-1 соответствует переходу именно в фазу R_V.

Поскольку в температурном интервале между PT-1 и PT-2 не наблюдается пиков теплоемкости, то можно предположить, что вторая составляющая PT-1 с максимумом в 48.5 °C соответствует фазовому переходу в ротационную фазу R_{II}. Методом ИК-Фурье-спектроскопии была выделена еще одна орторомбическая ротационная фаза R_I между R_V и R_{II}. Кроме того, авторы работы [36] также выделили ротационную фазу R_I методом синхротронной рентгеновской дифракции при нагревании н-тетракозана, заключенного в стеклянные нанопоры. Однако на термограммах ДСК фазовые переходы между ротационными фазами обычно проявляются в виде достаточно слабых пиков, поэтому можно предположить, что высокотемпературная составляющая PT-1 является огибающей двух пиков фазовых переходов $R_V \rightarrow R_I$ и $R_I \rightarrow R_{II}$.

В работе [21] при исследовании нагревания н-докозана (одного из двух ближайших четных гомологов н-тетракозана) методом высокоразрешающей дифферен-

циальной сканирующей калориметрии авторы выявили слабые тепловые эффекты до и после основных пиков, соответствующих РТ-1 и РТ-2. Низкотемпературный эффект проявляется в виде постепенного увеличения отклонения от базовой линии за $\sim 1\,^{\circ}$C до начала РТ-1. Авторы связывают данный эффект с увеличением некоторых флуктуационных движений вокруг связи C–C в пределах потенциального минимума вблизи концов молекулярной цепи в кристаллической фазе.

Аналогичный тепловой эффект проявляется в н-тетракозане в интервале 45.9–47.6 °C. Можно выделить два линейных участка возрастания теплоемкости от 45.9 до 47.0 °C и от 47.0 до 47.6 °C с разным углом наклона (см. рис. 4, *b*). В работе [37] при детальном анализе методом ИК-Фурье-спектроскопии молекулярных колебаний н-тетракозана независимо в скелете цепи и на ее концах было показано, что изменения во взаимной молекулярной упаковке зарождаются именно в сердцевинах молекул и затем распространяются на концевые группы. Такой механизм был распространен на группу четных н-алканов с исходной триклинной симметрией укладки молекул. Таким образом, в н-тетракозане и в н-докозане рассматриваемый тепловой эффект не может быть связан с изменениями в молекулярных колебаниях концов молекул и с образованием концевых дефектов. Сопоставление температурных интервалов позволяет предположить связь низкотемпературного (45.9–47.0 °C) эндоэффекта именно с изменениями в сердцевинах молекул, а высокотемпературного (47.0–47.6 °C) — со вторичными изменениями в концевых группах и переходом в новую фазу. Этот переход накладывается на передний фронт пика РТ-1, т. е. сразу инициируется переход в ротационную фазу. По этой причине эту новую фазу можно считать метастабильной. На основании литературных данных [1,19,22,23], в т. ч. и для процесса охлаждения н-тетракозана, можно установить, что новая фаза является моноклинной.

Авторы [21] выделяют также дополнительный эндотермический пик в расплаве н-докозана, расположенный по температуре на 3.1 °C выше пика плавления. Авторы связывают этот эффект с плавлением поверхностно закристаллизовавшегося слоя. На термограмме н-тетракозана (рис. 4) также наблюдается эндотермический пик при 54.0 °C, что на 2.9 °C выше температуры пика плавления. По-видимому, этот эффект аналогичен наблюдаемому в н-докозане.

В нечетных н-алканах схожих длин цепей с $n = 21$–25 подобные эффекты в расплаве не наблюдаются [24,25,38]. Поэтому можно сделать вывод, что наблюдаемый эффект связан именно с транс-симметрией молекул, т. е. с четным числом C–C-связей в скелете цепи.

В работе [39] авторы при исследовании квазиупругого рассеяния нейтронов показали, что вблизи температуры плавления динамика молекул в жидких н-алканах существенно зависит от четности числа атомов углерода. Поскольку данный эндотермический эффект проявляется только в четных н-алканах, можно сделать вывод, что эффект четности сохраняется и после плавления н-алканов. Эффект четности вызван различием в симметрии молекул н-алканов, что влияет на симметрию укладки молекул в кристаллической фазе, число и последовательность ротационных фаз и, по-видимому, также на агрегацию молекул в жидком состоянии. Молекулы четных н-алканов вследствие их формы укладываются более плотно, чем нечетных. По этой причине возможно сохранение остаточных упорядоченных доменных образований после основного пика плавления и наблюдаемый эндо-эффект связан с разупорядочением этих доменов.

Кроме этого, на усредненной термограмме н-тетракозана (рис. 4, *b*) наблюдается также эндотермический эффект при 44.5 °C, природу которого на настоящий момент установить затруднительно. Можно предположить его связь с небольшим изменением параметров триклинной кристаллической ячейки подобно переходу в н-трикозане из низкотемпературной орторомбической фазы в высокотемпературную орторомбическую [38,40], которые сложно зарегистрировать даже методом синхротронной рентгеновской дифракции.

4. Заключение

Применение метода усреднения многократных измерений к ДСК-исследованиям позволило не только избавиться от шумов базовой линии, но и впервые надежно выделить ряд новых тепловых эффектов при нагревании н-тетракозана. Наблюдаемые тепловые эффекты были охарактеризованы в соответствии с представлениями о многоэтапных фазовых превращениях н-алканов, изложенными в литературе. Нами установлено, что при нагревании н-тетракозана осуществляется следующая последовательность фазовых переходов. При 44.5 °C н-тетракозан претерпевает фазовый переход, вероятно, связанный с небольшим изменением параметров триклинной элементарной ячейки, сопровождающийся слабым эндотермическим пиком теплоемкости. При дальнейшем нагревании в интервале $\Delta T = 45.9$–$47.6\,^{\circ}$C происходят постепенные изменения в сердцевинах ламелей и межламеллярных прослойках, связанные с переходом в моноклинную фазу, с изменением основной и субъячейки. Далее наблюдается размытый фазовый переход в моноклинную ротационную фазу R_V, связанный с появлением ограниченного, флуктуационного вращения молекул, сразу за которым следует размытый фазовый переход в гексагональную ротационную фазу R_{II}, происходящий через промежуточную орторомбическую фазу R_I. Фаза R_{II} существует вплоть до начала плавления н-тетракозана. В жидком состоянии был выявлен дополнительный эндотермический эффект, связанный с остаточным плавлением сохранившихся упорядоченных доменных образований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] E.B. Sirota, D.M. Singer. J. Chem. Phys. **101**, *12*, 10873 (1994).
[2] J. Doucet, I. Denicolò, A.F. Craievich, A. Collet. J. Chem. Phys. **75**, *10*, 5125 (1981).
[3] G. Ungar. J. Phys. Chem., **87**, *4*, 689 (1983).
[4] R.G. Snyder, M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss. Sci. **214**, *4517*, 188 (1981).
[5] P.K. Mukherjee. Phys. Rep. **588**, 1 (2015).
[6] D. Cholakova, N. Denkov. Adv. Colloid & Interface Sci. **269**, 7 (2019).
[7] E.B. Sirota, H.E. King, D.M. Singer, H.H. Shao. J. Chem. Phys. **98**, *7*, 5809 (1993).
[8] J. Doucet, I. Denicolò, A.F. Craievich. J. Chem. Phys. **75**, *3*, 1523 (1981).
[9] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1971). 424 с.
[10] S. Abrahamsson, I. Ryderstedt-Nahringbauer. Acta Crystallographica **15**, *12*, 1261 (1962).
[11] D.L. Dorset. Crystallography of the Polymethylene Chain: An Inquiry into the Structure of Waxes. Oxford: Oxford University Press. (2005). 244 p.
[12] N. Jung, M. Yun, S. Jeon. J. Chem. Phys. **136**, *10*, 104903 (2012).
[13] M. Schmiele, S. Busch, H. Morhenn, T. Schindler, T. Schmutzler, R. Schweins, P. Lindner, P. Boesecke, M. Westermann, F. Steiniger, S. Funari, T. Unruh. J. Phys. Chem. B **120**, *24*, 5513 (2016).
[14] Y. Yamada, A. Horibe. Appl. Thermal Eng. **178**, 115512 (2020).
[15] J. Morikawa, E. Hayakawa, T. Eto, T. Hashimoto. Proceed. QIRT 2008, 397 (2008).
[16] А.К. Борисов, С.А. Гурьева, В.А. Марихин. ФТТ, **67**, *11*, 2136 (2025). [A.K. Borisov, S.A. Gureva, V.A. Marikhin. Phys. Solid State **67**, *11*, 2050 (2025)].
[17] А.К. Борисов, С.А. Гурьева, В.А. Марихин. ФТТ **68**, *6*, 943 (2026).
[18] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Химия, Ленингр. отд., Л. (1990), 254 с.
[19] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, V. Ruffier-Meray. J. Chem. Eng. Data **47**, *2*, 115 (2002).
[20] U. Domanska, D. Wyrzykowska-Stankiewicz. Thermochimica Acta **179**, 265 (1991).
[21] S. Wang, K.-i. Tozaki, H. Hayashi, S. Hosaka, H. Inaba. Thermochimica Acta **408**, *1–2*, 31 (2003).
[22] L. Robles, D. Mondieig, Y. Haget, M.A. Cuevas-Diarte. J. Chim. Phys. **95**, *1*, 92 (1998).
[23] F. Rajabalee, V. Métivaud, D. Mondieig, Y. Haget, M.A. Cuevas-Diarte. J. Mater. Res. **14**, *6*, 2644 (1999).
[24] V. Chevallier, M. Bouroukba, D. Petitjean, D. Barth, P. Dupuis, M. Dirand. J. Chem. Eng. Data **46**, *5*, 1114 (2001).
[25] А.К. Борисов, С.А. Гурьева, В.А. Марихин. ФТТ **67**, *9*, 1706 (2025). [A.K. Borisov, S.A. Gureva, V.A. Marikhin. Phys. Solid State **67**, *9*, 1641 (2025)].
[26] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, П.Н. Якушев. ФТТ **59**, *10*, 2044 (2017). [V.M. Egorov, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, P.N. Yakushev. Phys. Solid State **59**, *10*, 2070 (2017)].
[27] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов (1983). 350 с.
[28] М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1968). 221 с. [M.E. Fisher. The Nature of Critical Points. University of Colorado Press. (1965).]
[29] Г.А. Малыгин. УФН **171**, *2*, 187 (2001). [G.A. Malygin. Phys. — Usp. **44**, *2*, 173 (2001).]
[30] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, *10*, 1911 (2001). [G.A. Malygin. Phys. Solid State **43**, *10*, 1989 (2001).]
[31] В.М. Егоров, А.К. Борисов, В.А. Марихин. ФТТ **63**, *3*, 406 (2021). [V.M. Egorov, A.K. Borisov, V.A. Marikhin. Phys. Solid State **63**, *3*, 498 (2021).]
[32] E.B. Sirota. Langmuir **13**, *14*, 3849 (1997).
[33] A.J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand. J. Chem. Eng. Data **48**, *3*, 497 (2003).
[34] С.А. Гурьева, В.А. Марихин, Е.Н. Власова. ФТТ **65**, *12*, 2286 (2023). [S.A. Gureva, V.A. Marikhin, E.N. Vlasova. Phys. Solid State **65**, *12*, 2197 (2023)].
[35] С.А. Гурьева, В.А. Марихин, Е.Н. Власова. ФТТ **66**, *9*, 1562 (2024). [S.A. Gureva, V.A. Marikhin, E.N. Vlasova. Phys. Solid State **66**, *9*, 1494 (2024)].
[36] D. Zhang, X. Wang, Y. Dong, N. Lu, X. Lan. Heat Mass Transfer **58**, *3*, 407 (2022).
[37] В.А. Марихин, С.А. Гурьева, Е.Н. Власова. ФТТ **64**, *12*, 2040 (2022). [V.A. Marikhin, S.A. Gureva, E.N. Vlasova. Phys. Solid State **64**, *12*, 2005 (2022).]
[38] E. Blázquez-Blázquez, R. Barranco-García, M.L. Cerrada, J.C. Martínez, E. Pérez. Polymers **12**, *6*, 1341 (2020).
[39] K. Yang, Z. Cai, A. Jaiswal, M. Tyagi, J.S. Moore, Y. Zhang. Angew. Chem. **128**, 14296 (2016).
[40] С.А. Гурьева, А.К. Борисов, В.А. Марихин, М.В. Байдакова, Е.С. Куликова, П.В. Дороватовский. ФТТ **67**, *4*, 711 (2025). [S.A. Gureva, A.K. Borisov, V.A. Marikhin, M.V. Baidakova, E.S. Kulikova, P.V. Dorovatovskii. Phys. Solid State **67**, *4*, 683 (2025)].

Редактор Е.В. Толстякова