

УДК 539: 536.6: 535.33:537.226

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ДЕЯКИХ АЛІФАТИЧНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛАХ В УМОВАХ ОБМЕЖЕНОГО ПРОСТОРУ

М.М. Лазаренко ^{1*}, О.М. Алексєєв ¹, С.О. Алексєєв ¹, Ю.Є. Грабовський ¹,
М.В. Лазаренко ²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська 62а, Київ 01033, Україна

² Національний університет харчових технологій
вул. Володимирська 68, Київ 01033, Україна

Фазові перетворення у наноструктурованих 1-октадецені та 10-ундеценівій кислоті досліджено за допомогою теплофізичних методів, ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу. Показано, що 1-октадецен як в поруватій матриці кремнію, так і в об'ємі кристалізується з орторомбічною підкоміркою, а ундеценова кислота в поруватій матриці кремнію і в об'ємі кристалізується з різними підкомірками, хоча великий період кристала залишається незмінним. В наноструктурованому 1-октадецені в околі -60°C , а в наноструктурованій ундеценівій кислоті в околі -95°C відбувається перехід від орторомбічної кристалічної до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази в граничному шарі. Температура плавлення в умовах обмеженого простору знижується для обох сполук ($\Delta T=11^{\circ}\text{C}$ та $\Delta T=19^{\circ}\text{C}$ відповідно).

ВСТУП

З розвитком різноманітних напрямків в нанотехнології значно зріс інтерес до фізичних досліджень наноструктурованих матеріалів: малих частинок та нанопорошків, тонких плівок, нанокompозитів [1]. Зокрема, велику увагу приділяють дослідженням властивостей речовин, що введені в пористі матриці з розміром пор від одиниць до сотень нанометрів. Було показано [2–7], що умови обмеженого простору можуть приводити до формування в порах кристалічних модифікацій, що відрізняються від об'ємних, помітно впливати на атомну та молекулярну рухливість у рідинах, зсувати температури фазових переходів, а в деяких випадках змінювати їхній характер.

Одним з прикладів є вплив обмеженого простору на процеси плавлення та кристалізації, які активно вивчалися у зв'язку з практичною важливістю цих фазових переходів в нанопорах. В таких дослідженнях використовувалися різноманітні експериментальні методи, серед яких значне місце посідає метод дифракції рентгенівського випромінювання [8, 9]. Були виявлені загальні закономірності впливу обмеженого простору на плавлення та кристалізацію в порах.

До загальних рис наноструктурованих речовин належить перш за все зсув температур плавлення в порівнянні з об'ємними речовинами, величина і знак якого залежать від розміру частинок в порах і співвідношення коефіцієнтів поверхневого натягу для рідкої та твердої фаз і матриці [1]. Крім того, спостерігалось значне розмиття областей плавлення та кристалізації в умовах обмеженого простору пов'язані зі змочуванням стінок пор матеріалами в порах, механічними напруженнями, що виникають в зразку при фазових переходах, утворенням декількох структурних модифікацій при кристалізації в порах, можливістю появи рідкого шару на поверхні твердої фази тощо [2, 3, 8, 10]. Вплив перерахованих вище факторів досліджено далеко не повністю, і інтерпретація експериментальних даних носить дискусійний та суперечливий характер.

До того ж більшість досліджень в даній області проводяться з низькомолекулярними або атомарними речовинами [1, 3–6, 10]. Високомолекулярні речовини в даному напрямку досліджені мало. Метою роботи було вивчення впливу обмеженого простору нанопор кремнієвої матриці на фазові перетворення в

* контактний автор maxs@univ.kiev.ua

1-октадецені ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$) та ундеце-
 новій кислоті ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$) на основі
 уявлень про них в об'ємній фазі. 1-октадецен
 належить до класу α -олефінів, у яких на одно-
 му кінці є метильна група ($-\text{CH}_3$), а на іншо-
 му – вінільна ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Молекула
 1-октадецену має 18 атомів вуглецю, при охо-
 лодженні речовина утворює кристали з ви-
 прямлених молекулярних ланцюгів, осі яких
 перпендикулярні до міжкристалічної площини
 [11]. Ундеценова кислота відноситься до алі-
 фатичних сполук, у яких на одному кінці є
 вінільна група ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), а на іншому – ки-
 слотна ($-\text{COOH}$). Молекула ундеце-
 нові кислоти має 11 атомів вуглецю; речовина утворює
 кристали з випрамлених молекулярних лан-
 цюгів, осі яких нахилені до міжкристалічної
 площини.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Вихідні матеріали та приготування
зразків. Як порувату матрицю було викорис-
 тано пористий кремній (ПК). Зразки ПК у
 вигляді "вільних шарів" завтовшки прибли-
 зно 50 та 300 мкм одержували шляхом елект-
 рохімічного травлення пластин монокристаліч-
 ного кремнію типу p^{++} ($\Omega = 0,001$ Ом·см, кри-
 талографічна орієнтація (100)) у розчині
 $\text{HF}(48\%):\text{EtOH}$ (1:1 за об'ємом) [12]. Одержані
 зразки ПК мають поруватість 55% за
 об'ємом та пори циліндричної форми діамет-
 ром 20 нм, що розміщені у зразку рівномірно
 й аперіодично.

Для заповнення пор ПК 1-октадеце-
 ном та/або ундеце-
 нові кислотою зразки ПК за-
 нурювали у відповідні рідини, вакуумували
 протягом 10 хвилин, після чого механічно ви-
 даляли надлишок рідини з поверхні зразків.

Рентгеноструктурний аналіз. Дослід-
 ження проводились на рентгенівському диф-
 рактометрі ДРОН-3М з трубкою БСВ-28
 ($\lambda = 1,79021$ А).

Було одержано залежності інтенсивнос-
 ті дифрагованого випромінювання для
 1-октадецену та наноструктурованого
 1-октадецену, а також ундеце-
 нові кислоти та наноструктурованої ундеце-
 нові кислоти від кута дифракції $I(2\theta)$ в інтервалі кутів
 $[2 \div 35]^\circ$ (рис. 1, 2) з кроком зміни кута $0,1^\circ$
 при температурі -130°C , що значно нижче
 температур фазових переходів в досліджу-
 ваних зразках.

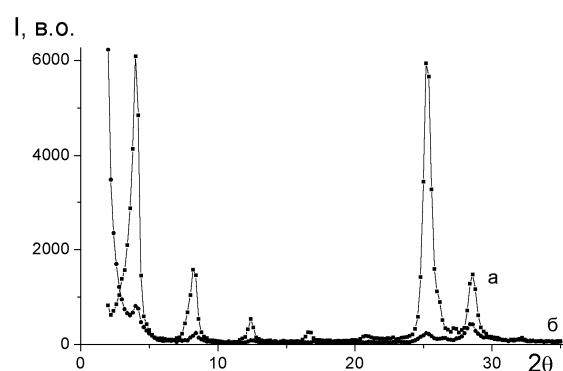


Рис. 1. Залежність інтенсивності дифрагованого випромінювання для 1-октадецену (а) та наноструктурованого 1-октадецену (б) від кута дифракції $I(2\theta)$

На рентгенівській дифрактограмі
 об'ємного 1-октадецену (рис. 1) спостеріга-
 ються декілька максимумів різних порядків,
 що відповідають періоду 25 \AA , а також два
 максимуми з періодами $4,1$ та $3,6 \text{ \AA}$. Поло-
 ження цих максимумів повністю збігаються з
 максимумами інтенсивності дифрагованого
 випромінювання для наноструктурованого
 1-октадецену. Це свідчить про те, що криста-
 лічна структура 1-октадецену в нанопорах
 кремнію не змінилася.

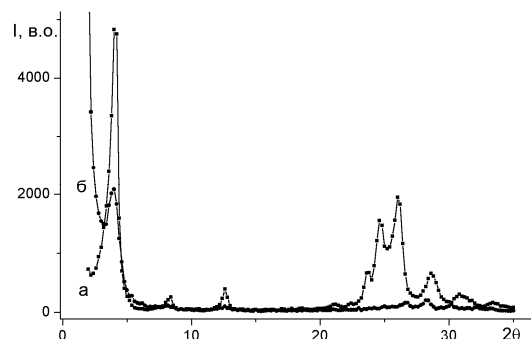


Рис. 2. Залежність інтенсивності дифрагованого випромінювання для ундеце-
 нові кислоти (а) та наноструктурованої ундеце-
 нові кислоти (б) від кута дифракції $I(2\theta)$

На рентгенівській дифрактограмі ундеце-
 нові кислоти та наноструктурованої ундеце-
 нові кислоти (рис. 2) спостерігається макси-
 мум, що відповідає $25,6 \text{ \AA}$. Великий період в
 ундеце-
 нові кислоті та наноструктурованій
 ундеце-
 нові кислоті співпадає. Піки при ку-
 тах, більших за 20° , для цих зразків відрізня-
 ються. Тому відрізняються і кристалічні під-
 коміррки ундеце-
 нові кислоти та нанострукту-
 рованої ундеце-
 нові кислоти.

Калориметрія. Для дослідження фазових перетворень ми використали динамічний калориметр, що реєструє зміну теплового потоку, який потрапляє в зразок під час нагрівання [13].

Одержано температурні залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ для 1-октадецену та наноструктурованого 1-октадецену від температури в інтервалі температур $(-155 \div 80)^\circ\text{C}$ (рис. 3) при швидкості нагріву $2^\circ\text{C}/\text{хв}$.

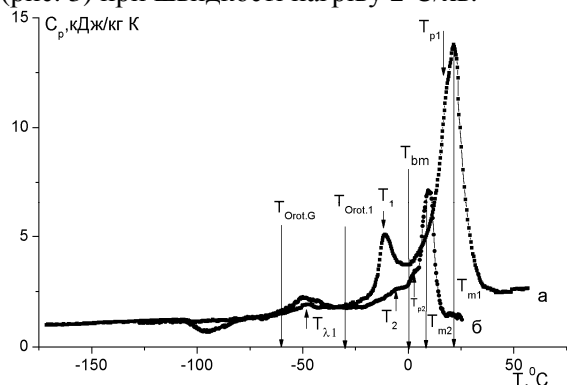


Рис. 3. Температурні залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ об'ємного (а) та наноструктурованого (б) 1-октадецену (T_{bm} – початок плавлення)

На залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ об'ємного 1-октадецену (рис. 3) спостерігаються два максимуми при $T_{\lambda 1} = -48^\circ\text{C}$, $T_1 = -11^\circ\text{C}$ та подвійний максимум при $T_{p1} = 18^\circ\text{C}$ та $T_{m1} = 21^\circ\text{C}$, відповідно. Два піки (T_1 та T_{m1}) спостерігались раніше в роботі [14] для α -олефінів з кількістю атомів вуглецю (n) від 10 до 22. Величина температурного інтервалу між цими піками для α -олефінів з вуглецевим ланцюгом $n < 12$ складає $\Delta T_{1-m1} < 10^\circ\text{C}$, а при $n > 12$ $\Delta T_{1-m1} > 22^\circ\text{C}$. На думку авторів, це пояснюється тим, що речовини, починаючи з $n > 12$, кристалізуються в стані орієнтаційного безладу, причому для $n = 16$ спостерігається також безлад в розташуванні кінцевих груп. Інтервал температур ΔT_{1-m1} автори пов'язують з існуванням полікристалів α -олефінів в гексагональному стані. Але в роботі [11] для 1-ейкозену показано існування в інтервалі ΔT_{1-m1} двох фаз $O_{\text{rot.1}}$ та $H_{\text{rot.2}}$, де T_{p1} є температура переходу між фазами. Наявність першого піку $T_{\lambda 1}$ не була підтверджена, тому що дослідження проводились до $T > -10^\circ\text{C}$. В роботі [15] було виявлено існування більш низькотемпературного піку T_λ для $n = 16$ (1- C_{16}). Його назвали піком λ -типу, але природа цього піку не була з'ясована. Автори роботи [16]

пояснюють його природу тим, що при температурі $T_{\lambda 1} = -48^\circ\text{C}$, внаслідок збільшення міжшарового простору, у кінцевої вінільної групи з'являється можливість переорієнтації.

На залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ наноструктурованого 1-октадецену (рис. 3) з'явився новий максимум з початком $T_{\text{rot.G}} = -60^\circ\text{C}$, а максимумами, що характерні для об'ємного 1-октадецену, змістилися: $T_2 = -6^\circ\text{C}$, $T_{p2} = 3^\circ\text{C}$, $T_{m2} = 10^\circ\text{C}$.

Було одержано залежності питомої теплоємності ундеценової кислоти та наноструктурованої ундеценової кислоти від температури $C_p(T)$ в інтервалі температур $(-50 \div 50)^\circ\text{C}$ (рис. 4.) при швидкості нагрівання $2^\circ\text{C}/\text{хв}$.

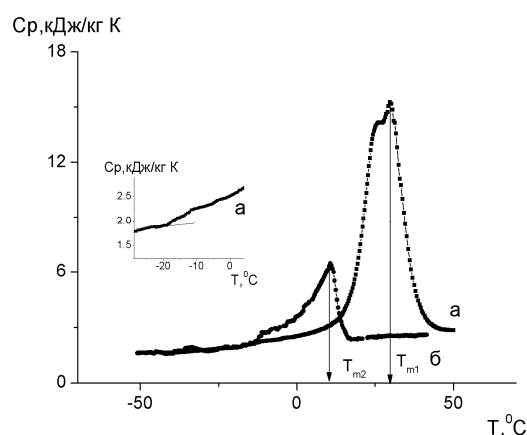


Рис. 4. Температурні залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ об'ємної (а) та наноструктурованої (б) ундеценової кислоти

Для ундеценової кислоти на залежності $C_p(T)$ спостерігається стрибок теплоємності в інтервалі $[-20 \div -12]^\circ\text{C}$ та виявлено два максимуми при $T = 25^\circ\text{C}$ та $T_{m1} = 30^\circ\text{C}$, відповідно.

Для наноструктурованої ундеценової кислоти на залежності $C_p(T)$ спостерігається стрибок теплоємності в інтервалі $[-20 \div -12]^\circ\text{C}$ та виявлено максимум $T_{m2} = 11^\circ\text{C}$.

ІЧ-спектроскопія. За допомогою ІЧ Фур'є спектрометра Nicolet-Nexus було одержано ІЧ-спектри пропускання для 1-октадецену та наноструктурованого 1-октадецену в інтервалі $[-120 \div 50]^\circ\text{C}$ з кроком $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ та для ундеценової кислоти та наноструктурованої ундеценової кислоти в інтервалі $[-80 \div 50]^\circ\text{C}$ з кроком $\Delta T = 5^\circ\text{C}$.

Структурно-чутливою в ІЧ-спектрах подібних зразків є смуга, пов'язана з маятниковими коливаннями CH_2 груп в аліфатичному ланцюзі в околі $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$. При температурах, нижчих температур фазового переходу, спо-

стерігається давидівське розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ цієї смуги (рис. 5). Це притаманне лише орторомбічній підкомірці кристала [17].

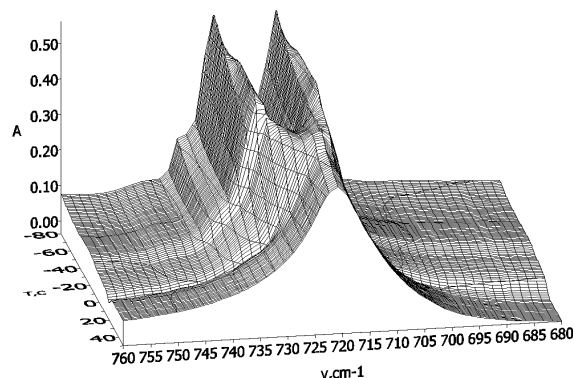


Рис. 5. Залежність поглинання в ІЧ-спектрах для 1-октадецену від температури та хвильового числа ν в області $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$

Температурні залежності величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ 1-октадецену та наноструктурованого 1-октадецену представлено на рис. 6 та рис. 7.

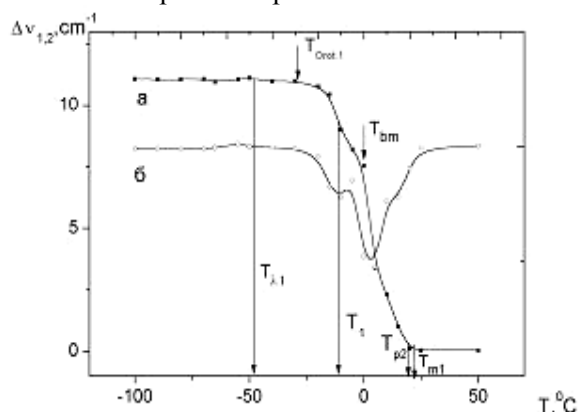


Рис. 6. Залежність величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ (а) та похідної $d(\Delta\nu_{1,2}(T))/dT$ (б) від температури для 1-октадецену

Як бачимо з рис. 6, в інтервалі температур від -100°C до -30°C для об'ємного 1-октадецену $\Delta\nu_{1,2}(T)$ практично не змінюється, а при досягненні початку фазового переходу ($T_{\text{Orot.1}} = -30^\circ\text{C}$) величина розщеплення різко зменшується в два етапи від $T_{\text{Orot.1}} = -30^\circ\text{C}$ до $T_{\text{bm}} = 0^\circ\text{C}$ та від $T_{\text{bm}} = 0^\circ\text{C}$ до $T_2 = 18^\circ\text{C}$. Можна зробити висновок, що при охолодженні до -100°C 1-октадецен кристалізувався з орторомбічною симетрією підкомірці O_{cryst} . Величина розщеплення $\Delta\nu_{1,2}$ обернено пропорційна до R^3 , де R – відстань між осями молекул в орторомбічній підкомірці [17]. З аналізу залежності $\Delta\nu_{1,2}(T)$ (рис. 6) можна зробити висновок, що в околі фазового переходу

($T_{\text{Orot.1}} = -30^\circ\text{C}$) величина R збільшується в два етапи і стає можливою азимутальна переорієнтація ланцюгових молекул. Це підтверджує існування в твердому стані 1-октадецену орторомбічної ротаційно-кристалічної фази $\text{O}_{\text{rot.1}}$.

Розщеплення зникає при $T_2 = 18^\circ\text{C}$ (рис. 6). Це свідчить про відсутність азимутальної кореляції між молекулами. На нашу думку, 1-октадецен в інтервалі $[18 \div 21]^\circ\text{C}$ перебуває в гексагональній ротаційно-кристалічній модифікації $\text{Hr}_{\text{rot.2}}$.

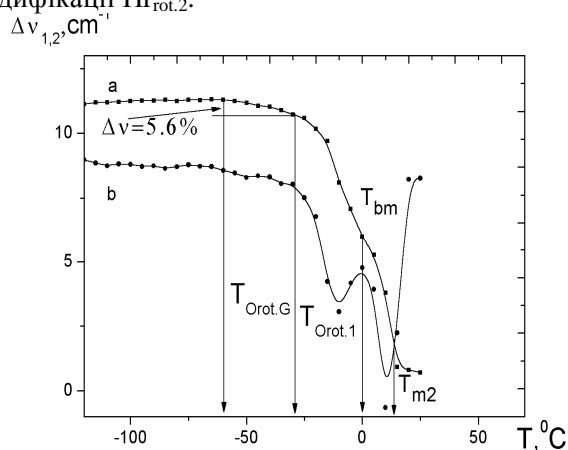


Рис. 7. Залежність величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ (а) та похідної $d(\Delta\nu_{1,2}(T))/dT$ (б) від температури для наноструктурованого 1-октадецену

Для наноструктурованого 1-октадецену поведінка величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ (рис. 7) від температури має такий же характер, як і в об'ємному 1-октадецені (рис. 6), окрім спадання на 5,6% величини $\Delta\nu_{1,2}(T)$ в інтервалі $T_{\text{Orot.G}} \div T_{\text{Orot.1}}$. Виходячи з розмірів пори та орторомбічної підкомірці кристалів 1-октадецену [18] та враховуючи, що осі молекул перпендикулярні до площини шарів кінцевих груп [11], можна припустити, що в граничному шарі знаходиться 7,5% від кількості молекул в порі (рис. 8). Кожна молекула 1-октадецену в граничному шарі оточена лише з трьох боків подібними молекулами. Тоді внесок в давидівське розщеплення від граничного шару буде складати $\frac{3}{4}$ від 7,5%, а саме 5,6%. Тому можна стверджувати, що спадання величини $\Delta\nu_{1,2}(T)$ пов'язане з азимутальною переорієнтацією ланцюгових молекули в граничному шарі. Це підтверджує існування в твердому стані наноструктурованого 1-октадецену орторомбічної ротаційно-кристалічної фази $\text{O}_{\text{rot.G}}$ в граничному шарі.

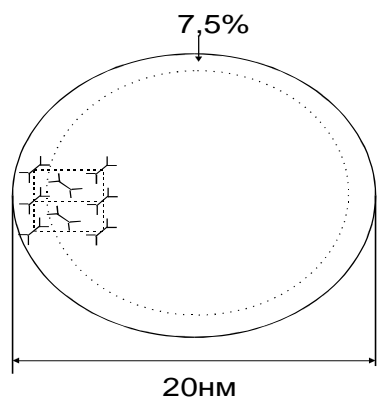


Рис. 8. Можливе розташування молекул 1-октадецену в порі (зріз пори перпендикулярно до її осі)

На рис. 9 представлена залежність поглинання в ІЧ-спектрах для ундеценової кислоти від температури T та хвильового числа ν в області $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$.

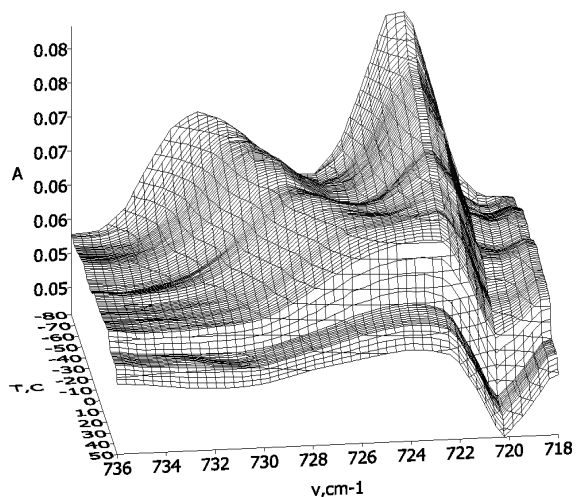


Рис. 9. Залежність поглинання ІЧ-випромінювання для ундеценової кислоти від температури T та хвильового числа ν в області $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$

Як бачимо, при підвищенні температури спостерігається зближення двох піків, а в околі температури фазового переходу – їхнє злиття в один. Розділення двох максимумів і визначення величини $\Delta\nu_{1,2}$ в області $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$ ми проводили шляхом апроксимації профілів піків розподілом Фойгта.

Температурні залежності величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ для ундеценової кислоти представлено на рис. 10. З нього видно, що в інтервалі температур від -80°C до -30°C $\Delta\nu_{1,2}(T)$ монотонно спадає, а при досягненні температури початку фазового переходу ($T_{\text{rot},1} = -30^\circ\text{C}$) величина розщеплення різко зменшується в два етапи від $T_{\text{rot},1} = -30^\circ\text{C}$ до $T_1 = -10^\circ\text{C}$ та від $T_{\text{bm}} = 15^\circ\text{C}$ до $T_m = 30^\circ\text{C}$.

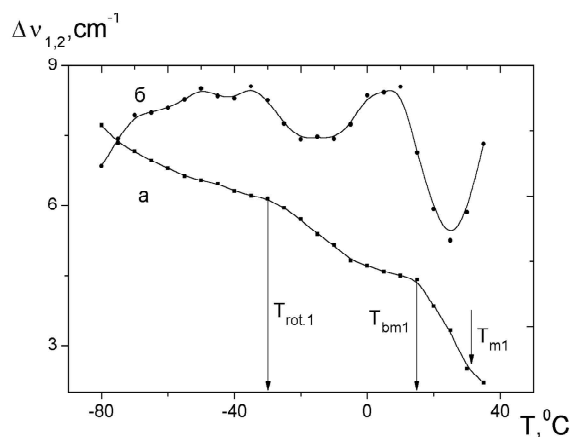


Рис. 10. Залежність величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ (а) та похідної $d(\Delta\nu_{1,2})/dT$ (б) від температури для ундеценової кислоти

Можна зробити висновок, що при охолодженні до -80°C ундеценова кислота кристалізується з орторомбічною симетрією підкомірки O_{Gcryst} . Аналіз залежності $\Delta\nu_{1,2}(T)$ (рис. 10) дозволяє зробити висновок, що в околі фазового переходу ($T_{\text{rot},1} = -30^\circ\text{C}$) відстань між молекулами збільшується в два етапи і стає можливою азимутальна переорієнтація ланцюгових молекул. Це підтверджує існування в ундеценовій кислоті орторомбічної ротаційно-кристалічної фази $O_{\text{Grot},1}$.

Температурні залежності величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ для наноструктурованої ундеценової кислоти представлено на рис. 11.

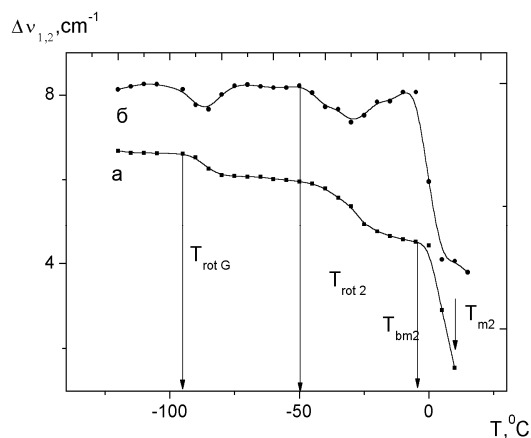


Рис. 11. Залежність величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ (а) та похідної $d(\Delta\nu_{1,2})/dT$ (б) від температури для наноструктурованої ундеценової кислоти

З цього рисунку видно що, в інтервалі температур від -120°C до -95°C $\Delta\nu_{1,2}(T)$ монотонно спадає, а при досягненні темпера-

тури початку фазового переходу в граничному шарі ($T_{\text{rot.G}} = -95^\circ\text{C}$) величина розщеплення різко зменшується. Тобто спадання величини $\Delta\nu_{1,2}(T)$ пов'язане з азимутальною переорієнтацією ланцюгових молекул в граничному шарі. Це підтверджує існування в твердому стані наноструктурованого 1-октадецену орторомбічної ротаційно-кристалічної фази $O_{\text{rot.G}}$ в граничному шарі. В інтервалі температур від -80°C до -50°C $\Delta\nu_{1,2}(T)$ монотонно спадає, а при досягненні температури початку фазового переходу ($T_{\text{rot.2}} = -50^\circ\text{C}$) величина розщеплення різко зменшується, причому в два етапи від $T_{\text{rot.1}} = -50^\circ\text{C}$ до $T_1 = -20^\circ\text{C}$ та від $T_{\text{bm2}} = -5^\circ\text{C}$ до $T_{\text{m2}} = 11^\circ\text{C}$. Аналіз залежності $\Delta\nu_{1,2}(T)$ (рис. 11) дозволяє зробити висновок, що в околі фазового переходу ($T_{\text{rot.2}} = -50^\circ\text{C}$) відстань між осями молекул збільшується в два етапи і стає можливою азимутальна переорієнтація ланцюгових молекул. Це підтверджує існування в наноструктурованій ундеценоній кислоті орторомбічної ротаційно-кристалічної фази $O_{\text{rot.1}}$.

ВИСНОВКИ

Фазові перетворення у наноструктурованих 1-октадецені та 10-ундеценоній кислоті були досліджені за допомогою теплофізичних методів, ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу.

Аналізуючи вплив обмеженого простору нанопор кремнієвої матриці на фазові перетворення в 1-октадецені та ундеценоній кислоті ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$) на основі уявлень про них в об'ємній фазі, можна стверджувати, що 1-октадецен як в поруватій матриці з кремнію, так і в об'ємі кристалізується з орторомбічною підкомірною, а ундеценова кислота в поруватій матриці з кремнію і в об'ємі кристалізується з різними підкомірками, хоча великий період кристалу залишається незмінним.

В наноструктурованому 1-октадецені в околі -60°C , а в наноструктурованій ундеценоній кислоті в околі -95°C відбувається перехід від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази в граничному шарі. Як початок плавлення, так і фазові переходи від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази в об'ємних фазах наноструктурованого 1-октадецену та в його полікристалах відбуваються при однакових температу-

рах, а у випадку наноструктурованої ундеценоній кислоти ці перетворення відбуваються при різних температурах. Температура плавлення наноструктурованого 1-октадецену та об'ємного 1-октадецену різняться на 11°C , а для наноструктурованої ундеценоній кислоти та об'ємної ундеценоній кислоти – $\Delta T = 19^\circ\text{C}$.

Відмінність в поведінці наноструктурованих 1-октадецену та ундеценоній кислоти пов'язана з наявністю кислотних груп в молекулах ундеценоній кислоти, які впливають на структуру кристалів, в яких виникає двошарова молекулярна структура з відмінним від $\pi/2$ кутом нахилу осі с молекул відносно площини утвореної кінцевими групами. Ми вважаємо, що ця особливість може бути причиною відмінності кристалічної структури в об'ємній та наноструктурованій ундеценоній кислоті.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Alba-Simionesco C., Coasne B., Dosseh G. et al.* Effects of Confinement on Freezing and Melting // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2006. – V. 18, N 6. – P. 15–68.
2. *Борисов Б.Ф., Гартвик А.В., Горчаков А.Г. и др.* Акустические исследования плавления и кристаллизации наноструктурированного декана // *Физика твердого тела.* – 2009. – Т. 51, № 4. – С. 777–782.
3. *Wallacher D., Huber P., Knorr K.* Solid Ar, N₂, CO and O₂ in nanopores // *J. Low Temp. Phys.* – 2001. – V. 122, N 3–4. – P. 313–322.
4. *Jähnert S., Vaca Chávez F., Schaumann G.E. et al.* Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10. – P. 6039–6051.
5. *Hoyt J.J.* Effect of stress on melting and freezing in nanopores // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96, N 4. – P. 045702 (1–4).
6. *Findenegg G.H., Jähnert S., Akcakayiran D., Schreiber A.* Freezing and melting of water confined in silica nanopores // *ChemPhysChem.* – 2008. – V. 9, N 18. – P. 2651–2659.
7. *Valiullin R., Khokhlov A.* Orientation ordering of linear *n*-alkanes in silicon nanotubes // *Phys. Rev. E.* – 2006. – V. 73. – P. 051605 (1–4).
8. *Huber P., Wallacher D., Albers J., Knorr K.* Quenching of lamellar ordering in an *n*-alkane embedded in nanopores // *Europhys. Lett.* – 2004. – V. 65, N 3. – P. 351–357.
9. *Henschel A., Huber P., Knorr K.* Crystallization of medium-length 1-alcohols in

- mesoporous silicon: an X-ray diffraction study // *Phys. Rev. E.* – 2008. – V. 77, N 4. – P. 042602 (1–4).
10. Noh K.W., Woo E., Shin K. Alteration of crystal structure of bismuth confined in cylindrical nanopores // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – V. 444, N 1–3. – P. 130–134.
 11. Gang H., Gang O., Shao H.H. et al. Rotator phases and surface crystallization in α -eicosene // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, N 15. – P. 2754–2758.
 12. Manilov A.I., Alekseev S.A., Skryshevsky V.A. et al. Influence of palladium particles impregnation on hydrogen behaviour in mesoporous silicon // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 492, N 1–2. – P. 466–472.
 13. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. – Москва: Химия, 1976. – 216 с.
 14. McCullough J.P., Finke H.L., Gross M.E., Messerly J.F. Low temperature calorimetric studies of seven 1-olefins: effect of orientational disorder in the solid state // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V. 61, N 3. – P. 289–301.
 15. Messerly J.F., Todd S.S., Finke H.L. et al. Heat capacities of pent-1-ene (10 K to 320 K), *cis*-hex-2-ene (10 K to 330 K), non-1-ene (10 K to 400 K) and hexadec-1-ene (10 K to 400 K) // *J. Chem. Thermodyn.* – 1990. – V. 22, N 11. – P. 1107–1128.
 16. Алексеев О.М., Алексеев С.О., Булавін Л.А. та ін. Фазові перетворення в ланцюгових молекулярних полікристалах 1-октадецену // *Укр. фіз. журн.* – 2008. – Т. 53, № 9. – С. 882–887.
 17. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П., Гаврилко Т.А. ИК-спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. – Киев: Наукова думка, 1989. – 160 с.

Надійшла 14.01.2011, прийнята 19.02.2011

Фазовые переходы в некоторых алифатических молекулярных кристаллах в условиях ограниченного пространства

М.М. Лазаренко, А.Н. Алексеев, С.А. Алексеев, Ю.Е. Грабовский, М.В. Лазаренко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская 62а, Киев 01033, Украина, maxs@univ.kiev.ua
Национальный университет пищевых технологий
ул. Владимирская 68, Киев 01033, Украина

Фазовые превращения в наноструктурированном 1-октадецене и 10-ундециеновой кислоте были исследованы с помощью теплофизических методов, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Показано, что 1-октадецен как в пористой матрице кремния, так и в объеме кристаллизуется с орторомбической подъячейкой, а ундециеновая кислота – с разными подъячейками, хотя большой период кристалла остается неизменным. В наноструктурированном 1-октадецене в окрестности -60°C , а в наноструктурированной ундециеновой кислоте в окрестности -95°C происходит переход от орторомбической кристаллической фазы к орторомбической ротационно-кристаллической фазе в граничном слое. Температура плавления в условиях ограниченного пространства понижается для обоих веществ ($\Delta T = 11^{\circ}\text{C}$ и $\Delta T = 19^{\circ}\text{C}$ соответственно).

Phase Transitions of Some Aliphatic Molecular Crystals in Confined Space

М.М. Lazarenko, A.N. Alekseev, S.A. Alekseev, Yu.E. Grabovsky, M.V. Lazarenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv
62a Volodymyrs'ka Street, Kyiv 01033, Ukraine, maxs@univ.kiev.ua
National University of Food Technology
68 Volodymyrs'ka Street, Kyiv 01033, Ukraine

Phase transformations of nanostructured 1-octadecene and 10-undecylenic acid were studied by thermophysical methods, FTIR spectroscopy and X-ray diffraction. It was shown that bulk as well as nanostructured 1-octadecene crystallizes in orthorhombic unit cell. However, the unit cells of 10-undecylenic acid in bulk and inside the porous silicon are different, but with the same large period of the pattern. The transition between orthorhombic crystalline and orthorhombic rotation-crystalline phases in boundary layer takes place at -60°C for nanostructured 1-octadecene and at -95°C for nanostructured 10-undecylenic acid. At the same time, the melting temperatures decrease in the confined media comparing to bulk for both substances ($\Delta T = 11^{\circ}\text{C}$ and $\Delta T = 19^{\circ}\text{C}$, respectively).