07,11,12,13

Ротационные фазы при нагревании нечетных нормальных алканов — генейкозана, трикозана и пентакозана

© 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 26 августа 2025 г.
В окончательной редакции 27 августа 2025 г.
Принята к публикации 27 августа 2025 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые превращения при нагревании в нечетных нормальных алканах, характеризующихся орторомбической симметрией кристаллической ячейки при комнатной температуре. Анализ термограмм позволил выявить наличие ряда кристаллических и ротационных фаз при переходе из твердого состояния в жидкое. Фазовые превращения охарактеризованы в аспекте гетерогенного развития процесса на основе теории размытых фазовых переходов. Установлен схожий многоступенчатый механизм фазовых переходов в трех гомологах нормальных алканов. Впервые выявлено, что переход из исходной кристаллической фазы в ротационную происходит единым образом в генейкозане, трикозане и пентакозане через две промежуточные кристаллические фазы: $O_i \to O_{dci} \to M_{dci} \to R_V$. Последующий переход в жидкое состояние в генейкозане развивается через две ротационные фазы: $R_V \Rightarrow R_I \to$ liquid, тогда как в трикозане и пентакозане последовательность фаз оказалась более сложной: $R_V \Rightarrow R_I \to R_{II} \to$ liquid.

Ключевые слова: фазовые переходы, ротационные фазы, н-алканы, молекулярные кристаллы, калориметрия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61624.237-25

1. Введение

Одним из приоритетных направлений развития современной науки является поиск путей перехода к экологически чистой („зеленой“) и ресурсосберегающей энергетике. Разработка новых материалов с изменяемым фазовым состоянием (Phase Change Materials, PCM) с улучшенными эксплуатационными свойствами является одним из возможных способов решения этой проблемы. PCM способны поглощать, хранить и выделять потоки тепловой энергии неограниченное число раз от различных внешних источников за счет собственных тепловых эффектов. Для обеспечения функционирования в заданном диапазоне температур выбирают оптимальный вид PCM, определяя подходящую температуру фазового перехода, обеспечивающего накопление или выделение тепла в этом интервале.

Длинноцепочечные молекулярные кристаллы (ДМК) в качестве PCM могут обеспечить условия комфортной жизнедеятельности людей и функционирования оборудования в условиях как пониженных, так и повышенных температур от -50 до $+80\,^{\circ}$C. ДМК обладают уникальным свойством — возможностью подбора температурного диапазона работы путем изменения длины цепи молекулы, т. е. выбора необходимого гомолога, что вкупе с высокой энергоемкостью делает их одними из наиболее перспективных PCM.

Широкое распространение PCM требует улучшения практически важных характеристик материалов, однако остаются недостаточно изученными и фундаментальные основы фазовых превращений в веществах, из которых производят такие материалы. Данная работа направлена на решение этой проблемы в отношении ДМК нормальных алканов.

Нормальные алканы (н-алканы) с химической формулой C_nH_{2n+2} являются наиболее простыми по структуре ДМК, и более того, существует возможность получения монодисперсных образцов высокой степени чистоты, что делает их наиболее предпочтительными для проведения фундаментальных термодинамических исследований.

При комнатной температуре нечетные н-алканы с длиной цепи от 9 до 45 атомов углерода имеют орторомбическую симметрию основных и субъячеек [1,2]. Тип симметрии упаковки молекул в четных и нечетных н-алканах обусловлен особенностями симметрии их молекул (транс или цис), влияющими на расположение концевых метильных групп.

Установлено, что при повышении температуры н-алканы переходят в ротационные фазы, представляющие собой промежуточное состояние между кристаллом и жидкостью, характеризующиеся появлением дискретного вращения молекул вокруг своих основных осей [3,4].

Выделяют пять ротационных фаз (R_I–R_V), различающихся по типу симметрии и числу возможных ориентаций молекул [5,6]. Хорошо охарактеризованными являются три из них: R_I, R_{II} и R_V, проявляющиеся именно в н-алканах с $n < 27$ атомов углерода [7–12]. В структуре R_I молекулы укладываются вертикально с орторомбической симметрией при двухслойной последовательности укладки ламелей ABAB. Фаза R_{II}

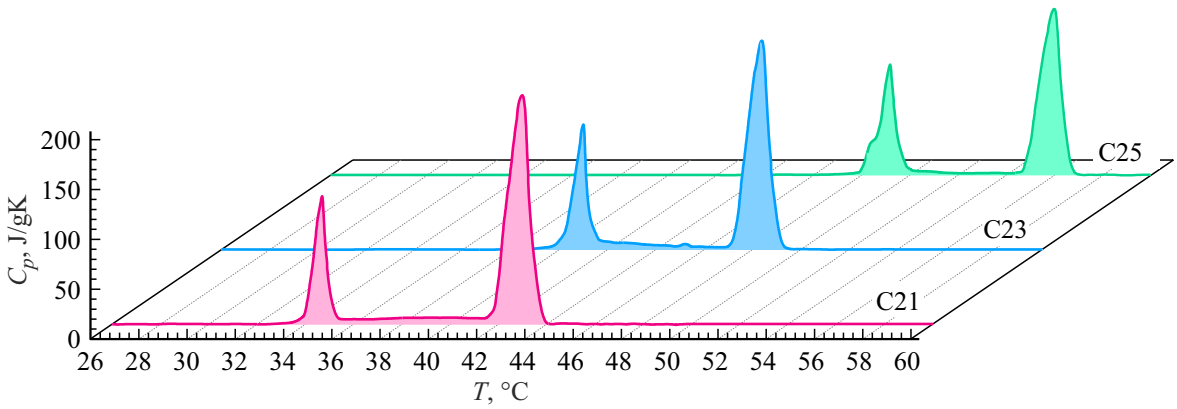

Рис. 1. ДСК термограммы нагревания в области фазовых переходов н-алканов: $C_{21}H_{44}$ (розовый), $C_{23}H_{48}$ (голубой), $C_{25}H_{52}$ (зеленый).

характеризуется также вертикально расположенными молекулами в ламелях, но с трехслойной укладкой ABC и истинной гексагональной (ромбоэдрической) симметрией упаковки молекул. Молекулы в фазе R_V уложены с моноклинной симметрией в ламелях, имеющих в свою очередь укладку ABAB. Остальные фазы, R_{III} и R_{IV}, изучены заметно хуже и характерны для более длинных н-алканов, поэтому мы их не рассматриваем.

2. Эксперимент

В настоящей работе для установления механизма структурных трансформаций методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследовались нечетные н-алканы: генейкозан $C_{21}H_{44}$ (C21), трикозан $C_{23}H_{48}$ (C23) и пентакозан $C_{25}H_{52}$ (C25).

В качестве образцов для исследования были выбраны монодисперсные н-алканы производства фирмы Sigma-Aldrich с чистотой $> 99.0\%$. Определение тепловых свойств проводилось на калориметре Henven HSC-4 (Китай) в атмосфере азота. Вес образцов для испытаний был выбран ~ 10 mg, достаточный для регистрации низкоэнергетических переходов между ротационными фазами, но при этом обеспечивая минимизацию термического сопротивления калориметрической ячейки. Скорость сканирования была выбрана 0.5 °C/min, оптимальная для образцов данной массы, с одной стороны, для достижения наилучшего разрешения пиков теплоемкости, с другой — для обеспечения достаточной для регистрации интенсивности пиков теплоемкости. Измерения проводились в области температур от 10 до 70 °C.

На рис. 1 представлены ДСК термограммы исследуемых н-алканов в области фазовых переходов, полученные при нагревании со скоростью 0.5 °C/min. Ранее было выявлено [2,13,14], что для н-алканов характерны два типа фазовых переходов, проявляющихся в виде пиков на ДСК кривых. Низкотемпературный эндотермический пик при нагревании связан со структурным переходом внутри твердой фазы, а высокотемпературный — с переходом от упорядоченной структуры к беспорядку (плавление). Из анализа рис. 1 можно заметить, что исследуемые н-алканы демонстрируют наличие двух хорошо выраженных пиков при переходе между кристаллом и жидкостью. Однако, более детальный анализ также показывает наличие слабых эндотермических эффектов, проявляющихся преимущественно между основными пиками. Можно предположить, что данные эффекты могут быть связаны с переходами между ротационными фазами.

3. Результаты и обсуждение

В настоящее время в литературе среди трех рассматриваемых гомологов наиболее полно исследованы фазовые превращения при нагревании именно для C23, в том числе нами детально изучена кинетика полиморфных превращений комбинацией методов синхротронной рентгеновской дифрактометрии и ДСК [15]. На основании литературных данных [5–8,12,16–18] и собственных результатов установлена следующая последовательность фазовых переходов различной природы в C23:

$$O_i \xrightarrow[38\,^\circ\mathrm{C}]{} O_{dci} \xrightarrow[40-41\,^\circ\mathrm{C}]{} R_V \underset{41-42\,^\circ\mathrm{C}}{\Longrightarrow} R_I \xrightarrow[45\,^\circ\mathrm{C}]{} R_{II} \xrightarrow[47-48\,^\circ\mathrm{C}]{} \text{liquid (жидкость)},$$

где O_i — низкотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза ($Pbcm$ (57)), O_{dci} — высокотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза ($Pbnm$ (62)), R_V — моноклинная ротационная фаза (Aa (9)), R_I — орторомбическая ротационная фаза ($Fmmm$ (69)), R_{II} — ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная фаза ($R3m$ (166)), $R_V \underset{41-42\,^\circ\mathrm{C}}{\Longrightarrow} R_I$ — непрерывный переход второго рода.

Можно предположить, что для ближайших нечетных гомологов с одной и той же исходной структурой должна наблюдаться аналогичная последовательность твердофазных переходов. Однако, в литературе имеются разногласия по поводу возникновения моноклинной

ротационной фазы R_V в гомологах C23 и C25. Например, авторы работы [19] подтверждают появление всех указанных выше полиморфных модификаций в C25, однако отрицают возникновение моноклинной фазы в C23. В работах [17,20] авторы обнаружили все перечисленные полиморфные модификации и в C23, и в C25, между тем выделяя для последнего дополнительную моноклинную фазу M_{dci} (Aa) при $T \approx 46-47\,^\circ$C, предшествующую ротационной R_V и обладающую той же пространственной группой. Авторы работы [18] для C25 также выделяют моноклинную неротационную фазу, однако для обоих гомологов C23 и C25 вместо фазы R_V обнаруживают неротационную фазу $Fmmm$. На основании представленных выше литературных данных, а также данных работы [2], можно ожидать в C25 следующую последовательность фаз и переходов между ними:

$$O_i \xrightarrow[38\,^\circ\mathrm{C}]{} O_{dci} \xrightarrow[44-46\,^\circ\mathrm{C}]{} M_{dci}/R_V \xrightarrow[46-48\,^\circ\mathrm{C}]{} R_I \xrightarrow[49-50\,^\circ\mathrm{C}]{} R_{II} \xrightarrow[52-53\,^\circ\mathrm{C}]{} \text{liquid}.$$

Несмотря на близость гомолога C21 к C23, для него в литературе не рассматривается вышеприведенная широкая и противоречивая последовательность фазовых переходов. Для C21 обнаруживают, что исходная орторомбическая фаза O_i $(Pbcm\ (57))$ переходит только в орторомбическую ротационную фазу R_I $(Fmmm\ (69))$ [2,5,6,11]. Однако, в работе [18] также отмечают и возникновение неротационной фазы $Fmmm$ в C21. Таким образом, последовательность фаз может иметь следующий вид:

$$O_i \xrightarrow[32\,^\circ\mathrm{C}]{} Fmmm/R_I \xrightarrow[40\,^\circ\mathrm{C}]{} \text{liquid}.$$

Хотелось бы отметить, что наиболее интенсивный на ДСК термограммах твердофазный переход авторы работы [18] относят к переходам типа порядок-беспорядок (order−disorder, o−d), так как при нем происходят значительные изменения ориентации молекул вокруг их главной оси — появляется вращение. Таким образом, этот твердофазный переход является переходом в ротационное состояние и не может быть отнесен к переходу в неротационную фазу $Fmmm$. Однако возможно возникновение близкой по строению неротационной фазы, предшествующей переходу в ротационное состояние.

Твердофазные переходы в н-алканах относят к разряду размытых фазовых переходов (РФП), так как их полуширина составляет 1−2 K („размыты“ по температуре) [21]. Теория РФП [22–24] предполагает флуктуационное формирование зародышей новой фазы с появлением межфазной границы. Распространение новой фазы происходит последовательно через наслоение зародышей, где каждая новая стадия сопровождается небольшим изменением температуры (ΔT), что определяет гетерогенный механизм кинетики РФП.

По теории РФП пики теплоемкости должны иметь симметричную Λ-образную форму. Экспериментальные данные показывают, что наши пики ФП-1 обладают асимметричностью, что позволяет провести разложение на симметричные составляющие, используя разработанный ранее метод [25]. Одним из критериев при таком разделении служит условие равенства энтальпии экспериментально полученного пика сумме энтальпий его составляющих. Все исследованные образцы показали наличие двух симметричных компонент, следовательно, развитие этих твердофазных переходов рассматривается нами как двухстадийное. Термограммы твердофазных переходов и их разложения на симметричные составляющие представлены на рис. 2.

Термодинамические параметры размытых твердофазных переходов в генейкозане (C21), трикозане (C23) и пентакозане (C25)

Образец	№ пика	$T_{\max}$, °C	$C_{\max}$, J/gK	ΔH, J/g	ω, nm^3
C21	1	33.3	117.7	19.3	672
	2	33.7	38.5	59.2	220
C23	1	40.6	46.0	30.9	328
	2	41.0	106.0	48.4	308
	3	45.2	5.5	7.5	24604
C25	1	47.5	30.0	19.8	547
	2	48.1	107.5	65.7	178

Симметричные Λ-образные пики теплоемкости согласно теории РФП описываются соотношением:

$$\Delta C_p(T) = 4\Delta C_m \exp\left(B\,\frac{T-T_0}{T_0}\right)\left[1+\exp\left(B\,\frac{T-T_0}{T_0}\right)\right]^{-2}, \tag{1}$$

где T_0 — температура фазового перехода; ΔC_m — максимальное значение теплоемкости при $T = T_0$; B — атермический параметр.

Объемы нанозародышей ω рассчитываются исходя из формы пиков теплоемкости $C_p(T)$ через атермический параметр B, характеризующий структуру материала и влияющий на степень размытия фазового перехода по температуре. Связь параметра B с объемом зародыша ω определяется согласно [26]:

$$\omega = \frac{BkT}{\rho q_0}, \tag{2}$$

где q_0 — энтальпия превращения, ρ — плотность вещества, k — константа Больцмана.

По (1) и (2) был проведен расчет элементарных объемов ω. Результаты расчетов ω_i а также термодинамические параметры твердофазных переходов приведены в таблице. Номера пиков отмечены на рис. 2.

У всех образцов пик основного твердофазного перехода был разложен на два симметричных пика по теории РФП (№ 1 и № 2). Для C23 при более высокой температуре удалось выделить дополнительно размытый фазовый переход, имеющий также симметричную форму пика (пик № 3).

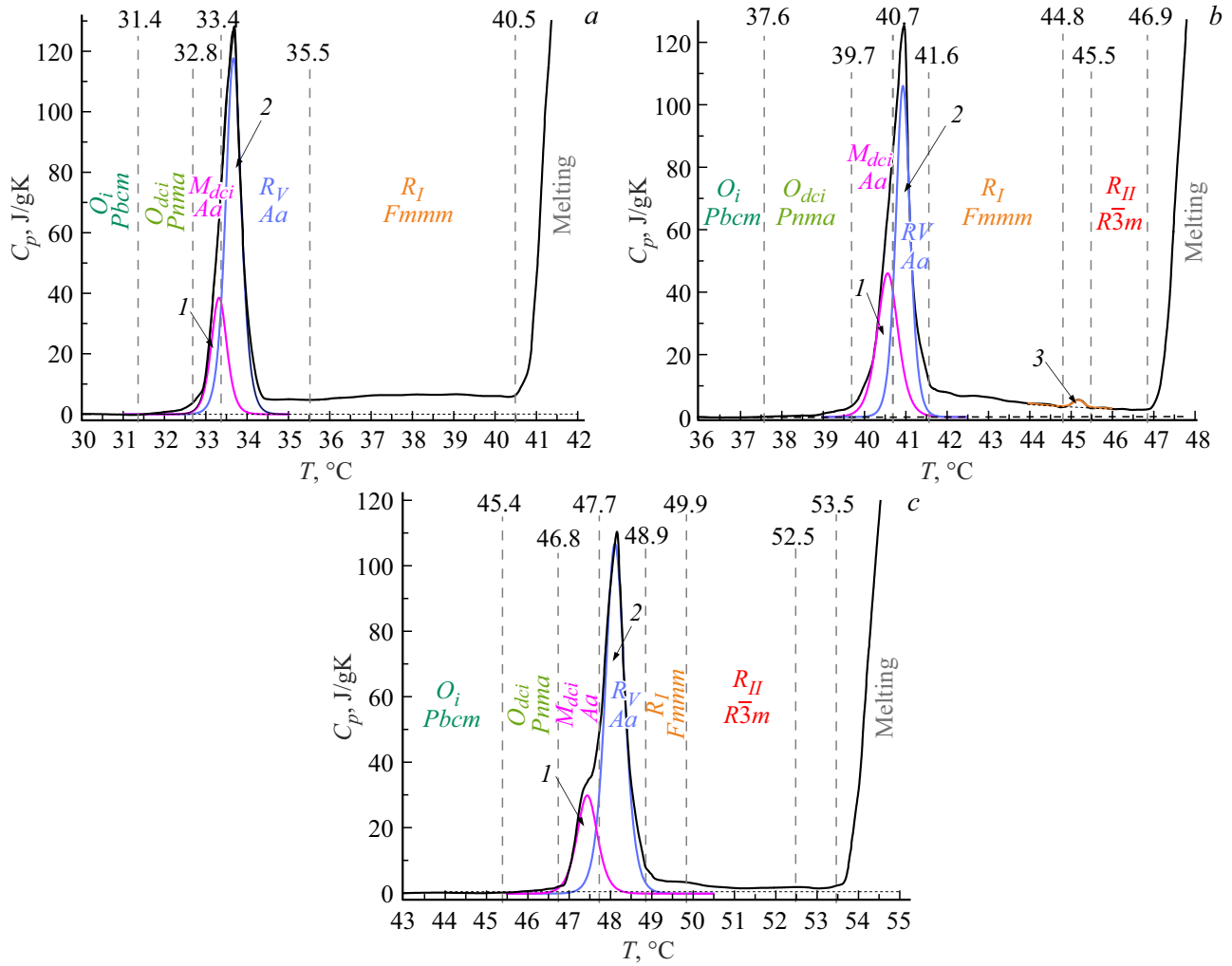

Рис. 2. Последовательность фаз при нагревании н-алканов C21 (*a*), C23 (*b*) и C25 (*c*), отмеченная на ДСК термограммах. Цифрами указаны РФП, которые были выделены среди всех твердофазных переходов.

На основании полученных термограмм и проведенного анализа по теории РФП, в соответствии с литературными данными, можно установить последовательность фазовых превращений для каждого из образцов (рис. 2). Из рисунка видно сходство в положениях и формах эндотермических эффектов на кривых ДСК для C21, C23 и C25. Можно сделать вывод, что во всех трех гомологах фазовые переходы развиваются схожим образом, однако могут присутствовать некоторые отличия, обусловленные длиной молекул.

В C21 при температуре 31.4 °C наблюдается отклонение от базовой линии, что может быть связано с переходом $O_i \to O_{dci}$, аналогично более длинным н-алканам. При 32.8 °C начинается РФП с пиком при 33.3 °C, который вероятно связан с появлением фазы M_{dci} (Aa), которая практически сразу начинает переходить в ротационную фазу R_V путем РФП с пиком при 33.7 °C. Затем, наблюдающееся отклонение от базовой линии в диапазоне температур 35.7–40.0 °C, вероятно связанное с непрерывным переходом в фазу R_I. Методом синхротронной рентгеновской дифрактометрии нами было показано, что в C23 наблюдается непрерывный фазовый переход второго рода, связанный с переходом фазы R_V в R_I, который проявляется на кривых ДСК в виде затяжного эндотермического эффекта [15]. При 40.5 °C начинается плавление кристалла. Таким образом, для C21 можно предположить следующую последовательность фаз:

$$O_i \xrightarrow[31.4\,^\circ\mathrm{C}]{} O_{dci} \xrightarrow[33.3\,^\circ\mathrm{C}]{} M_{dci} \xrightarrow[33.7\,^\circ\mathrm{C}]{} R_V \underset{35.7-40.4\,^\circ\mathrm{C}}{\Longrightarrow} R_I \xrightarrow[40.5\,^\circ\mathrm{C}]{} \text{liquid}.$$

В C23 начальная последовательность переходов аналогична C21. Переход $O_i \to O_{dci}$ при 37.6 °C; переход $O_{dci} \to M_{dci}$ при 40.6 °C, переход $M_{dci} \to R_V$ при 41.0 °C. В предыдущей нашей работе [15] не проводился анализ ДСК термограмм по теории РФП в следствие чего не был выделен переход $O_{dci} \to M_{dci}$, однако в этой области наблюдалось заметное изменение рентгенограмм, что может также служить подтверждением наличия промежуточной неротационной фазы M_{dci}. Далее

по температуре следует непрерывный переход $R_V \to R_I$, который в C23, в отличие от C21, начинается сразу после перехода в фазу R_V около 41.6 °C и протекает вплоть до 44.8 °C. Кроме этого, в C23 наблюдается слабый по интенсивности, но симметричный по форме пик при 45.2 °C, который соответствует РФП в фазу R_{II}. При 46.9 °C начинается плавление. Тогда последовательность фаз в C23 будет иметь следующий вид:

$$O_i \xrightarrow[37.6\,^\circ\mathrm{C}]{} O_{dci} \xrightarrow[40.6\,^\circ\mathrm{C}]{} M_{dci} \xrightarrow[41.0\,^\circ\mathrm{C}]{} R_V \underset{41.6-44.8\,^\circ\mathrm{C}}{\Longrightarrow} R_I \xrightarrow[45.2\,^\circ\mathrm{C}]{} R_{II} \xrightarrow[46.9\,^\circ\mathrm{C}]{} \text{liquid}.$$

В C25 последовательность переходов похожа на C23, но наблюдаются некоторые отличия. В литературе (см. работы [2,18]) переход $O_i \to O_{dci}$ в C25 относят к очень слабому эндотермическому эффекту при 38 °C, напротив в C23 его связывают с отклонением от базовой линии, предшествующему переходу в ротационную фазу. В C25 наблюдается аналогичное отклонение, предшествующее пику № 1 на рис. 2, *c*. В этой связи можно предположить, что переход $O_i \to O_{dci}$ происходит при 45.4 °C. Но в этом случае природа эффекта при 38 °C остается неизвестной и требуется проведения дальнейших исследований, в том числе методом синхротронной рентгеновской дифрактометрии. Аналогично C21 и C23 пик № 1 связан с переходом $O_{dci} \to M_{dci}$ при 47.5 °C, а пик № 2 с переходом $M_{dci} \to R_V$ при 48.1 °C, что подтверждается и литературой. Непрерывный переход $R_V \to R_I$ начинается аналогично C23 сразу после перехода в фазу R_V при 48.9 °C. Однако, в соответствии с литературными данными около 50 °C должен наблюдаться переход в фазу R_{II}. Из-за близости переходов их пики могут сливаться на ДСК кривых, но при 49.9 °C можно отметить максимум, который вероятно и связан с РФП в фазу R_{II}. Таким образом, можно считать, что переход $R_V \to R_I$ заканчивается переходом в фазу R_{II}. В районе 52.5 °C наблюдается слабый эндотермический эффект, однако в литературе нет упоминаний о фазовых переходах в этом температурном интервале. Так как на основании данных ДСК невозможно напрямую определить симметрию кристаллической ячейки, в этом случае также требуется проведение рентгенодифракционных исследований, которые мы планируем для C25 в дальнейшем. При 53.5 °C начинается плавление. На основании вышеприведенных данных для C25 можно определить следующую последовательность фаз:

$$O_i \xrightarrow[45.4\,^\circ\mathrm{C}]{} O_{dci} \xrightarrow[47.5\,^\circ\mathrm{C}]{} M_{dci} \xrightarrow[48.1\,^\circ\mathrm{C}]{} R_V \underset{48.9-49.8\,^\circ\mathrm{C}}{\Longrightarrow} R_I \xrightarrow[49.9\,^\circ\mathrm{C}]{} R_{II} \xrightarrow[53.5\,^\circ\mathrm{C}]{} \text{liquid}.$$

Анализируя ДСК термограммы с учетом вышеописанных последовательностей фаз, можно отметить взаимосвязь энергии перехода с типом превращения. Так, низкоэнергетические переходы, проявляющиеся в виде слабых эндотермических эффектов, являются переходами между ротационными фазами, поскольку энергетические отличия таких фаз малы. А превращение кристаллическая фаза–ротационная фаза, наоборот, требует большого количества энергии, так как у молекул появляется вращательное движение, что проявляется на кривых ДСК в виде интенсивных пиков, наибольших из всех наблюдаемых для твердофазных переходов. Переходы между кристаллическими фазами характеризуются промежуточным значением энергии и представляют собой средние по интенсивности пики, которые различаются в зависимости от типа кристаллических ячеек. Например, переход из одной орторомбической фазы в другую орторомбическую проявляется в виде слабого отклонения от базовой линии, поскольку является низкоэнергетическим, а переход из орторомбической в моноклинную фазу проявляется уже в виде достаточно интенсивного пика (см. переходы $O_i \to O_{dci}$ и $O_{dci} \to M_{dci}$ на рис. 2).

4. Заключение

В результате проведенных комплексных ДСК исследований удалось впервые установить последовательность кристаллических и ротационных фаз при нагревании нечетных н-алканов (генейкозана, трикозана и пентакозана), которая оказалось схожей для этих гомологов. Подробный анализ термограмм, в том числе в соответствии с теорией размытых фазовых переходов, позволил выявить ряд новых фазовых переходов. Наблюдаемые фазовые переходы были охарактеризованы на основании литературных данных для каждого гомолога и с учетом их максимального сходства по кристаллической структуре и длине цепи. Для генейкозана впервые установлено наличие промежуточной орторомбической фазы O_{dci}, моноклинной фазы M_{dci} и ротационной моноклинной фазы R_V. Для трикозана впервые выявлена промежуточная моноклинная фаза M_{dci}. Для пентакозана предложена последовательность фаз в соответствии с генейкозаном и трикозаном, кроме этого, выявлены новые тепловые эффекты, требующие дальнейших исследований.

Полученные в работе результаты способствуют развитию общей картины до сих пор малоизученных, ввиду их сложности и многоступенчатости, фазовых превращений в длинноцепочечных молекулярных кристаллах.

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] A.-J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand. J. Chem. Eng. Data **48**, *3*, 497 (2003).
[3] A. Müller. Proc. Royal Soc. Lond. **A127**, 417 (1930).
[4] A. Müller. Proc. Royal Soc. **A138**, *836*, 514 (1932).

[5] E.B. Sirota, H.E. King, D.M. Singer, H.H. Shao. J. Chem. Phys. **98**, *7*, 5809 (1993).
[6] E.B. Sirota, D.M. Singer. J. Chem. Phys. **101**, *12*, 10873 (1994).
[7] S. Nene, E. Karhu, R.L. Flemming, J.L. Hutter. J. Cryst. Growth **311**, 4770 (2009).
[8] E. Blázquez-Blázquez, R. Barranco-García, M.L. Cerrada, J.C. Martínez, E. Pérez. Polymers **12**, *6*, 1341 (2020).
[9] D. Cholakova, K. Tsvetkova, S. Tcholakova, N. Denkov. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. **634**, 127926 (2022).
[10] C.M. Earnest, J. Jones, A. Dunn. Thermo. **2**, 302 (2022).
[11] J. Doucet, I. Denicolo, A. Craievich. J. Chem. Phys. **75**, *3*, 1523 (1981).
[12] G. Ungar. J. Chem. Phys. **87**, *4*, 689 (1983).
[13] Y. Ogawa, N. Nakamura. Bull. Chem. Soc. Jpn. **72**, 943 (1999).
[14] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Высокомолек. соед. **48A**, 2138 (2006).
[15] С.А. Гурьева, А.К. Борисов, В.А. Марихин, М.В. Байдакова, Е.С. Куликова, П.В. Дороватовский. ФТТ **67**, *4*, 711 (2025).
[16] A.E. Smith. J. Chem. Phys. **21**, 2229 (1953).
[17] L. Robles, D. Mondieig, Y. Haget, M.A. Cuevas-Diarte. J. Chim. Phys. **95**, 92 (1998).
[18] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, V. Ruffier-Meray. J. Chem. Eng. Data **47**, *2*, 115 (2002).
[19] K. Nozaki, N. Higashitani, T. Yamamoto, T. Hara. J. Chem. Phys. **103**, *13*, 5762 (1995).
[20] F. Rajabalee, V. Metivaud, D. Mondieig, Y. Haget, M.A. Cuevas-Diarte. J. Mater. Res. **14**, *6*, 2644 (1999).
[21] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов (1983). 350 с.
[22] М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1968). 221 с.
[23] Г.А. Малыгин. Ж. УФН **171**, 187 (2001).
[24] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, 1911 (2001).
[25] В.М. Егоров, А.К. Борисов, В.А. Марихин. ФТТ **63**, *3*, 406 (2021).
[26] Г.А. Малыгин. ФТТ **36**, *5*, 1489 (1994).

Редактор А.Н. Смирнов