

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Міністерство освіти і науки України  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ГНАТЮК КАТЕРИНА ІВАНІВНА**

УДК 539.2:536.4: 537.226:535.33

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ДИЕЛЕКТРИЧНА РЕЛАКСАЦІЯ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В  
СИСТЕМАХ УНДЕЦЕНОВА КИСЛОТА-СИЛКАГЕЛЬ**

104 - фізика та астрономія

Подається на здобуття наукового ступеню доктора філософії у галузі  
природничих наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використанні  
ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне  
джерело

\_\_\_\_\_Гнатюк К.І.

Науковий керівник: Булавін Леонід Анатолійович, доктор фізико-  
математичних наук, професор

**Київ – 2024**

## АНОТАЦІЯ

*Гнатюк К.І. Діелектрична релаксація та фазові переходи в системах ундеценова кислота-силікагель*

*Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі природничих наук за спеціальністю 104 «фізика та астрономія» – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2024.*

Дисертація складається зі вступу, чотирьох оригінальних розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку.

У вступі висвітлено актуальність обраної тематики досліджень, а саме обґрунтовано вибір об'єктів дослідження. Встановлено мету даної роботи, перелік завдань, які потрібно виконати для досягнення поставленої мети. Також наведено перелік обраних експериментальних методів досліджень. Визначено новизну та практичне застосування результатів даної роботи.

У першому розділі висвітлюється сучасний стан дослідження обраної тематики, а також уже відомі відомості про системи, які вивчаються у даній роботі. Зокрема, викладено інформацію про способи практичного використання досліджуваних нанокompозитів: фармакологічне застосування ундеценової кислоти у лікуванні грибкових захворювань та ймовірно її використання як індуктора апоптозу клітин у боротьбі зі злоякісними новоутвореннями. Наведено відомості про теоретичні моделі опису фазових переходів та діелектричної релаксації, які у даній роботі використовуються для аналізу експериментальних даних.

Другий розділ містить опис об'єктів дослідження та інформацію про експериментальні методи досліджень використані у даній роботі. Досліджувані системи – нанокompозити, якими являються пористі матриці силікагелю трьох розмірів пор з трьома різними модифікаціями поверхні, заповнені ундеценовою кислотою. Визначення вмісту ундеценової кислоти та функціональних груп на поверхні силікагелю визначалися за допомогою методу термогравіметрії. Рентгеноструктурний аналіз використовувався для визначення кристалічної

структури ундеценової кислоти в порах силікагелю. Фазові переходи досліджувалися за допомогою методу диференційної скануючої калориметрії. Діелектрична спектроскопія використовувалася для визначення релаксаційних характеристик досліджуваних систем. Метод ІЧ спектроскопії дозволив якісно проаналізувати особливості теплового руху молекул ундеценової кислоти у наноматриці та порівняти отримані результати із результатами для об'ємної ундеценової кислоти.

Третій розділ присвячено первинному аналізу експериментальних результатів, отриманих за допомогою згаданих вище методик. У даному розділі проаналізовано вміст ундеценової кислоти та її структуру в порах силікагелю. Показано, що для нанокомпозитів характерним є утворення кристалу, у якого відсутній великий період, в той час як підкомірка кристалічної решітки відповідає підкомірці кристалічної решітки в об'ємі. Проаналізовано залежності температури та теплоти плавлення досліджуваних зразків від розміру пор та модифікації поверхні пор наноматриці. Отримано температурні залежності комплексної діелектричної проникності від температури для досліджуваних зразків. Проведено якісний аналіз теплового руху молекул ундеценової кислоти у порах силікагелю за допомогою отриманих ІЧ спектрів у широкому діапазоні температур.

У четвертому розділі проведено подальший аналіз експериментальних даних, а саме: розраховано та проаналізовано енергетичні параметри поверхневого шару нанокристалів ундеценової кислоти: різницю поверхневих натягів та ентропій поверхневого шару, тиск всередині нанокристалу, об'єм, який припадає на одну частинку, та густину нанокристалу. За допомогою отриманих даних проаналізовано деформаційні зміни та зміни напруженого стану в зразках. Крім того, проведено аналіз даних діелектричної спектрометрії за допомогою моделі термоактивованого руху та розраховано розмір активаційної зони у нанокристалах ундеценової кислоти, а також кількість релаксаторів, енергію та ентропію активації термоактивованого стану.

**Ключові слова:** ундеценова кислота, силікагель, нанокомпозитні матеріали, хімія поверхні, ІЧ спектроскопія, теплофізичні властивості, рентгенівська дифракція, фазовий перехід, діелектрична релаксація.

## SUMMARY

*Hnatiuk K.I.* Dielectric relaxation and phase transitions of systems undecylenic acid-silica gel . – Manuscript.

*Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 104 "Physics and Astronomy". – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2024.*

The dissertation consists of an introduction part, four chapters, conclusions, a list of references, and an appendix.

The introduction highlights the relevance of the chosen research, specifically justifying the selection of research objects. The aim of this study is delineated, along with a comprehensive enumeration of tasks requisite for attaining the proposed objectives. Additionally, a list of the selected experimental methodologies employed in the research is presented. The novelty and practical implications of the findings of this study are also identified.

In the first chapter, the current state of research on the selected topic is examined, as well as the known information about the systems studied in this work. Specifically, the chapter delves into the practical uses of the researched nanocomposites, highlighting the pharmacological application of undecylenic acid for fungal infection treatment and exploring its potential role as an apoptosis inducer in the fight against cancer. It presents details on theoretical models of phase transitions and dielectric relaxation, which are employed in this study to analyze experimental data.

The second chapter outlines the research subjects and details the experimental methodologies used in this study. The study is focused on nanocomposites of porous silica gel matrices with three pore sizes and surface modifications, all imbued with undecylenic acid. The quantification of undecylenic acid and functional groups on the silica gel surface was obtained using thermogravimetric analysis. X-ray structural analysis identified the crystalline structure of undecylenic acid within the pores. Phase transitions were investigated using differential scanning calorimetry, while dielectric spectroscopy determined the relaxation properties of the systems. Infrared (IR) spectroscopy provided a qualitative assessment of the thermal mobility of

undecylenic acid molecules within the nanomatrix, comparing the results with those for the bulk form of the acid.

The third chapter is dedicated to the preliminary analysis of the experimental results obtained using the aforementioned methods. This section analyzes the mass fraction and structure of undecylenic acid within the silica gel pores. It demonstrates that the nanocomposites typically form a crystal lacking long-range order, while the subcell of the crystal lattice corresponds to the subcell in bulk form. The chapter explores how the temperature and the heat of melting of the samples vary with the size of the pores and the surface modification of the nanomatrix pores. It presents the temperature dependencies of the complex dielectric permittivity for the studied samples. A qualitative analysis of the mobility of undecylenic acid within the silica gel pores was conducted using the obtained infrared spectra over a broad temperature range as well.

In the fourth chapter, further analysis of the experimental data is conducted. Specifically, following parameters of the undecylenic acid nanocrystals are calculated and examined: the difference in surface tensions and the entropy of the surface layer, the pressure inside the nanocrystal, the volume allocated per particle, and the density of the nanocrystal. Using the obtained data, the deformational changes and the changes in the stressed state of the samples are analyzed. An analysis of dielectric spectrometry data is conducted using the model of thermoactivated motion. The size of the activation zone in the undecylenic acid nanocrystals, as well as the number of relaxators, the energy, and the entropy of activation of the thermoactivated state, are calculated.

**Key words:** *undecylenic acid, silica gel, nanocomposite materials, Surface chemistry, IR spectra, thermophysical properties, X-ray diffraction, phase transition, dielectric relaxation.*

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

- [1] M. M. Lazarenko, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, **K. I. Hnatiuk**, O. F. Demidiuk, K. S. Yablochkova, N. O. Atamas, and M. V Lazarenko, *Topological Solitons in Chain Molecular Crystals with Stoichiometric Obstacles and Hydrogen Bonds*, J. Phys. Chem. Solids **144**, 109514 (2020). **Q2**
- [2] **K. I. Hnatiuk**, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, Y. E. Grabovsky, K. S. Yablochkova, M. V Lazarenko, and M. M. Lazarenko, *Investigation of the Structure and Mechanisms of Thermal Motion in Nanostructured Undecylenic Acid*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **701**, 16 (2020). **Q3**
- [3] M. M. Lazarenko, S. A. Alekseev, **K. I. Hnatiuk**, R. V Dinzhos, M. S. Nizameev, N. S. Koseva, F. Ublekov, A. G. Kuzmich, E. G. Rudnikov, K. S. Yablochkova, and others, *The Impact of the Silica Gel Structure and Surface Chemistry on the Melting of Aliphatic Nanocrystals: Thermodynamic Model and Experiment*, J. Phys. Chem. Solids 110426 (2022). **Q2**
- [4] **K. I. Hnatiuk**, M. M. Lazarenko, S. A. Alekseev, K. S. Razghonova, K. S. Yablochkova, R. V Dinzhos, N. M. Fialko, M. V Lazarenko, and A. N. Alekseev, *Investigation of Relaxation Processes and Phase Transitions in the Silica Gel-Undecylenic Acid System Using IR Spectra in a Wide Temperature Range*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1 (2022). **Q4**
- [5] **K. I. Hnatiuk**, Y. F. Zabashta, M. M. Lazarenko, S. A. Alekseev, K. S. Yablochkova, M. V Ushcats, R. V Dinzhos, L. Y. Vergun, D. A. Andrusenko, A. N. Alekseev, and L. A. Bulavin, *Dielectric Relaxation in Nanocrystals: A Scale Effect*, J. Phys. Chem. C **127**, 12107 (2023). DOI:10.1021/acs.jpcc.3c01523. **Q1**
- [6] Y. F. Zabashta, M. M. Lazarenko, O. M. Alekseev, M. V Ushcats, **K. I. Hnatiuk**, R. V Dinzhos, N. M. Fialko, L. Y. Vergun, and L. A. Bulavin, *Features of Nanocrystal Melting*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1 (2022). **Q4**

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

- [7] M. M. Lazarenko, **K. I. Hnatiuk**, S. A. Alekseev, K. S. Yablochkova, R. V. Dinzhos, F. Ublekov, M. V Lazarenko, D. A. Andrusenko, and A. N. Alekseev, *Low-Temperature Dielectric Relaxation in the System Silica Gel--Undecylenic Acid*, in *2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)* (Sumy, Ukraine, 2020), pp. 01NIC02--1.
- [8] **K. I. Hnatiuk**, M. M. Lazarenko, K. S. Alekseev, S.A Razghonova, K. S. Yablochkova, R. V. Dinzhos, N. M. Fialko, M. V. Lazarenko, and A. N. Alekseev, *Investigation of Relaxation Processes and Phase Transitions in the Silica Gel-Undecylenic Acid System Using IR Spectra in a Wide Temperature Range*, in *XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals"* (Kyiv, Ukraine, 2021)

## ЗМІСТ

|   |    |
|---|----|
| ВСТУП.....  | 11 |
| РОЗДІЛ I.....   | 18 |
| ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ТА РЕЛАКСАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В СИСТЕМАХ<br>АЛІФАТИЧНИХ ЛАНЦЮГІВ В УМОВАХ ОБМЕЖЕНОГО ПРОСТОРУ .....   | 18 |
| 1.1 Структура, фазові переходи та релаксаційні процеси в системах<br>аліфатичних ланцюгів у умовах обмеженого простору та різної хімічної будови<br>поверхні пор..... | 18 |
| 1.2 Термодинамічна модель фазових переходів у відкрито-пористих<br>системах.....  | 23 |
| 1.3 Модель діелектричної релаксації, обумовленої термоактивованим<br>рухом.....   | 26 |
| 1.4 Механізм утворення активованого стану.....  | 36 |
| 1.5 Механізм теплової рухливості аліфатичних ланцюгових молекул.....  | 44 |
| 1.6 Вплив теплової рухливості на біодоступність молекул .....   | 47 |
| РОЗДІЛ II.....  | 50 |
| МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕПЛОВОГО РУХУ<br>АЛІФАТИЧНИХ СПОЛУК В УМОВАХ ОБМЕЖЕНОГО ПРОСТОРУ.....  | 50 |
| 2.1 Вибір зразків та методів дослідження.....   | 50 |
| 2.2 Термогравіметрія .....  | 54 |
| 2.3 Диференційна скануюча калориметрія.....   | 56 |
| 2.4 ІЧ-спектроскопія.....   | 58 |
| 2.5 Рентгеноструктурний аналіз.....   | 59 |
| 2.6 Діелектрична спектроскопія.....   | 60 |
| РОЗДІЛ III.....   | 63 |

|  |     |
|--|-----|
| РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕПЛОВОГО РУХУ В УНДЕЦЕНОВІЙ КИСЛОТІ В УМОВАХ ОБМЕЖЕНОГО ПРОСТОРУ .....                                    | 63  |
| 3.1 Термогравіметрія. Визначення вмісту ундеценової кислоти в нанопористих матрицях силікагелю.....  | 63  |
| 3.2 Структура ундеценової кислоти в порах силікагелю з різною хімічною будовою поверхні пор.....   | 66  |
| 3.3 Фазові переходи в кристалах ундеценової кислоти в оточенні силікагелю  | 68  |
| 3.4 Діелектрична релаксація в кристалах ундеценової кислоти в оточенні силікагелю .....  | 75  |
| 3.5 Вплив температури на спектр ІЧ – поглинання ундеценової кислоти в оточенні силікагелю .....  | 79  |
| РОЗДІЛ IV .....  | 90  |
| ОСОБЛИВОСТІ ТЕПЛОВОГО РУХУ В ДОВГОЛАНЦЮГОВИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛАХ .....  | 90  |
| 4.1 Розрахунок термодинамічних параметрів нанокристалів ундеценової кислоти .....  | 90  |
| 4.2 Розрахунок розміру активаційної зони при діелектричній активації в нанокристалах ундеценової кислоти.....                                      | 95  |
| 4.3 Розрахунок енергії та ентропії активації, часу життя активованого стану при діелектричній релаксації в нанокристалах ундеценової кислоти. .... | 99  |
| 4.4 Вплив обмеженого простору на біологічну активність ундеценової кислоти, поміщеної в пори силікагелю.....                                       | 101 |
| ВИСНОВКИ.....  | 104 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....   | 106 |
| ДОДАТОК 1 .....  | 115 |

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** У даній роботі увагу сфокусовано саме на дослідженнях поведінки речовин в умовах обмеженого простору із додатковими функціональними групами на поверхні обмежувача – пористої матриці. Передбачається, що вивчення поведінки даних систем дасть змогу в подальшому використовувати отримані результати для створення наноконструкцій (включаючи лікарські засоби) із наперед заданими фізико-хімічними властивостями. Зокрема, можливим є «налаштування» біологічної активності ліків, а саме умов, за яких розпочинається вивільнення ліків із пористої системи-носія та швидкості протікання цього процесу.

Дослідженням пористих систем та впливу масштабного ефекту, взагалі кажучи, приділено багато уваги у науковій літературі [1–12], проте недостатньо вивченим є вплив взаємодії наповнювача з поверхнею пористої матриці [5,13–16]. Таким чином, досі не можливо узагальнити особливості поведінки усіх систем під впливом масштабного ефекту із врахуванням впливу взаємодії наповнювача з поверхнею, що у свою чергу передбачає цінність проведення даного типу досліджень для кожної системи «наповнювач-модифікатор поверхні-пориста система» індивідуально.

При аналізі експериментальних даних термодинамічних параметрів речовин в умовах обмеженого простору у роботі [17] автори вважають, що вплив полярної стінки на властивості доказану є незначним і основний вплив мають форма та розміри пор. У роботах [7,10] проводилося дослідження систем, де хімічна структура поверхні пор мала вагомий вплив на фізичні властивості. У той же час, дослідженням релаксаційних процесів у наведених системах приділено значно менше уваги [3,11,12,18–22]. Враховуючи те, що дослідження релаксаційних властивостей дає змогу аналізувати теплову рухливість молекул, у даній роботі вважається за доцільне проаналізувати досліджувані зразки за допомогою методу діелектричної спектроскопії. Таким чином, вивчатимемо поведінку пористих матриць із нанокристалічними включеннями з точки зору механізмів теплового руху молекул наповнювача в

умовах обмеженого простору [23–27]. Актуальність даного типу досліджень проявляється, зокрема, при створенні пористих систем із функцією контрольованого вивільнення ліків, а також при визначенні температур фармакологічної активності лікарських засобів [1,28–31]. Саме тому дослідження аліфатичних молекул в обмеженому просторі варто досліджувати, базуючись на трьох параметрах: розміри та морфологія (форма) пор, а також хімічна структура поверхні. Інформативність нестимуть дослідження як термодинамічних, так і релаксаційних властивостей.

Як нанопориста матриця у даній роботі було обрано силікагель, який слугує жорстким каркасом для наповнювача та в якому немає фазових переходів у досліджуваному інтервалі температур. Крім того, силікагель є біосумісним та може використовуватися як носій ліків у біологічних системах [32].

Варто зазначити, що у літературі не було знайдено досліджень фізикохімічних властивостей ундеценової кислоти в умовах обмеженого простору. У той же час існує низка досліджень даної речовини, які показують її фармакологічну дію на сповільнення та блокування росту грибкових колоній [33]. Саме тому ундеценова кислота має широке застосування в фармацевтиці як активна речовина у складі мазей для боротьби із грибковими інфекціями. Нещодавні дослідження показали ймовірну можливість застосування ундеценової кислоти як індуктора апоптозу клітин деяких злоякісних новоутворень [34]. Таким чином, вивчення поведінки даної речовини в умовах обмеженого простору може висвітлити додаткові функції та можливості як даної речовини у в контексті практичного застосування, так і охарактеризувати загальну поведінку ненасичених жирних кислот, подібних досліджуваній речовині, в умовах обмеженого простору та при різних модифікаціях поверхні, що у свою чергу, дасть змогу прогнозувати властивості нанокompозитів, ґрунтуючись на розмірних характеристиках пористої системи та взаємодії наповнювача з поверхнею пор.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота Гнатюк К.І. виконана на кафедрі молекулярної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках Комплексної наукової програми “Конденсований стан – фізичні основи новітніх технологій”. Зміст дисертації був узгоджений з планами роботи держбюджетних тем «Фрактальна розмірність та властивості рідинних систем, актуальних для медицини та ядерних технологій» (№ ДР 0120U102176) та «Фазові переходи та кінетичні властивості молекулярних систем з просторовими нанонеоднорідностями, актуальних для екологічної безпеки і медицини» (№ ДР 0122U001972).

**Мета** дисертаційної роботи – дослідження впливу розміру пор та хімічної будови їхньої поверхні на діелектричну релаксацію, фазові переходи та теплову молекулярну рухливість ундеценової кислоти

Для досягнення мети було поставлено наступні **завдання**:

- Створити системи силікагель-ундеценова кислота з різними розмірами пор та різною хімічною будовою поверхні пор матриці.
- Експериментально дослідити поведінку фазового переходу нанокристалів ундеценової кислоти та визначити поведінку температури та теплоту їх плавлення.
- Використовуючи нову термодинамічну модель плавлення нанокристалів, розрахувати енергетичні характеристики нанокристалів ундеценової кислоти у різних матрицях.
- Експериментально дослідити поведінку діелектричної релаксації нанокристалів ундеценової кислоти у різних матрицях силікагелю.
- Використовуючи дворівневу модель релаксаційних процесів, визначити енергетичні характеристики діелектричної релаксації в системах «силікагель -ундеценова кислота».
- Експериментально дослідити поведінку особливості теплової молекулярної рухливості молекул ундеценової кислоти в різних матрицях силікагелю при діелектричній релаксації.

**Об'єкт дослідження:** структурні, теплофізичні, діелектричні, оптичні (ІЧ-діапазон) властивості нанокристалів ундеценової кислоти.

**Предмет дослідження:** діелектрична релаксація, фазові переходи та тепловий рух у нанокристалах ундеценової кислоти.

**Методи дослідження.** При дослідженні фазових переходів та релаксаційних процесів у нанокристалах ундеценової кислоти застосовані методи диференційної скануючої калориметрії, термогравіметрії, діелектричної спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-спектроскопії.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше встановлено, що в порах силікагелю ундеценова кислота утворює нанокристали з 2D упорядкованістю замість звичайної 3D. Виявлено, що температура та теплота плавлення ундеценової кислоти зменшується зі зменшенням розміру, при цьому на величину зменшення впливає хімічна будова поверхні пор. Встановлено, що у нанокристалах ундеценової кислоти у порах силікагелю відбувається низькотемпературна діелектрична релаксація, положення якої зсувається в область зменшення температур зі зменшенням розмірів пор силікагелю, при цьому величина зменшення залежить від хімічної будови поверхні пор. Показано, що природа діелектричної релаксації в нанокристалах ундеценової кислоти пов'язана з дисоціацією димерних кілець і активацією обертально-трансляційного руху аліфатичного ланцюга молекули.

**Практичне значення одержаних результатів.** У роботі розроблений метод визначення термодинамічних характеристик нанокристалічних включень у пористій матриці, таких як густина нанокристалу, зміна тиску всередині нанокристалу відносно тиску в кристалі об'ємної ундеценової кислоти, різниця коефіцієнтів поверхневого натягу на межі «нанокристал-матриця» і «розплав-матриця», а також різниця поверхневих ентропій на межі розділу «нанокристал-матриця» та «матриця-розплав» на основі теплофізичних досліджень та термодинамічної моделі плавлення нанокристалів Забашти Ю.Ф. Цей метод є важливим у випадку розробки нових методів регулювання доставки і часу вивільнення ліків з носіїв. У роботі встановлено, що змінюючи розмір пор та

хімічну будову їхньої поверхні, можна змінювати температуру активації ротаційно-трансляційної рухливості та кількість рухливих молекул, що має важливе практичне значення, і у свою чергу, потенційно надає можливість керувати біодоступністю та біологічною активністю системи «активна речовина-носій».

**Особистий внесок здобувача.** Основний зміст дисертації висвітлено у наукових статтях [14,18,22,35–37] опублікованих у фахових зарубіжних наукових виданнях. Матеріали та доповіді на міжнародних конференціях додатково відображають зміст дисертації [19,38]. Дисертація є самостійною науковою працею, в якій висвітлені власні ідеї дисертантки. Використані в дисертації ідеї, гіпотези, данні чи інші матеріали інших авторів мають посилання на першоджерело та використовуються у тексті для обґрунтування ідей дисертантки.

Дисертантка безпосередньо брала участь у постановці та реалізації задач дослідження, плануванні та проведенні експериментів, проводила аналіз експериментальних даних та формулювала висновки на підставі отриманих результатів. Дисертанткою було зроблено вагомий внесок у всі вищезгадані опубліковані роботи, у яких оприлюднено отримані результати дисертаційного дослідження. Дисертанткою були проаналізовані експериментальні залежності потоку тепла від температури, отримані за допомогою диференційної скануючої калориметрії, та визначено температуру та теплоту плавлення нанокompозитів «ундеценова кислота-силікагель» із різними розмірами пор та функціональними групами на поверхні силікагелю. Отримані результати увійшли до робіт [22,36]. Крім того, у роботі [36] дисертанткою здійснено розрахунок термодинамічних параметрів ундеценової кислоти в пористих матрицях силікагелю за допомогою нової термодинамічної моделі. У роботах [18,37] дисертанткою було отримано експериментальні залежності комплексної діелектричної проникності від температури при різних частотах зовнішнього електричного поля та проаналізовано область низькотемпературної діелектричної релаксації. Розраховані дисертанткою

енергетичні характеристики діелектричної релаксації, увійшли до роботи [37]. Отримані результати стали підтвердженням того, що в ундеценовій кислоті зародження топологічного солітону відбувається на кислотній групі із наступним його рухом вздовж осі ланцюга [35]. У роботі [18] були використані результати опрацювання залежностей інтенсивності поглинання ІЧ випромінювання досліджуваними нанокompозитами від частоти в широкому інтервалі температур. Дослідження підтвердили існування низькотемпературного релаксаційного процесу, а також механізм даного процесу, який пов'язаний з розривом димерних кілець, утворених кислотними групами та подальшим орієнтаційно-трансляційним рухом молекули вздовж ланцюга. У роботі [14] дисертанткою проведено огляд наукової літератури за темою експериментальних досліджень процесу плавлення у нанорозмірних системах.

**Апробація результатів дисертації.** Результати, представлені в роботі, оприлюднювались на міжнародних конференціях: XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (21-24 September 2021, Kyiv, Ukraine) та 2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) (2020, Sumy, Ukraine).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 8 наукових праць [14,18,19,22,35–38], з них 6 статей у періодичних наукових закордонних виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science: зокрема, 1 стаття у виданні, віднесеному до першого квартилю (Q1), 2 статі - до другого квартилю (Q2), 1 стаття - до третього квартилю (Q3) та 2 статті - до четвертого квартилю (Q4) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank, а також 2 матеріали та тези доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотацій українською та англійською мовами, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, та додатку. Загальний обсяг дисертаційного дослідження становить 116 сторінок. Дисертація містить 42 рисунків (з яких 3

займають усю площу сторінки) та 7 таблиць. Список використаних джерел нараховує 88 найменувань, розміщених на 9 сторінках.

## РОЗДІЛ І

### ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ТА РЕЛАКСАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В СИСТЕМАХ АЛІФАТИЧНИХ ЛАНЦЮГІВ В УМОВАХ ОБМЕЖЕНОГО ПРОСТОРУ

1.1 Структура, фазові переходи та релаксаційні процеси в системах аліфатичних ланцюгів у умовах обмеженого простору та різної хімічної будови поверхні пор.

Вивчення фізико-хімічних властивостей аліфатичних ланцюгів в умовах обмеженого простору – актуальний напрямок досліджень, який інтенсивно розвивається впродовж останніх десятиліть [13,16,39–41].

Однією з особливостей дослідження таких систем є вагомий вплив масштабного ефекту на властивості системи. Варто зазначити, що вивчення поведінки аліфатичних ланцюгів є досить пріоритетним, оскільки дані молекули є ключовим елементом органічної хімії та матеріалознавства і відіграють важливу роль у різних аспектах наукових досліджень та практичних застосувань. Ці молекули включають в себе вуглеводні сполуки та їх похідні, які складаються з ланцюгів вуглецевих та водневих атомів, де вуглецеві атоми можуть бути сполучені одинарними, подвійними або потрійними зв'язками.

Одними з найактуальніших напрямків дослідження наноконкомпозитів є їх застосування у сфері контрольованої доставки ліків [1,30,31] та енергетики [23,39,42].

Загальна формула аліфатичного ланцюгу -  $C_nH_{2n+2}$ . (див. рис. 1.1)

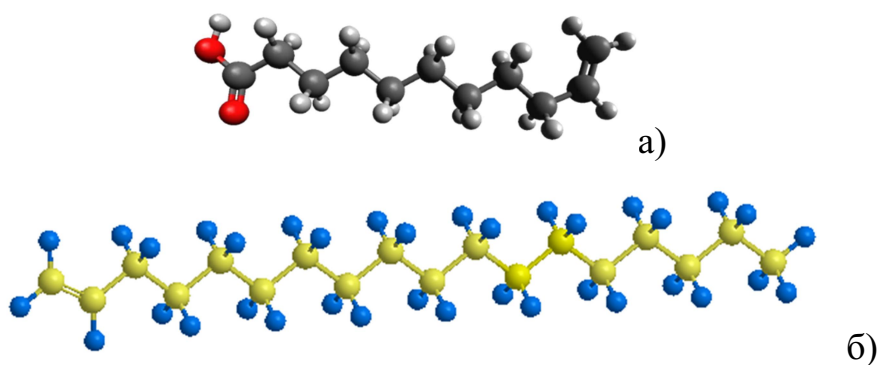


Рис.1.1 Аліфатична органічна речовина: а) - молекула ундеценової ( $C_{11}H_{20}O_2$ .) кислоти, б) – молекула 1-октадецену( $C_{18}H_{36}$ )

У свою чергу, ланцюг також може бути лінійним або розгалуженим. У даній роботі проводиться дослідження ундеценової кислоти, якій характерний подвійний C=C зв'язок, що робить речовину ненасиченою, а також -COOH кислотну групу на іншому кінці ланцюга.

Велика кількість наукових робіт присвячена вивченню фазових переходів речовин даного типу в умовах обмеженого простору [2,17,43–45]. Зокрема, виявлено вплив морфологічних властивостей як обмежувача так і наповнювача наноматриць на термодинамічні характеристики системи [8,9,46–48]. Досліджено, що зменшення розмірів нанокристалів призводить до змін температури плавлення та теплоти фазових переходів [7,14,22,49–51]. Відомо також, що температура плавлення не постійно зростає при збільшенні величини ланцюга, а має межу насичення, що пояснюється можливістю великих ланцюгів складатися у декілька разів, таким чином утворюючи кристал. Виходячи з цього, при дослідженні впливу обмеженого простору на властивості аліфатичних ланцюгів, доцільно обрати молекули, які утворюють кристал випрямленими ланцюгами.

Розглянемо загальні характеристики аліфатичних ланцюгів з точки зору фазових переходів. Загальні відомості щодо фазових переходів молекулярних ланцюгів вказують на те, що триклінна, моноклінна та ромбічна поліморфні модифікації належать кристалічному стану, а гексагональна – лише ротаційно-кристалічній фазі. У загальному випадку для ланцюгових молекул структура кристалу визначається парністю молекули. Отже, маємо три фактори, що визначають структуру:

- щільність упаковки;
- симетрія;
- кількість атомів вуглецю у ланцюзі.

Доцільним також є вивчення ротаційно-кристалічної фази речовини. Причини переходу із кристалічної до ротаційно-кристалічної фази можуть бути різними. Зокрема, нагрівання, яке призводить до зміни форми теплового руху

частинок. У такій ситуації стають можливими крутильні та обертальні теплові рухи молекули навколо своєї осі.

Пакування ланцюгових молекул було пояснене існуванням міжмолекулярного радіуса. У такому разі справедливим є застосування принципу щільного пакування. Існує три типи щільного пакування ланцюгових молекул: гексагональна, косокутна та прямокутна комірки. Якщо ланцюжки обертаються навколо своїх осей, то їхній переріз – коло. Це зумовлює існування гексагонального типу комірки, що й визначає пакування молекул в шари. У випадку, коли молекули мають довільну форму, можливими є два інших типи комірок. Пакування буде щільним, коли атом водню однієї молекули ввійде у впадину, яка утворилася трьома атомами водню іншої. Це призводить до існування трьох типів структур: між паралельними молекулами, зсунутими одна відносно одної – триклінна або ж моноклінна структури; між ланцюжками, площини зигзагів у яких не паралельні – ромбічна структура. Пакування шарів вище згаданих структур відбувається із урахуванням того, що шари ніколи не накладаються точно один на одного, оскільки тоді виступи одного шару будуть накладені на виступи іншого шару.

Дослідження структури аліфатичних ланцюгів 1-октадецену в умовах обмеженого простору [27,52] показали, що у пористих системах, які є жорсткими матрицями, можливе утворення як двовимірних, так і тривимірних кристалів. У випадку двовимірного кристалу зникає періодичність вздовж довгої осі ланцюга, порівняно із тривимірним кристалом. Автори зазначають, що формування двовимірної кристалічної структури зумовлене морфологією пор, а саме кривизною їх поверхні. Існування двовимірної кристалічної структури речовини також було показано для ланцюгових молекул нонадекану ( $C_{19}H_{40}$ ) у роботі [53].

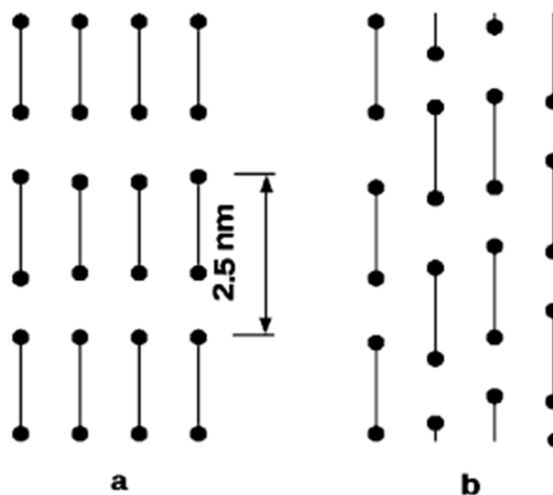


Рис.1.2. Схематична структура 1-октадецену в умовах обмеженого простору: а (3D структура, відкриті циліндричні пори), б (2D структура, пориста матриця нерегулярної форми із з'єднувальними каналами, що мають велику кривизну поверхні). [27]

Кристалічна підкомірка 1-октадецену, який знаходиться в умовах обмеженого простору та 1-октадецену в об'ємі, є орторомбічною. При нагріванні 1-октадецен у пористій матриці переходить з орторомбічної кристалічної фази в орторомбічну ротаційно-кристалічну. Таким чином, морфологія пор має вплив як на структуру кристалів речовини в обмеженому просторі, так і на теплофізичні властивості системи.

Дослідження фазових переходів аліфатичних ланцюгів в умовах обмеженого простору показують, що зменшення розмірів наноматриці призводить до зменшення температури плавлення та фазового переходу в твердому стані (перехід у ротаційно-кристалічну фазу згаданий вище) [17,54]. Велика кількість робіт присвячених структурі аліфатичних ланцюгів в твердій фазі в умовах обмеженого простору [55]. Було показано [56,57] наявність ротаційно-кристалічної фази (яка не притаманна кристалам у об'ємі) у сформованих в мезопорах кристалах алканів  $C_{14}$  та  $C_{16}$ . У роботах [25,26] показано, що температура плавлення *n*-алканів та лінійних спиртів у порах кремнію мають меншу температуру плавлення, ніж у об'ємі. Крім того, розташування ланцюгів визначалося також формою пор - довгі осі ланцюгів

були розташовані перпендикулярно до довгих осей пор. Враховуючи наведену інформацію, варто зазначити, що поведінка речовин в умовах обмеженого простору має ускладнений характер, що зумовлено як властивостями наповнювача, так і властивостями наноматриці. Доцільним є вивчення даних систем індивідуально.

При аналізі експериментальних даних та побудові поведінкової характеристики речовин в умовах обмеженого простору не можна нехтувати впливом поверхні наноматриці на властивості наповнювача. У роботі [17] автори вважають, що вплив полярної стінки на властивості доказану є незначним і основний вплив мають лиш форма та розміри пор. У той же час, у роботах [7,10,45] проводилося дослідження систем, де хімічна структура поверхні пор мала вагомий вплив.

Саме тому дослідження аліфатичних молекул в обмеженому просторі варто досліджувати, базуючись на трьох параметрах: розміри та морфологія (форма) пор, а також хімічна структура поверхні. Інформативними будуть дослідження як термодинамічних, так і релаксаційних властивостей.

## 1.2 Термодинамічна модель фазових переходів у відкрито-пористих системах

Однією з найвживаніших теорій фазових переходів є теорія Томсона-Гіббса [1,2,5,6], яка описує процес плавлення речовини у системі, обмеженій сферичними поверхнями. Дана модель має певні обмеження застосування – втрачає точність у випадку пор різних форм, а також не може використовуватися у випадку твердого оточення різної хімічної будови пор.

У роботах [7–9,17] дослідження були присвячені також і ефекту поверхневого шару матриці на властивості нанокристалу. Зокрема, Забаштою Ю.Ф. було розроблено модель плавлення нанокристалів [36]. Дана модель застосовується для розгляду систем із довільною формою пор та враховує взаємодію наповнювача з поверхнею жорсткої матриці.

Розглянемо детальніше запропоновану модель. Під час плавлення нанокристал знаходиться у стані термодинамічної рівноваги, матриця при цьому перебуває в твердому стані. Також у даній моделі знехтувано кількістю частинок у перехідному міжфазному шарі та розкладено хімічний потенціали включень  $m_j^{(C)}(p_V^{(C)}, T_V^{(C)})$  у ряд за степенями по  $(p_V^{(C)} - p^{(B)})$  і  $(T_V^{(C)} - T^{(B)})$ , де  $p^{(B)}$  і  $T^{(B)}$  тиск і температура плавлення речовини в об'ємній фазі,  $p_V^{(C)}$  та  $T_V^{(C)}$  - тиск та температура включень в обмеженому просторі. У результаті отримано залежності температури та теплоти фазового переходу від трьох типів параметрів: розмірних характеристик пор, характеристик речовини в об'ємі та від характеристик хімічної взаємодії наповнювач-поверхня наноматриці:

$$T_V^{(C)} = T^{(B)} + \frac{T^{(B)} (v_2^{(B)} - v_1^{(B)})}{\lambda^{(B)} v_1^{(B)}} (p_V^{(C)} - p^{(B)}) - (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{T^{(B)} v_1^{(C)} F}{\lambda^{(B)} v_1^{(B)} V} \quad (1.1)$$

$$\lambda_V^{(C)} = \lambda^{(B)} \frac{T_V^{(C)} v_1^{(B)}}{T^{(B)} v_1^{(C)}} - \frac{T_V^{(C)} (c_{p2}^{(B)} - c_{p1}^{(B)})}{v_1^{(C)} T^{(B)}} (T_V^{(C)} - T^{(B)}) - \frac{T_V^{(C)}}{v_1^{(C)}} (\beta_2^{(B)} v_2^{(B)} - \beta_1^{(B)} v_1^{(B)}) (p_V^{(C)} - p^{(B)}) - (q_2 - q_1) T_V^{(C)} \frac{F}{V} \quad (1.2)$$

де  $a_j$  - коефіцієнт поверхневого натягу,  $C_{pi}^{(B)}$  - теплоємність наповнювача, що припадає на одну частинку речовини в об'ємній фазі,  $v_j^{(B)}$  - питомий об'єм речовини (на одну частинку),  $q_i$  - ентропія поверхневої фази на одиницю площі,  $\beta_i^{(B)}$  - коефіцієнт теплового розширення речовини,  $F$  - площа поверхні наноматриці,  $V$  - загальний об'єм пор наноматриці,  $\lambda^{(B)}$  – питома теплота плавлення речовини в об'ємі. Індекси  $i$  та  $j$  можуть приймати значення 1 та 2 і використовуються для позначення систем «нанокристал-матриця» та «розплав-матриця» відповідно.

Розділимо використані у формулах величини на дві групи: величини, що описують речовину в об'ємі (позначенні літерою «В», вважатимемо їх відомими), та величини, які характеризують нановключення («С»). Із переліку характеристик нановключень експериментальними методами можна визначити розмірні характеристики наноматриці  $F$  та  $V$ , а також температуру та теплоту плавлення нановключень. Таким чином, враховуючи експериментальні результати, можна розраховувати різницю поверхневих натягів ( $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ ), різницю ентропій поверхневого шару ( $\Delta q = q_1 - q_2$ ), тиск всередині нанокристалу  $p_V^{(C)}$  та об'єм, який припадає на одну частинку нанокристалу  $v_1^{(C)}$ . Враховуючи наступну формулу, можна отримати густину нанокристалу, який знаходиться в умовах обмеженого простору:

$$\rho_1^{(C)} = \rho_1^{(B)} \frac{v_1^{(B)}}{v_1^{(C)}} \quad (1.3)$$

де  $\rho_1^{(B)}$  - густина кристалу в об'ємі.

Різниця об'ємів, що припадає на одну частинку у вільному стані та в умовах обмеженого простору,  $v_2^{(B)} - v_1^{(B)}$  дозволяє проаналізувати деформаційні зміни кристалу. Аналіз величини тиску в об'ємній речовині та у речовині в

умовах обмеженого простору  $p_V^{(C)} - p^{(B)}$  дозволяє робити висновки про зміну напруженого стану.

Важливо також зазначити, що однією з переваг даної моделі є універсальність щодо форми пористої системи, оскільки при її створенні не було введено жодних припущень щодо структури пор, а розмірна залежність визначається параметром  $F/V$ .

### 1.3 Модель діелектричної релаксації, обумовленої термоактивованим рухом.

Модель діелектричної релаксації, яка використовується для аналізу експериментальних даних у даній роботі, описана у статті [37]. Нижче наведено стислий опис зазначеної моделі.

Автори [37] вказують, що кінетику діелектричної релаксації можна охарактеризувати за допомогою комплексної діелектричної проникності, яку позначають через  $\hat{\varepsilon}$ . Цю величину записують у вигляді суми

$$\hat{\varepsilon} = \sum_j \hat{\varepsilon}_j, \quad (1.4)$$

кожен з доданків якої відповідає певному елементарному релаксаційному процесу (релаксаційній моді).

Комплексну діелектричну проникність, пов'язану з  $j$ -тою релаксаційною модою, представляють у вигляді

$$\hat{\varepsilon}_j - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_{sj} - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_j}, \quad (1.5)$$

де  $\varepsilon_{sj}$  - статична діелектрична проникність,  $\varepsilon_\infty$  - діелектрична проникність обумовлена пружною діелектричною релаксацією,  $\omega$  - частота зовнішнього електричного поля, що діє на релаксуючу систему.

За визначенням релаксаційний процес є процесом встановлення рівноваги. Величина  $\varepsilon_{sj}$  - значення, якого набуває діелектрична проникність  $\hat{\varepsilon}_j$  після встановлення рівноваги. Швидкість встановлення рівноваги характеризує  $\tau_j$  - час релаксації.

Фізичну систему можна розглядати як таку, що складається з двох підсистем: електронів та ядер. Позначимо через  $\tau_{ej}$  та  $\tau_{nj}$  часи релаксації, що

стосуються першої та другої підсистем відповідно. Вираз, який характеризує співвідношення між даними величинами має вигляд [58]

$$\tau_{ej} \ll \tau_{nj}. \quad (1.6)$$

Нехай рівновага системи порушується змінним електричним полем з частотою  $\omega$ , яка відповідає умові

$$\tau_{ej} \ll \omega^{-1} \ll \tau_{nj}. \quad (1.7)$$

Очевидно, що при такій умові можна вважати, що електронна підсистема в кожний момент часу знаходиться в рівновазі.

Маючи на увазі умову (1.7), у квантовій механіці вводять нульове наближення по малому параметру  $\frac{\tau_{ej}}{\tau_{nj}}$ , називаючи його адіабатичним наближенням [58]. У цьому наближенні атом розглядають як точковий силовий центр. Відповідно, величина  $\tau_{nj}$  розглядається як характеристика релаксаційної моди в атомній системі.

Вважають [59], що такі релаксаційні моди реалізуються завдяки тепловому рухові атомів і що існує два види теплового руху атомів: коливальний та термоактивований (дифузійний). Позначатимемо через  $\tau_{nj}'$  та  $\tau_{nj}''$  часи релаксації, що відповідають цим видам. Вважають також, що термоактивований рух є послідовністю термофлуктуаційних елементарних актів. Такому актові приписують наступні риси [59]:

- він являє собою перехід із деякого початкового ( $j$ ) стану, що характеризується вільною енергією  $F_j$ , в кінцевий ( $j+1$ ) стан із вільною енергією  $F_{j+1}$ ; при цьому переході долається деякий енергетичний бар'єр; подолання бар'єра відбувається завдяки тепловим флуктуаціям;

- атоми, що приймають участь у теплофлуктуаційному акті, можна розділити на дві групи – атоми першої під час акту зміщуються на відстані порядку міжатомного розміру (цю групу називають кінетичною одиницею), атоми ж другої групи, (цю групу називатимемо оточенням (див.рис.1.2) зазнають значно менших зміщень; відстань, на яку внаслідок згаданого акту зміщується центр інерції кінетичної одиниці, називають елементарним переміщенням;
- елементарне переміщення стає можливим, якщо поряд із кінетичною одиницею знаходиться ділянка простору із вільним об'ємом, достатнім для розміщення в ній кінетичної одиниці; у випадку, коли кінетичною одиницею є атом, така ділянка являє собою вакансію; в загальному випадку, коли кінетичну одиницю утворює декілька атомів, цю ділянку називають діркою; ділянку простору, зайняту кінетичною одиницею та діркою, називають активаційною зоною (рис.1.3).

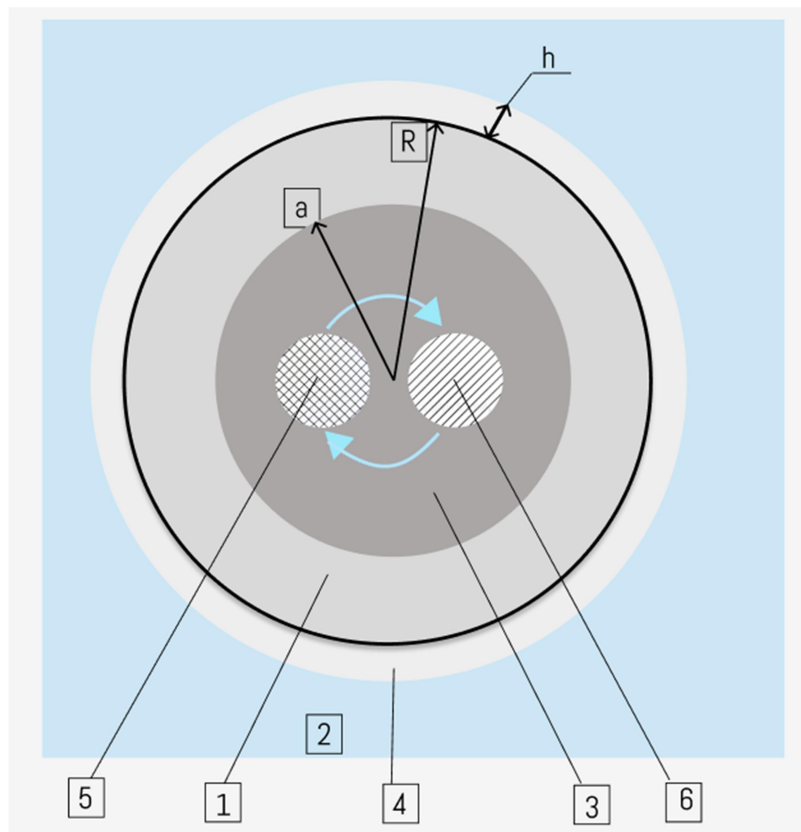


Рис.1.3 Схема структури дефектного нанокристала: 1 –нанокристал, 2 – жорстка матриця, 3 –активаційна зона, 4 – граничний шар, 5 – вакансія, 6 – кінетична одиниця [37].

Оскільки термоактивований рух є послідовністю в часі теплофлуктуаційних елементарних актів, отже тривалість цього акту є скінченною. Відповідно скінченними виявляються тривалості станів (j) та (j+1). З цього випливає, що скінченними мають бути і області (j) та (j+1), в яких реалізуються ці стани. Іншими словами, стани (j) та (j+1) є локально-рівноважними.

У [60,61] показано, що для конденсованої речовини локальна рівновага, яка встановлюється в певній області, – це рівновага в підсистемі фононів, локалізованих у цій області. Отже,  $F_j$  та  $F_{j+1}$  - це вільні енергії фононів, локалізованих в областях (j) та (j+1), і отже, за порядком величини тривалості цих станів дорівнюють  $\tau'_{nj}$ . Позначимо через  $l_j$  розмір j-тої області локальної рівноваги, через  $M_j$  - множину, елементами якої є атоми цієї області, а через  $L$  - розмір системи. У літературі йдеться про випадок, коли [59]

$$l_j \ll L. \quad (1.8)$$

У цьому випадку кінетична одиниця, здійснюючи елементарні переміщення, може рухатись (дифундувати) по всьому простору, зайнятому системою. Зрозуміло, що разом із кінетичною одиницею має рухатись і область, в якій реалізується теплофлуктуаційний елементарний акт.

При такому рухові, взагалі кажучи, матимуть місце співвідношення

$$M_j \neq M_k \quad (j \neq k), \quad (1.9)$$

$$l_j \neq l_k \quad (j \neq k). \quad (1.10)$$

Ситуація змінюється, коли досліджуваною системою є нанокристал. Оцінки, приведені в [60], показують, що розмір нанокристала є нижньою границею для величин  $l_j$ . У цьому випадку втрачає сенс говорити про дифузю

області локальної рівноваги. Фактично для нанокристала реалізуються співвідношення

$$l_j = L, \quad (1.11)$$

$$M_j = M_K, \quad (1.12)$$

$$l_j = l_K. \quad (1.13)$$

Тобто всі теплофлуктуаційні елементарні акти відбуваються в одній і тій же області, і цією областю є весь нанокристал. Відповідно термоактивований рух у нанокристалі може здійснюватись лише однією кінетичною одиницею, яка переходить при кожному теплофлуктуаційному елементарному актові почергово із одного положення в інше, обмінюючись при цьому місцями з діркою (рис.1.3).

Позначаючи через 1 та 2 стани нанокристала, що відповідають обом можливим положенням кінетичної одиниці, термоактивований рух в нанокристалі можна представити як послідовність станів (...121212...).

Ця обставина дозволяє розглядати нанокристал, в якому відбувається термоактивований рух як дворівневу релаксуючу систему (дворівневий релаксатор). У такій моделі інкремент діелектричної проникності, тобто різниця між статичною діелектричною проникністю та діелектричною проникністю, обумовленою пружною поляризацією, визначається формулою [62]

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{n \langle \mu^2 \rangle}{\varepsilon_0 k_B T} \frac{\exp\left(-\frac{F_2 - F_1}{k_B T}\right)}{\left[1 + \exp\left(-\frac{F_2 - F_1}{k_B T}\right)\right]^2}, \quad (1.14)$$

Д

є  $T$ -температура,  $n$  - концентрація релаксаторів,  $k_B$  - стала Больцмана,  $\langle \mu^2 \rangle$  - середнє значення квадрату величини  $|\vec{\mu}_2 - \vec{\mu}_1|$ ,  $\vec{\mu}_2$  та  $\vec{\mu}_1$  - вектори дипольного

моменту релаксатора в станах 2 та 1. Розглядати нанокристал як релаксатор можна, якщо нанокристал містить дефект – пару «кінетична одиниця – дірка».

Експериментальне дослідження діелектричної релаксації в нанокристалах виконується, як правило, на композитах, які являють собою матрицю із включеннями у вигляді нанокристалів. Величина  $n$  визначається за формулою

$$n = \frac{N}{V}, \quad (1.15)$$

де  $N$  - кількість релаксаторів в об'ємі  $V$ , зайнятому включеннями – нанокристалами в композиті.

Як уже згадувалось, вільні енергії  $F_2$  та  $F_1$  пов'язані із коливальним рухом. Відповідно для цих величин записуємо вирази

$$F_j = U_j + F_{cj} \quad (j = 1, 2), \quad (1.16)$$

де  $F_{cj}$  - вільна коливальна енергія нанокристала в стані  $j$ ,  $U_j$  - енергія нанокристала в стані  $j$  при  $T=0$ .

Вважаючи, що власні частоти нанокристала в станах 1 та 2 відрізняються мало, так що виконується нерівність

$$|F_{cj}| \ll |U_j| \quad (j = 1, 2), \quad (1.17)$$

і вводячи позначення  $W = U_2 - U_1$  та усереднюючи  $\langle \mu^2 \rangle$ , переписуємо формулу (1.11) у вигляді

$$\Delta\varepsilon = \frac{n\mu^2}{3\varepsilon_0 k_B T} \frac{\exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)}{\left[1 + \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)\right]^2} \quad (1.18)$$

Як було згадано вище, термоактивований рух у нанокристалі зводиться до послідовності станів (...121212...). Згідно із введеними в формулі (1.18) позначеннями  $U_1$  та  $U_2$  - енергії нанокристала в станах 1 та 2. Відповідно згадану послідовність можна представити у вигляді (... $U_1 U_2 U_1 U_2 U_1 U_2$ ...).

Введемо у розгляд випадкову функцію часу  $U(t)$ , значення якої в кожний момент часу  $t$  є випадковою величиною, що може приймати два значення  $U_1$  або  $U_2$ . Одна із реалізацій випадкової функції  $U(t)$  представлена на рис. 1.4.

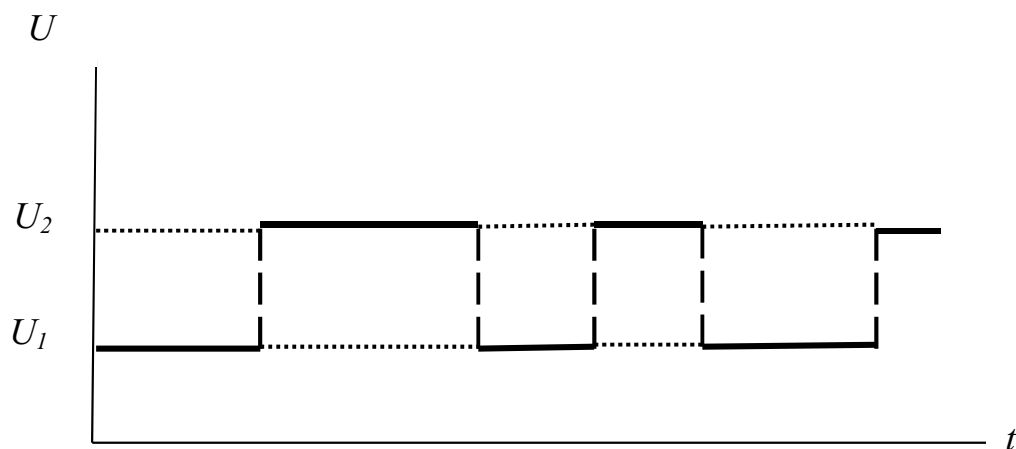


Рис.1.4 Залежність енергії нанокристала від часу [37]

Таким чином, проявом термоактивованого руху в нанокристалі є флуктуації енергії нанокристала як цілого. Відповідно величину  $W$  можна розглядати як міру інтенсивності таких флуктуацій або, що фактично теж саме, як міру інтенсивності термоактивованого руху, що відбувається в нанокристалі. Йдеться про великомасштабний (для нанокристала) рух, просторовий масштаб якого за порядком дорівнює розміру  $L$  нанокристала, а часовий — часу релаксації  $\tau'_n$ .

Для визначення вигляду залежності параметра  $W$  від розміру нанокристала вважатимемо, що нанокристал має форму сфери, радіус якої позначатимемо через  $R = \frac{L}{2}$ . Активаційна зона також має форму сфери з тим же центром, що й попередня. Радіус другої сфери позначимо через  $a$  (рис.1.3).

Використовуватимемо сферичні координати  $r, \theta, \phi$ .

Вважатимемо, що ділянка простору, яка відповідає умові

$$a \leq r \leq R, \quad (1.19)$$

заповнена пружним континуумом, який має модуль зсуву  $G$  та об'ємний модуль  $K$ . Нанокристал оточено жорсткою матрицею, яка відділена від нанокристала примежовим шаром. Пружність цього шару характеризуватимемо коефіцієнтом  $\xi$ .

У стані 1 радіус активної зони дорівнює  $a$ . У стані 2 радіус активної зони стає рівним  $a + u_0$ . При цьому точки континуума зазнають зміщення  $u(r)$ , направлено по радіусу. Енергію деформації нанокристалу ототожнюватимемо з енергією  $W$ . Відповідно задача зводиться до знаходження функції  $u(r)$  тобто до розв'язку рівняння пружної рівноваги.

У зв'язку із сферичною симетрією задачі це рівняння має вигляд [63]

$$\nabla \operatorname{div} \bar{u} = 0. \quad (1.20)$$

Розв'язок рівняння (1.17) визначається формулою

$$u = \frac{A}{r^2} + Br, \quad (1.21)$$

в якій  $A$  і  $B$  – константи, що визначаються з граничних умов

$$u(a) = u_0, \quad (1.22)$$

$$\sigma_{rr}(R) = -\xi u(R), \quad (1.23)$$

де  $\sigma_{rr}$  - радіальне напруження.

Отриманий у роботі [37] розв'язок даного рівняння має вигляд

$$W = W_0 \left[ 1 - \left( \frac{a}{R} \right)^3 \right]^{1 + \frac{3K}{4G} \left( \frac{a}{R} \right)^3 \left( \frac{2G + \xi R}{3K + \xi R} \right)^2} \frac{\left( \frac{2G + \xi R}{3K + \xi R} \right)^2}{1 - 2 \left( \frac{a}{R} \right)^3 \frac{2G + \xi R}{3K + \xi R}}, \quad (1.24)$$

де

$$W_0 = 8\pi G u_0^2 a. \quad (1.25)$$

У примежовому шарі кристалічний порядок має бути порушеним. Цю обставину в даній континуальній моделі відображено нерівностями

$$\xi R \ll 2G, \quad (1.26)$$

$$\xi R \ll 3K. \quad (1.27)$$

Розкладаючи  $W$  в степеневий ряд по малим параметрам  $\frac{\xi R}{2G}$ ,  $\frac{\xi R}{3K}$  та обмежуючись членами першої степені, отримуємо

$$W = W_0 \left( 1 + \left( \frac{a}{R} \right)^3 \left[ \frac{5G}{3K} - 1 + \frac{\xi R}{K} \left( 1 - \frac{2G}{3K} \right) \right] \right). \quad (1.28)$$

Коефіцієнт Пуассона  $\mu$  визначається формулою

$$\mu = \frac{1}{2} \frac{3K - 2G}{3K + 2G}. \quad (1.29)$$

Для більшості твердих тіл згаданий коефіцієнт дорівнює приблизно 0,4. Використовуючи це значення як оцінку, отримуємо

$$W = W_0 \left( 1 + \left( \frac{a}{R} \right)^3 \left[ -\frac{13}{18} + \frac{8\xi R}{9K} \right] \right). \quad (1.30)$$

У нульовому наближенні по малому параметру  $\frac{\xi R}{K}$  маємо

$$W = W_0 \left[ 1 - \frac{13}{18} \left( \frac{a}{R} \right)^3 \right]. \quad (1.31)$$

Формула (1.31) підтверджує те, що масштабний ефект відображає вплив поверхні на властивості системи.

Для визначення величини активаційної зони з експериментальних даних можна скористатися наступними кроками:

- апроксимуємо визначенні експериментально залежності інкременту діелектричної проникності  $\Delta\varepsilon$  від температури за допомогою формули (1.18);
- з апроксимації визначаємо величину енергії деформації  $W$  ;
- використовуючи формулу (1.31), апроксимуємо залежність  $W(R^{-3})$ , де  $R$  – радіус пор, та визначаємо величину активаційної зони.

#### 1.4 Механізм утворення активованого стану

Розглядатимемо зону із певною кількістю збуджених внаслідок теплових флуктуацій частинок. Збудження з часом передаватиметься іншим незбудженим частинкам так, що у згаданій зоні встановиться стан локальної рівноваги, який характеризують як активований стан. Для опису такого стану важливими є такі параметри як час життя та енергія частинки в активovanому стані, а також кількість частинок в активovanому стані.

Термоактивований процес можна описати за допомогою послідовності станів системи, які визначаються набором значень вільної енергії:

$$\hat{F}(j) \equiv \{F_1, F_1', F_2, F_2', \dots, F_j, F_j', F_{j+1}, \dots\} \quad (1.32)$$

На значення, які може приймати вільна енергія накладаються обмеження

$$F_j' - F_j \gg k_B T, \quad (1.33)$$

$$F_j' - F_{j+1} \gg k_B T \quad (1.34)$$

Термофлуктуаційним актом називають перехід системи

$$F_j \rightarrow F_j' \rightarrow F_{j+1} \quad (1.35)$$

Для переходу між станами система має подолати енергетичний бар'єр

$$\Delta F_j = F_j' - F_j. \quad (1.36)$$

Подолання цього бар'єру відбувається за рахунок теплових флуктуацій. Стан з  $F_j'$  називають активованим, стан з  $F_j$  - неактивованим,  $\Delta F_j$  - вільна енергія активації.

Даний флуктуаційний процес можна описати за допомогою принципом Больцмана [64]

$$\frac{\tau'}{\tau} = \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right), \quad (1.37)$$

де  $\tau$  та  $\tau'$  середні значення часів життя станів з вільною енергією  $F$  та  $F'$  відповідно.

Враховуючи визначення вільної енергії

$$\Delta F_j = \Delta U_j - T\Delta S_j, \quad (1.38)$$

отримуємо

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta U}{k_B T}\right), \quad (1.39)$$

де

$$\tau_0 = \tau' \exp\left(-\frac{\Delta S}{k_B}\right). \quad (1.40)$$

Продемонструємо спосіб розрахунку оцінки часу перебування в активованому стані  $\tau'$ .

Врахуємо рух частинок в процесі теплових флуктуацій за допомогою виразу залежності координат від часу

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}(t). \quad (1.41)$$

Потенціальна енергія, в свою чергу, має вигляд

$$W = W(\mathbf{X}(t)). \quad (1.42)$$

За визначенням [65,66] потенціальна енергія  $W$  - енергія електронної підсистеми у стаціонарному стані з найнижчою енергією, тобто в основному стані. Відповідно до формули (1.42) даний стан існує в кожний момент часу  $t$ . Отже, маємо умову

$$\Delta t \approx \tau_e, \quad (1.43)$$

де  $\Delta t$  масштаб часової шкали, використаної при записі рівності (1.41),  $\tau_e$  - середній час, за який стан із потенціальною енергією  $W$  встановлюється. При цьому характеристику  $\Delta t$  слід розглядати як нескінченно малу величину

$$\Delta t \rightarrow 0. \quad (1.44)$$

Для опису «стрибаючого» атома в часі використаємо розподіл Пуассона [59]:

$$P_0 = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (1.45)$$

Дана формула описує імовірність  $P_0$  того, що за час  $t$  не відбудеться жодного «стрибка».

Дана формула базується на припущенні, що

$$P_1 = \frac{\Delta t}{\tau}, \quad (1.46)$$

де  $P_1$ - імовірність «стрибка» за час  $\Delta t$ .

Порівняємо рівності (1.37, 1.44, 1.46), базуючись на тому, що (1.37) та (1.46) визначають одну і ту ж ймовірність, та отримаємо, що

$$\tau' \approx \tau_e \quad (1.47)$$

Вираз (1.47) означає, що середній час життя активованого стану приблизно дорівнює середньому часові, за який встановлюється основний стан в електронній підсистемі.

При введенні поняття найменшого періоду коливань частинки  $\theta_{3N}$ , стверджується, що функція (1.41) приймає різні значення на проміжку часу  $t$ , що задовольняє умові

$$t < \theta_{3N}, \quad (1.48)$$

з якої випливає, що

$$\Delta t \ll \theta_{3N}. \quad (1.49)$$

Беручи до уваги вирази (1.43) та (1.49), отримуємо

$$\tau_e \ll \theta_{3N}. \quad (1.50)$$

Позначимо через  $\nu_e$  характерну частоту для електронів. Очевидною є оцінка співвідношення характерної частоти електронів до часу встановлення в електронній системі стаціонарного стану з найнижчою енергією

$$\nu_e^{-1} \ll \tau_e. \quad (1.51)$$

Для найменшого періоду коливань частинки  $\theta_{3N}$  врахуємо, що  $\nu_{3N}$  – верхня межа частотного спектра, згідно з літературними даними [65,66] становить

$$\nu_{3N} \approx 10^{13} \text{с}^{-1}. \quad (1.52)$$

Отже, вважатимемо, що  $\theta_{3N} = \frac{1}{v_{3N}} \approx 10^{13}$  с.

Запозичивши із [65,66] значення  $\nu_e \approx 10^{15} \text{с}^{-1}$  і враховуючи оцінку для найменшого часу коливань частинки  $\theta_{3N}$ , маємо

$$10^{-15} \text{с} \ll \tau' \ll 10^{-13} \text{с}. \quad (1.53)$$

Відповідно отримуємо значення, яке може задовільнити вираз (1.53)

$$\tau' \approx 10^{-14} \text{с}. \quad (1.54)$$

Прийmemo це значення як оцінку середнього часу життя активованого стану.

Розглянемо такі характеристики активованого стану як вільна енергія та ентропія. Оскільки вільна енергія – характеристика рівноважної системи, вважатимемо активований стан локальним рівноважним макроскопічним станом. Локальність, у свою чергу, обумовлюється тим, що час встановлення рівноваги є скінченним, а отже і просторова зона, в якій встановлюється стан, також має скінченні розміри.

Кількість частинок у активаційній зоні запишемо за допомогою виразу

$$Q = \frac{a^3}{L^3}, \quad (1.55)$$

де  $a$  - розмір активаційної зони,  $L$  - середня відстань між частинками в системі.

Вираз для вільної енергії активації має вигляд

$$\Delta F = -k_B T \ln \frac{Z'}{Z}, \quad (1.56)$$

де  $Z'$  та  $Z$  – статистичні суми електронної підсистеми в активованому та неактивованому станах, які, у свою чергу, визначаються за допомогою виразів

$$Z' = \sum_j \exp\left(-\frac{u'_j}{k_B T}\right) \Omega'_j, \quad (1.57)$$

$$Z = \sum_j \exp\left(-\frac{u_j}{k_B T}\right) \Omega_j, \quad (1.58)$$

де  $u'_j$  та  $u_j$ -енергії мікроскопічних станів макроскопічних активованого та неактивованого станів електронної підсистеми,  $\Omega'_j$  та  $\Omega_j$  – кількість мікроскопічних станів з енергіями  $u'_j$  та  $u_j$ .

При розгляді хвильової функції системи знехтуємо перекриттям хвильових функцій окремих частинок, оскільки вважатимемо, що система частинок є розупорядкованою, що у свою чергу означає мінімальне перекриття хвильових функцій.

У випадку формули (1.58) перейдемо до розгляду частинки в цілому. Вважатимемо, що частинка може знаходитись у двох станах – збудженому  $\varepsilon$  (електронна підсистема цих частинок знаходиться в активному стані) і незбудженому  $\varepsilon'$  (електронна підсистема цих частинок знаходиться в неактивному стані). Отримуємо

$$Z = \exp\left(-\frac{Q\varepsilon}{k_B T}\right) \Omega(Q). \quad (1.59)$$

Вираз для збудженої частинки запишемо у вигляді

$$Z' = \exp\left[-\frac{Q\varepsilon + n\Delta\varepsilon'}{k_B T}\right] \Omega'(n), \quad (1.60)$$

де  $n$  – число збуджених в активаційній зоні частинок,  $\Delta\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon$  – енергія збудження частинки.

Підставимо вирази (1.59, 1.60) у формулу (1.56) та отримаємо вираз для вільної енергії

$$\Delta F = n\Delta\varepsilon - k_B T \ln \mathcal{Q}(n), \quad (1.61)$$

$\mathcal{Q}(n)$  - кількість можливих комбінацій розташування збуджених частинок в активаційній зоні:

$$\mathcal{Q}(n) = \frac{Q!}{n!(Q-n)!} \quad (1.62)$$

Враховуючи визначення вільної енергії (1.38) отримуємо

$$\Delta U = n\Delta\varepsilon, \quad (1.63)$$

$$\Delta S = k_B \ln \frac{Q!}{n!(Q-n)!} \quad (1.64)$$

Результат описаної моделі можна застосувати для аналізу експериментальних даних діелектричної релаксаційної спектроскопії, яка є одним із методів досліджень у даній роботі.

При розгляді процесу діелектричної релаксації вважатимемо, що релаксаційні моди характеризуватимуться однаковим часом релаксації. Таким чином, зможемо застосувати наступну формулу для визначення комплексної частини діелектричної проникності

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.65)$$

Із формули бачимо, що значення комплексної діелектричної проникності сягатиме максимуму при умові, що

$$\omega \tau = 1. \quad (1.66)$$

Це означає, що кожен пік на залежності  $\varepsilon''(\omega)$  буде відповідати певному релаксаційному процесу.

Враховуючи формулу (1.39) та (1.66), а також формулу  $\omega = 2\pi f$ , отримаємо наступний вираз, який зможемо застосувати до отриманих у даній роботі експериментальних результатів діелектричної спектроскопії

$$\ln f = -\ln 2\pi\tau_0 - \frac{\Delta u}{k_B T}. \quad (1.67)$$

За допомогою апроксимації залежності (1.67) визначимо величини  $\tau$ ,  $\tau_0$  та  $\Delta U$ . Розрахунок ентропії активації  $\Delta S$  проведемо за допомогою формули (1.40) із врахуванням того, що час життя активованого стану задовольняє наближенню (1.54).

Для визначення кількості частинок в активаційній зоні використовується значення розміру активаційної зони  $a$  [37] (див. також підрозділ 1.3) та формулою (68).

Оперуючи ентропією активації  $\Delta S$  та кількістю частинок в активаційній зоні  $Q$ , за допомогою формули (1.64) визначається кількість збуджених частинок в активаційній зоні.

Підставивши в формулу (1.63) значення  $n$  та  $\Delta U$ , можна отримати енергію  $\Delta \epsilon$  збудження атома.

Отже описаний у даному розділі підхід розгляду термоактивованого стану дає можливість за допомогою експериментальних даних діелектричної спектроскопії розрахувати такі фізичні характеристики як вільна енергія та ентропія активації, а також кількість збуджених атомів в активаційній зоні та енергію збудження атома.

## 1.5 Механізм теплової рухливості аліфатичних ланцюгових молекул

Дані про механізми теплової рухливості дають змогу проаналізувати поведінку системи на молекулярному рівні. Отримані знання дозволяють прогнозувати властивості матеріалів із більшою точністю, оскільки в такому разі відомі причини, а не лише наслідки спостережної поведінки системи.

Дослідження фазових переходів аліфатичних ланцюгів дозволили виявити існування ротаційно-кристалічної фази, яка має місце перед процесом плавлення [67,68]. У ротаційно-кристалічній фазі молекули формують ламелярну структуру з впорядкованістю вздовж великої осі молекули та відсутньою впорядкованістю між площинами аліфатичних транс-ланцюгів. Це дозволяє молекулам здійснювати обертальний рух навколо великої осі молекули.

Для опису теплового руху молекул в ротаційно-кристалічній фазі було застосовано чимало моделей. У роботі [69] автори припускають, що такі молекули обертаються, коли їхні скручені сегменти розповсюджуються вздовж ланцюга. Область скрученого сегменту є сильно локалізованою. Коли стеаринова кислота знаходиться у стані передплавлення, структура ламелярного кристалу на її поверхні порушується завдяки трансляційній рухливості, яка спричинена дефектами (скрученими сегментами) та трансляційною рухомістю. Метод некогерентного непружного розсіяння нейтронів показав, що орієнтованим кристалам олеїнової кислоти характерним є тепловий рух нижче точки плавлення [70]. Такий рух пояснюється як коливальним, так і трансляційним рухом решітки.

Для опису теплової рухливості в ротаційно-кристалічній фазі, активації та проходження процесу так званого ротаційного плавлення в ламелярних кристалах було застосовано поняття топологічного солітону [71]. Відповідно до актуальних досліджень, топологічні солітони мають місце в системах лінійних ланцюгів, яким характерна низька енергія зміни торсійного кута. Показано, що для аліфатичних ланцюгів утворення топологічного солітона відбувається на

метильній групі для олефінів жирних кислот та поверхнево активних речовин [52,72–75].

Для ундеценової кислоти, яка має на кінцях вінільну ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) та кислотну ( $-\text{COOH}$ ) групи, енергія, яка необхідна для зародження солітона на вінільній групі набагато більша, ніж енергія активації у випадку метильної групи на кінці молекули.

Лінійні аліфатичні молекули ундеценової кислоти формують кристали ламелярної структури. Важливу роль у формуванні кристалів ундециленової кислоти відіграють водневі зв'язки між кінцевими групами  $-\text{COOH}$ . Ці зв'язки об'єднують молекули кислоти в димери (рис. 1.3).

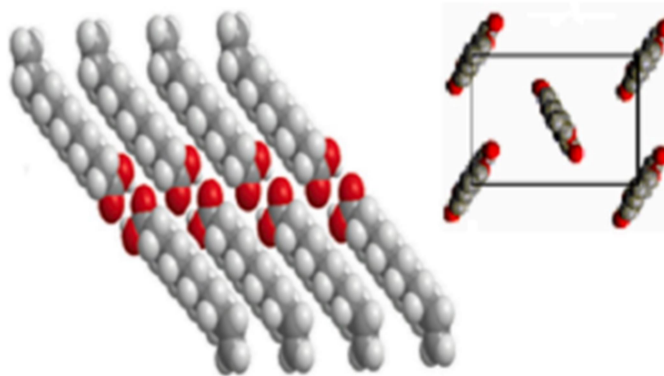


Рис.1.3 Схематичне зображення кристалічної структури ундеценової кислоти (ліворуч) та орторомбичної підкомірки кристалу (праворуч) [35]

У двошаровому кристаліті подовжені ланцюги транс-ізомерів формують димери, при цьому осі молекул розташовані в шарах паралельно одна одній. Обидві зовнішні поверхні двошарових кристалів ундеценової кислоти утворені кінцевими вінільними групами. Вони визначають взаємодію між молекулярними шарами, яка набагато слабша, ніж притягання в межах шару, де наявний водневий зв'язок.

За допомогою дослідження низькотемпературної діелектричної релаксації ундеценової кислоти у роботі [35] було отримано, що в області температур  $-60^\circ\text{C}$  до  $-10^\circ\text{C}$  активується обертально трансляційний рух молекул, який

характеризується енергією активації 101 кДж/моль, що набагато менше енергії, яка необхідна для скручення подвійного зв'язку у вінільній групі (250 кДж/моль [76]). У той же час, розраховане значення енергії активації кислотної групи становить 98 кДж/моль, яке приймає значення близьке до отриманого експериментальним шляхом. Враховуючи також дані, отримані за допомогою ІЧ спектроскопії, автори дійшли висновку, що топологічні солітони зароджуються в ундеценовій кислоті на кислотній групі. При цьому розривається димерне кільце та відбувається рух топологічного солітона вздовж молекули у напрямку вінільної групи. При низьких температурах, та, відповідно низькій енергії, топологічний солітон не може прокрутити подвійний зв'язок вінільної групи, відбивається та повертається назад, димерне кільце відновлюється. При достатній енергії відбувається обертально трансляційний рух – молекула скручується та транслюється на одну ланку вздовж осі молекули.

## 1.6 Вплив теплової рухливості на біодоступність молекул

Широке використання силікагелевих матриць у фармацевтичній галузі обумовлене їхньою нетоксичністю та хорошою біосумісністю. Нанопористі матриці силікагелю використовуються в процесах адсорбції білків, виділення та очищення нуклеїнових кислот, а також у доставці генів та ліків у ролі носіїв [77,78]. У роботі [31] показують, що використання наноматриць силікагелю може покращити регулювання вивільнення ліків та подальші антиракові властивості нанокомпозитів.

До переваг матриць силікагелю порівняно з іншими органічними матрицями можна віднести декілька характеристик: зручність у створенні матриць регульованих розмірів пор, простота хімічної функціоналізації як внутрішньої, так і зовнішньої поверхні та жорстка структура пор. Велика площа поверхні пористого силікагелю дозволяє забезпечити високу навантаженість ліків, в той час як розмір пор та модифікація поверхні може допомогти контролювати їхнє вивільнення. Одним із основних механізмів вивільнення ліків із матриць силікагелю є їхня дифузія через пори силікагелю. На швидкість вивільнення ліків в першу чергу впливатимуть морфологічні характеристики пор (їхня кількість, площа поверхні пор, об'єм, розмір та розподіл), а також хімічна будова поверхні пор. Одним із актуальних напрямків досліджень є також створення наночастинок із тригером, який реагуватиме на зовнішній стимул (температура, рН) для активації процесу вивільнення ліків.

Клінічні дослідження ефективності ібупрофену, поміщеного в пори силікагелю, показали у 1.95 разів збільшену біодоступність лікарського засобу та у 1.5 рази вищу максимальну концентрацію речовини в плазмі. У роботі [1] досліджувався вплив ступеня завантаження (відсотковий вміст) активної речовини (ібупрофену) на структуру речовини у твердому стані та в подальшому на біодоступність препарату. За допомогою рентгенівської дифракції виявлено, що густина молекул ібупрофену безпосередньо впливає на механізм кристалізації даної речовини в порах силікагелю. Крім того на процес

кристалізації також впливали розмір пор та температура наколишнього середовища. Автори вказують, що кристалічна структура ібупрофену утворюється, починаючи із центру пори, та залежно від ступеня завантаження може бути оточена аморфним ібупрофеном у різній його кількості. При найнижчій концентрації ібупрофену в порах розподіл препарату є рівномірним, що у свою чергу приводить до утворення повністю аморфної структури, якій характерна найбільша біодоступність поміж усіх досліджуваних зразків. Дослідження методом диференційної скануючої калориметрії підтвердили існування двох станів ібупрофену – кристалічного та аморфного, а також дозволили дослідити температуру плавлення кристалів ібупрофену та температуру переходу в аморфному стані. Дослідження вивільнення ібупрофену з пористої матриці показали, що швидкість вивільнення та біодоступність (кількість вивільненої речовини) є значно більшою у випадку присутності аморфних включень в наноматриці. Крім того, додаткові дослідження вивільнення ліків нанокompозиту, в якому попередньо було розплавлено нанокристали та охолоджено до кімнатної температури, характеризувалися швидшим вивільненням ліків, ніж у випадку ібупрофену, який не піддавався розплавленню. Таким чином у згаданій роботі виявлено вплив не тільки масштабного ефекту та поверхні силікагелю на процес вивільнення ліків, а також експериментально показано вплив структури включень, яка у даному випадку визначалася безпосередньо за рахунок вмісту ібупрофену в пористій матриці.

Для кращого розуміння впливу силікагелевої матриці на вбудовані в неї речовини важливо вивчити, як її структура та хімічний склад поверхні впливають на фазові переходи та процеси релаксації в вбудованих речовинах. Як уже згадувалося, велика кількість досліджень у цій галузі показує, що вплив кожного з цих факторів на властивості системи «матриця-вміст» є унікальним. І навіть той факт, що проблема фазових переходів речовин у нанопористих матрицях досліджувалася досить широко, дослідження процесів релаксації та теплового руху в таких вбудованих речовинах обмежено [3,11,13,21]. Вивчення

процесів релаксації в системі може допомогти визначити теплову рухливість молекул, обмежених наноматрицею, і оцінити, як матриця може ускладнити деякі види руху [26,35,79] або сприяти іншим [10]. Такий вплив може бути цікавим при передбаченні швидкості контрольованого вивільнення ліків із пористих систем, а також визначенні температурного діапазону для фармакологічної активності ліків.

Варто зазначити, що ненасичені жирні кислоти виявляють потенційну антигрибкову активність, яка може бути використана в фармацевтиці [33]. Крім того, сучасні дослідження проводяться і для вивчення можливості застосування жирних кислот, зокрема і ундеценової кислоти, у лікуванні злоякісних новоутворень, як складової індуктора апоптозу клітин [34,80,81].

Вивчення механізмів теплової рухливості молекул ненасичених жирних кислот може допомогти зрозуміти природу їх антигрибкової активності, а також як опосередкованого індуктора загибелі клітин, у той час як вивчення впливу силікагелевої матриці на рухливість молекул вбудованих ненасичених жирних кислот сприятиме розумінню механізму вивільнення ліків та створення способу «налаштування» нанокомпозиту з наперед заданими властивостями, з можливістю використовувати температуру у ролі тригера, що запускає процес вивільнення ліків із носія.

## РОЗДІЛ II.

### МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕПЛОВОГО РУХУ АЛІФАТИЧНИХ СПОЛУК В УМОВАХ ОБМЕЖЕНОГО ПРОСТОРУ

#### 2.1 Вибір зразків та методів дослідження.

Досліджувана в роботі система – ундеценова кислота, яка знаходиться в умовах обмеженого простору, – є наповнювачем нанопористих матриць силікагелю з різними модифікаціями поверхні та розмірами пор.

Ундеценова кислота є представником жирних ненасичених кислот. Дослідження таких систем є важливим з точки зору впливу обмеженого простору на фізико-хімічні властивості та представляє новизну, у зв'язку із відсутністю досліджень релаксаційних процесів та фазових переходів ундеценової кислоти за згаданих умов. У свою чергу, це дозволяє аналізувати лікувальні властивості таких речовин [33,34] на молекулярному рівні, зокрема тепловий рух молекул в умовах обмеженого простору, а також вивчати поведінку аліфатичних ланцюгів в загальному та за допомогою отриманих результатів створювати нові наноккомпозити із наперед заданими фізико-хімічними властивостями.

Силікагель — висушений гель кремнієвої кислоти. Це зерниста, склоподібна, пориста форма діоксиду кремнію, добута синтетичним шляхом із силікату натрію. Силікагелі характеризуються досить широким діапазоном ефективних діаметрів пор 20–500 °А, та питомою площею поверхні 100–1000 м<sup>2</sup>/г. Силікагель — це майже чистий діоксид кремнію  $SiO_2$ , однак його технічні сорти містять домішки.

Дослідження проводилися для трьох нанопористих матриць силікагелю різних розмірів: КСК 2.5, КСС 4 та Silica Gel 60 (фракції 0.063 - 0.2 мм, УСТ, США).

Поверхні пористих систем модифікувалася двома хімічними сполуками: неполярним триметилхлорсіланом (TMS,  $(CH_3)_3SiCl$ ) та

октадецилтрихлорсиланом (ODS,  $C_{18}H_{37}-SiCl_3$ ). Також дослідження проводилися у випадку не модифікованої поверхні, тобто поверхні із полярними ( $\equiv Si-OH$ ) групами та силоксановими ( $Si-O-Si$ ) групами.

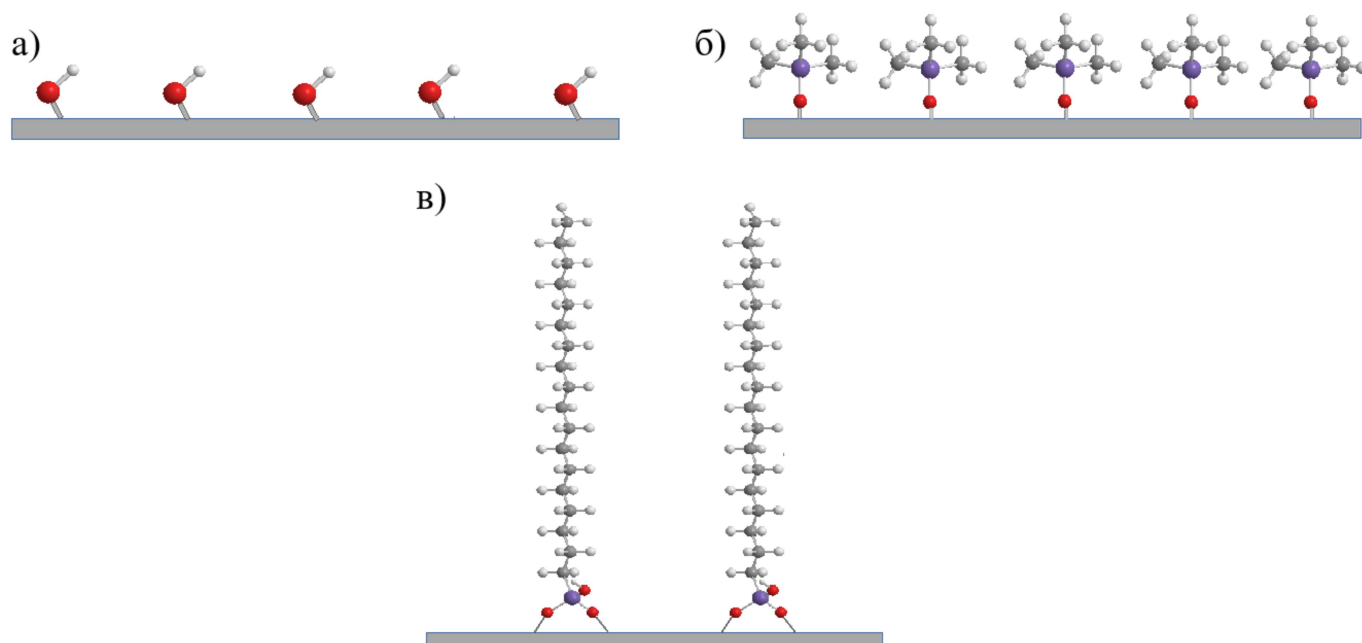


Рис. 2.1: Матриці  $SiO_2 - OH$  (а),  $SiO_2 - TMS$  (триметилсульфат, б) та  $SiO_2 - C_{18}H_{37}$  (в)

Вибір модифікаторів поверхні базується на фізико-хімічних властивостях вище наведених речовин.  $-OH$  групи, розташовані в поверхневому шарі нативного силікагелю, створюють гідрофільну поверхню. За допомогою  $-TMS$  (триметилсульфат) груп було реалізовано гідрофобну поверхню.  $-C_{18}H_{37}$  молекули були використані як модифікатори, що здатні вбудовуватися в структуру нанокристалу.

Приготування зразків відбувалося за наступною схемою.

Перед використанням нанопористих матриць КСК 2.5, КСС 4 силікагелі були подрібнені у фарфоровій ступці та просіяні за допомогою сит різних розмірів для отримання фракцій 0,1–0,35 мм. Видалення домішок іонів металів відбувалося за допомогою кип'ятіння зі зворотнім холодильником у 70% нітратній кислоті протягом 4-х годин.

Для видалення пилоподібних частинок з подрібнених та охолоджених матриць КСК 2.5, КСС 4, а також Silica Gel 60, методом декантації зразки промивали деіонізованою водою. Видалення залишків кислоти зі зразків КСК 2.5, КСС 4 проводилося за допомогою промивання зразків на скляному фільтрі. Під час останнього етапу обробки усі зразки висушували на повітрі протягом 12 годин при температурі 110 °С.

Для модифікування пористих матриць, зразки нагрівали протягом 4-х годин до 200 °С, охолоджували та суспендували в о-ксилолі. У випадку модифікації поверхні пор триметилхлорсиланом( $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ), модифікатор додавали до вище зазначеної суміші та нагрівали протягом 15 годин до температури 110 °С. При модифікації поверхні октадецилтрихлорсиланом ( $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-SiCl}_3$ ) нагрівання відбувалося протягом 15 годин до 135 °С. Одержані зразки промивалися в о-ксилолі та етанолі, і згодом висушувалися на повітрі при 110 °С.

Морфологічні характеристики не заповнених пор силікагелю, які визначалися за допомогою методу адсорбції та десорбції азоту ("Kelvin-1042", Costech Microanalytical) наведені в таблиці 1. Тут  $V$  – питомий об'єм пор,  $F$  – питома площа поверхні пор, розрахована за допомогою моделі BET,  $F/V$  – ефективний обернений радіус пор,  $D_{\text{BET}}$  – діаметр пор, розрахований за моделлю BET [82,83].

Таблиця 2.1

## Морфологічні параметри пористих силікагелів

| Силікагель                                    | V,<br>см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> | F, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup> | D <sub>ВЕТ</sub> ,<br>нм | F/V, нм <sup>-1</sup> |
|---|--|------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| KSK 2.5-OH                                    | 0.926                                  | 328                                | 11.92                    | 0.354                 |
| Silica Gel 60-OH                              | 0.755                                  | 426                                | 7.10                     | 0.563                 |
| KSS 4-OH                                      | 0.26                                   | 230                                | 5.09                     | 0.879                 |
| KSK 2.5-TMS                                   | 0.914                                  | 307                                | 11.92                    | 0.34                  |
| Silica Gel 60-TMS                             | 0.610                                  | 368                                | 6.62                     | 0.60                  |
| KSS 4-TMS                                     | 0.480                                  | 414                                | 4.64                     | 0.86                  |
| KSK 2.5- C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>      | 0.487                                  | 186                                | 10.58                    | 0.381                 |
| Silica Gel 60-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> | 0.336                                  | 217                                | 6.18                     | 0.647                 |
| KSS 4-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>         | 0.252                                  | 223                                | 4.51                     | 0.88                  |

Заповнення нанопористих матриць ундеценовою кислотою відбувалося за такою схемою. Ундеценова кислота розчинялася у гексані. Отриманий розчин змішували з силікагелем протягом 5 хв та обробляли в ультразвуковій ванні для видалення повітря (Elmasonic P30H, режим – «Degas»). Після цього зразки залишали на відкритому повітрі до тих пір, поки не випарується основна частина гексану, потім висушували на повітрі при 90°C для отримання сипучих порошків, заповнених нелеткою ундеценовою кислотою.

Дослідження теплофізичних властивостей отриманих зразків виконувалися за допомогою диференційної скануючої калориметрії, методів ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, термогравіметрії а також діелектричної спектроскопії.

Цільове призначення та опис кожного з методів висвітлено нижче.

## 2.2 Термогравиметрія

Динамічна термогравиметрія є ключовим методом для аналізу складу матеріалу завдяки своїй здатності одночасно вимірювати температуру зразка, його масу, швидкість зміни маси та ентальпії.

Термогравиметрія (ТГ) дозволяє спостерігати за змінами маси зразка при підвищенні температури. Ця методика надає відомості про термічну стабільність зразка, його первинний склад, а також про склад зразка у будь який інший момент часу. Ефективність цього методу найкраще проявляється, коли в зразку для різних речовин випаровування або хімічні реакції відбуваються за різних умов, та не накладаються один на одного на графіку залежності.

Використання похідної в термогравиметрії дозволяє визначити кількісну характеристику – абсолютну зміну маси зразка. За допомогою цієї методики відбувається реєстрація похідної зміни маси в часі, яка у свою чергу являється функцією від температури. При переході до похідної залежності зміни маси від температури, східчастий графік перетворюється у залежність із піками. При чому площа під наявними піками кількісно становить абсолютну зміну маси зразку.

Термогравітричні дослідження зразків виконувалися на приладі PerkinElmer TGA 4000. За допомогою цього методу було визначено вміст ундеценової кислоти в порах та функціональних груп на поверхні пор.

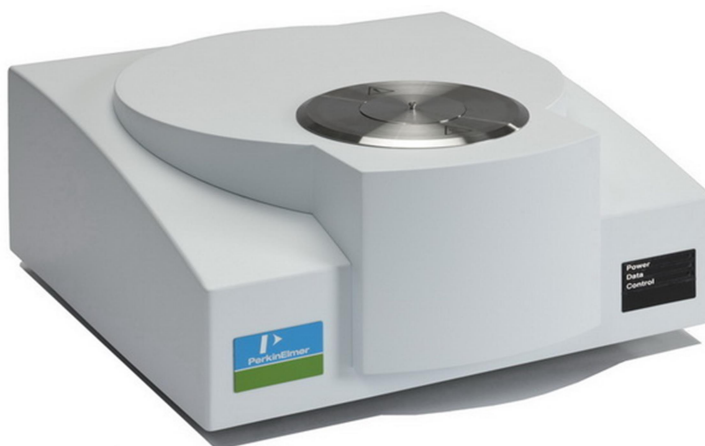


Рис.2.2 Прилад PerkinElmer TGA 4000

Точність визначення гравіметричного аналізу становить  $\pm 0,01\%$ .  
Нагрівання зразків відбувалося в діапазоні від 293 до 1073 К зі швидкістю нагріву 10 К/хв.

### 2.3 Диференційна скануюча калориметрія

Для дослідження фазових переходів зразків використовувався метод диференційної скануючої калориметрії. ДСК — метод для визначення кількості теплоти, яку поглинає або виділяє речовина під дією певних температур, при яких відбуваються фазові переходи першого роду (зміни структури кристалічної ґратки речовини, плавлення, тощо). Даний метод базується на рівнянні Фур'є для теплопровідності:

$$q = -\lambda \nabla T$$

де  $\lambda$  — коефіцієнт теплопровідності стінки;  $\nabla T$  — градієнт температури;  $q$  — густина потоку тепла. Всі ДСК (рис. 2.7) мають дві вимірювальні комірки: одна призначена для досліджуваного зразка (sample, S), в іншу — комірку порівняння (reference, R), поміщають або порожній тигель, або тигель із зразком порівняння — еталоном (інертною в заданому діапазоні умов речовиною, з теплофізичних властивостями близьким до зразка). Комірки конструюють максимально симетрично (однакові тиглі, однакові сенсори, однакову відстань від нагрівача (furnace, F) до сенсора і т.д.). Експериментально вимірюється часова залежність різниці температур між коміркою зі зразком і коміркою з еталоном.

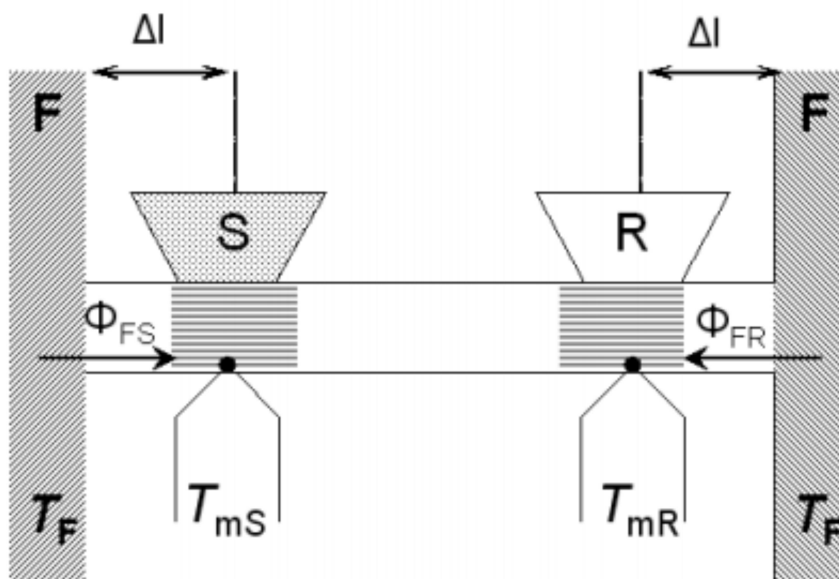


Рис. 2.3 Структурна схема ДСК [23]

Теплота фазового переходу визначається через тепловий потік – похідну кількості теплоти по часу. Теплові потоки вимірюються за допомогою термопар за різницею температур в двох точках вимірювальної системи одночасно, відповідно до рівняння Фур'є. Залежність теплового потоку від температури – первинні експериментальні дані отримані за допомогою диференційного скануючого калориметра.

Експериментальні вимірювання об'ємної ундеценової кислоти виконувалися на приладі DSC Q200 (TA Instruments, США, див. рис. 2.8) в діапазон температур  $[-150 \div 100]^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю нагріву  $2^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  та  $5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ . Дослідження нанокompозитів відбувалося на приладі DSC 404 F1 Pegasus в діапазоні температур  $[-100 \div 50]^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю нагріву  $2^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ .

## 2.4 ІЧ-спектроскопія

Експериментальне дослідження ІЧ спектрів зразків проводився в інтервалі довжин хвиль від  $624 \text{ cm}^{-1}$  to  $4000 \text{ cm}^{-1}$  та діапазоні температур від  $-160 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  за допомогою ІЧ спектрометра Nicolet Nexus 470.

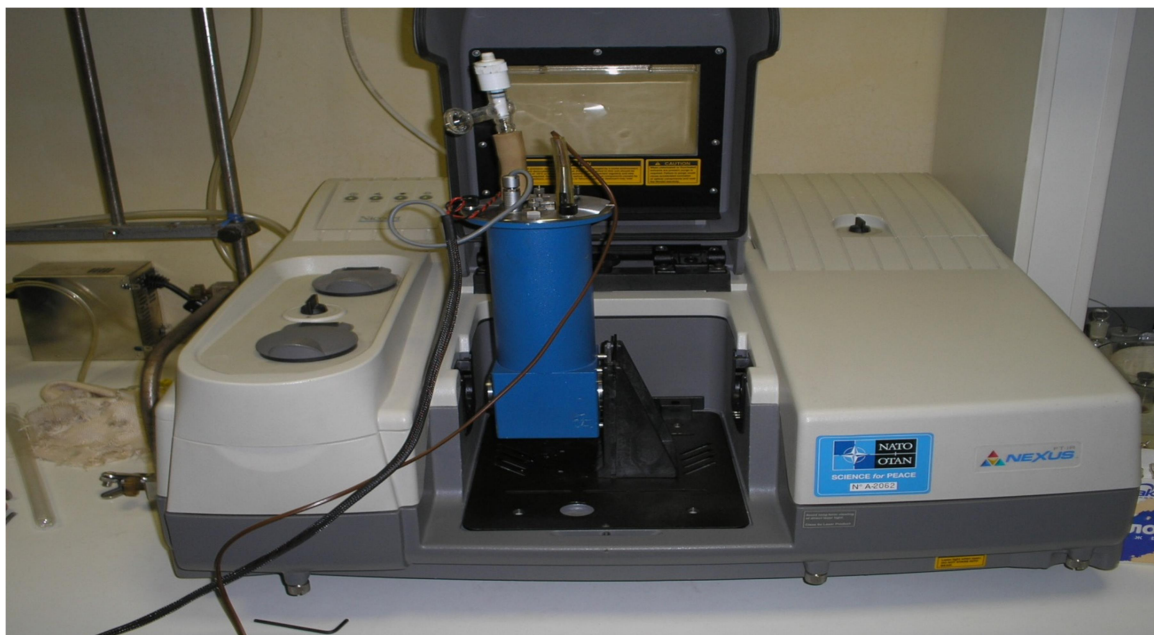


Рис. 2.4 ІЧ Фур'є спектрометр Nicolet-Nexus.

Зразки формувались наступним чином: нанокompозити безпосередньо змішували з KBr у експериментально встановленій пропорції, після чого формували таблетки за допомогою прес-форми.

Підготовлені зразки розміщувалися у вакуумному кріостаті, охолодження якого відбувалося за допомогою рідкого азоту. Підвищення температури відбувалося за допомогою блоку термостабілізації. Похибка визначення температури становила  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Експериментально отримані дані поглинання від хвильового числа опрацьовувалися за допомогою програмного забезпечення Peakfit та мови програмування Python.

## 2.5 Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз об'ємної ундецевої кислоти проводився за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М.

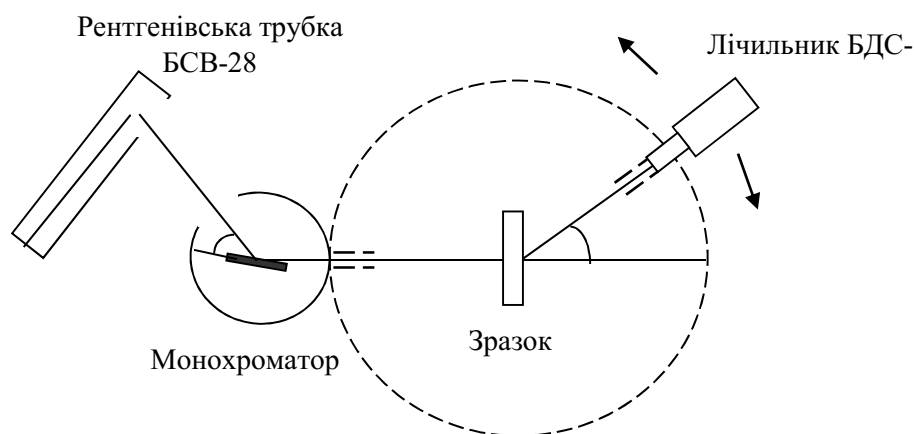


Рис. 2.5 Блок-схема дифрактометра ДРОН-3М

Для цього було використано рентгенівську трубку БСВ-28 з мідним анодом ( $\lambda=1,54178\text{\AA}$ ), за допомогою монокристала LiF випромінювання монохроматизувалося. Трубка працювала в режимі:  $U=30\text{ kV}$ ,  $I=35\text{ mA}$ , час витримки в точці 10 секунд. Інтенсивність дифракційного випромінювання реєструвалася за допомогою сцинтиляційного лічильника БДС-6. Запис відбувався в дискретному режимі. Діапазон кутів  $2\theta$  становив  $2\div 35^\circ$  із кроком сканування  $0.1^\circ$ .

Експеримент було проведено з використанням геометрії Лауе (на проходження). Під час дослідження зразок залишався не рухомим в площині гоніометра, при цьому, першочергово його було встановлено перпендикулярно до первинного променя.

Рентгеноструктурний аналіз досліджуваних нанокompatитів проводився за допомогою дифрактометра Bruker D8 Advance ECO, при  $U = 40\text{ kV}$  та  $I=25\text{ mA}$  з використанням геометрії Бреґга–Брентано з нікель-фільтрованим  $\text{CuK}\alpha$  випромінюванням та детектором LynxEye-XE. Сканування проводились у діапазоні  $2\theta$  від  $5$  до  $30^\circ$  зі швидкістю  $0.02^\circ$  за секунду.

## 2.6 Діелектрична спектроскопія

Експериментальне дослідження комплексної діелектричної проникності в діапазоні частот  $f \leq 10^6$  Hz проводилося за допомогою вимірювальних конденсаторних комірок з плоскопаралельними або коаксіальними циліндричними електродами.

Експеримент полягає у вимірюванні комплексного опору  $Z^*$  або провідності  $G^*$  комірки. Вибір величини залежить від температури та діапазону частот.

Розрахунок дійсної та комплексної частин діелектричної проникності з отриманих фізичних величин  $Z^*$  або  $G^*$  базується на геометричних параметрах зразка та електродів комірки. Дані характеристики визначаються прямими вимірюваннями або ж під час калібрування комірки. Проте при дослідженні у широкому інтервалі температур, можливими є як зміни розмірів комірки так і безпосередньо зразка. Крім того на зразок може впливати навколишнє середовище, змінюючи його хімічну структуру (випаровування розчинника, окислення і забруднення при контакті з матеріалом комірки). Для дослідження діелектричної проникності з врахуванням вище наведених факторів у даній використовується метод запропонований у [84]. Даний підхід полягає в герметизації досліджуваної речовини в полімерну капсулу, дослідження якої відбувається в системі для досліджень твердих речовин [85]. Дана система складається з чотирьох електродів, що дозволяє контролювати товщину зразка в процесі вимірювання (рис. 2.15). В процесі роботи даного пристрою відбувається вимірювання ємностей  $C_{12}^*$ ,  $C_{14}^*$  та тангенса кута діелектричних втрат  $tg\delta_{12}^*$ . Для дослідження порошкових зразків додатково була розроблена циліндрична металева комірка, в середину якої було поміщено зразок. Експериментально вимірювалися ємність та тангенс діелектричних втрат системи «комірка-зразок». На рис 2.15 зображена схематична структура такої комірки.

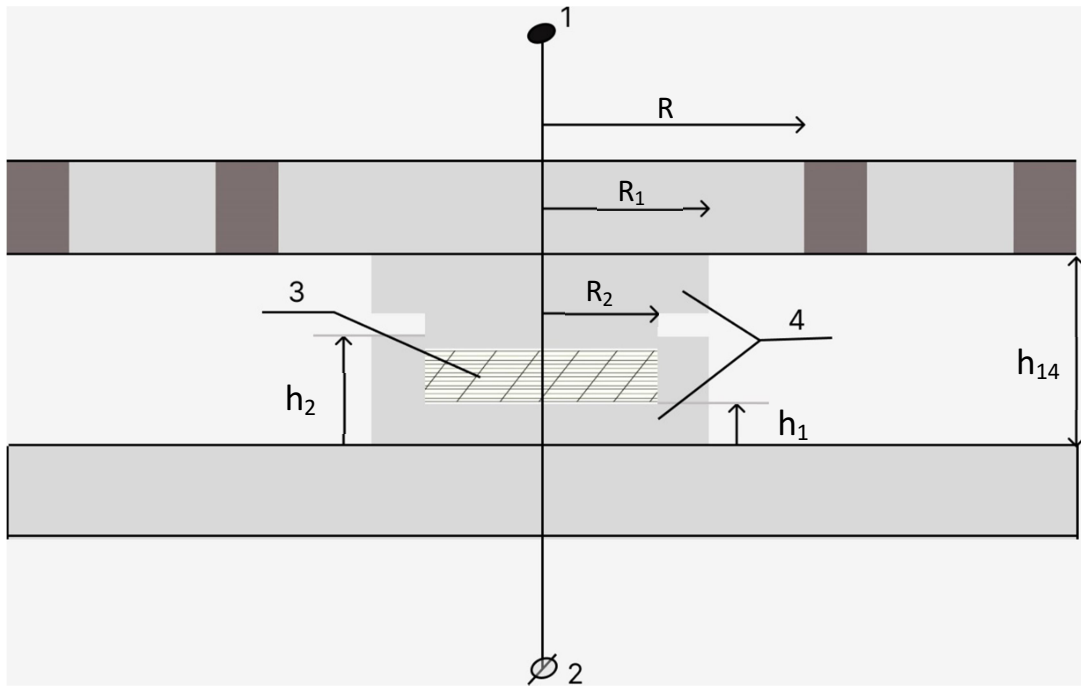


Рис.2.6 Схема комірки приладу для дослідження порошкових систем: 1 - високопотенційний електрод, 2 – низькопотенційний електроди, 3 – зразок, 4 – комірка для порошкоподібного зразка.

Дослідження  $\varepsilon^*(T, f)$  за допомогою даного приладу можна проводити в діапазоні температур  $T = (80 \div 320)K$  і частот  $f = (10^2 \div 10^5)Hz$ . Температура електродів і зразка визначається за допомогою диференціальних термопар.

Вимірювання проводилися для усіх зразків у діапазоні температур від  $-190\text{ }^\circ\text{C}$  до  $50\text{ }^\circ\text{C}$  на частотах  $f = 5, 10, 20$  і  $50$  кГц. Для розрахунку дійсної та уявних частин діелектричної проникності використовувалися формули, наведені нижче [84].

Із експериментально отриманої ємності  $C_{12}^*$  та геометричних характеристик вимірювальної комірки (див рис. 2.6) розраховується дійсна частина діелектричної проникності зразка:

$$\varepsilon_3 = \frac{h_{14} - h_1 - h_2}{\varepsilon_0 \pi R_2^2} \left( C_{12}^* - \frac{\varepsilon_0 \pi (R^2 - R_1^2)}{h_{14}} - \frac{\varepsilon_0 \pi (R^2 - R_2^2)}{h_{14} - h_1 - h_2} \right) \quad (2.1)$$

Для визначення тангенса діелектричних втрат зразка  $tg\delta_3$  скористаємося виразом для знаходження ємності зразка

$$C_3 = \frac{\varepsilon_3 \varepsilon_0 \pi R_2^2}{h_{14} - h_1 - h_2} \quad (2.2)$$

та співвідношенням

$$tg\delta_3 = \frac{C_{12}^*}{C_3} tg\delta_{12}^*, \quad (2.3)$$

де  $tg\delta_{12}^*$  - значення тангенса діелектричних втрат системи визначене експериментально.

Уявну частину комплексної діелектричної проникності можна розрахувати за допомогою формули

$$tg\delta_3 = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.4)$$

## РОЗДІЛ III

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕПЛОВОГО РУХУ  
В УНДЕЦЕНОВІЙ КИСЛОТІ В УМОВАХ ОБМЕЖЕНОГО ПРОСТОРУ

## 3.1 Термогравіметрія. Визначення вмісту ундеценової кислоти в нанопористих матрицях силікагелю

Для визначення вмісту наповнювача ( $C_{11}H_{20}O_2$ ) та поверхневих груп у нанокompозитах було використано метод термогравіметрії [36]. Дані щодо залежності відносної втрати маси зразків від температури наведені на рисунках (3.1, 3.2, 3.2)

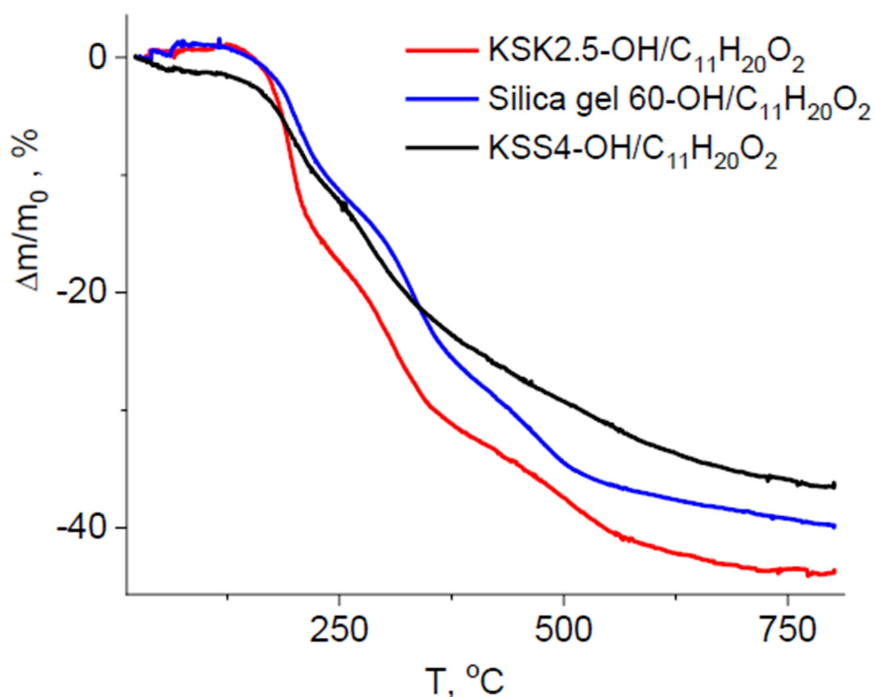


Рис. 3.1 Температурна залежність відносної втрати маси в нанокompозитах  $SiO_2$ -OH/ $C_{11}H_{20}O_2$ .

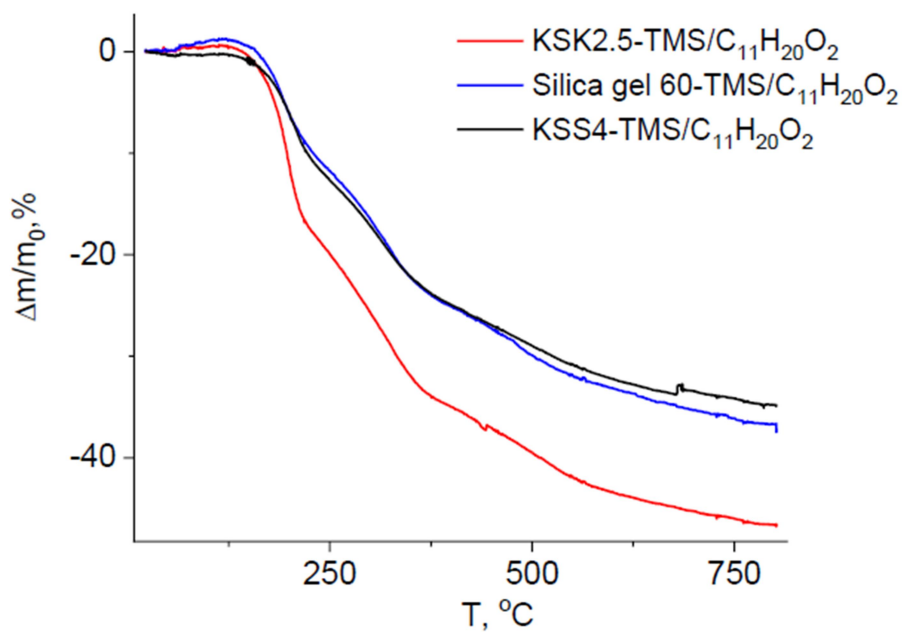


Рис. 3.2 Температурна залежність відносної втрати маси в нанокompозитах  $\text{SiO}_2$ - TMS/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

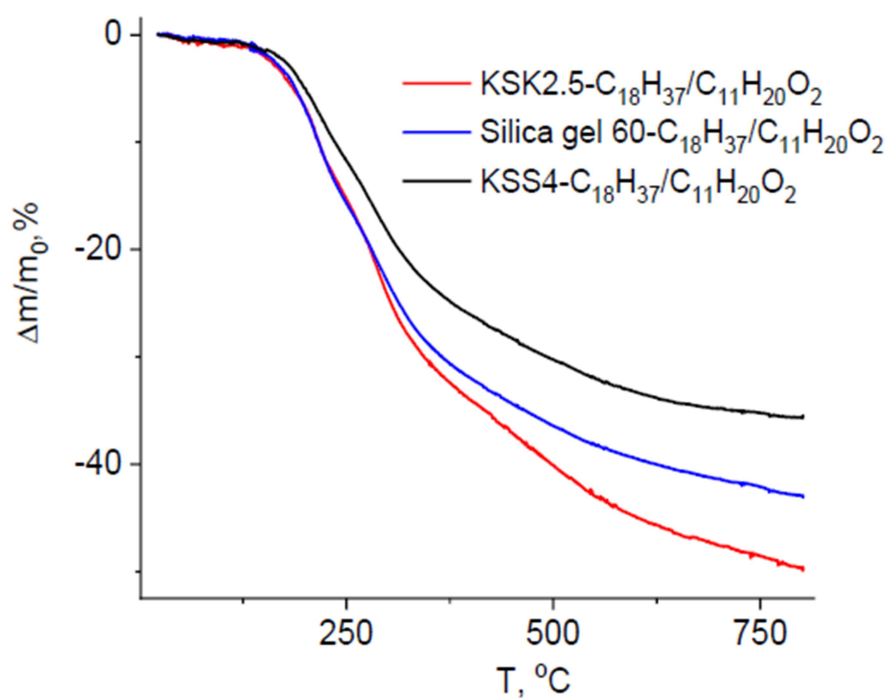


Рис. 3.3 Температурна залежність відносної втрати маси в нанокompозитах  $\text{SiO}_2$ -  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ / $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

Аналіз даних залежностей був реалізований, базуючись на підході описаному в [86].

Розраховані значення масової частки поверхневих груп (-OH, -TMS і -C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)  $\Delta m(-R)/m_0$  та ундеценової кислоти  $\Delta m(C_{11}H_{20}O_2)/m_0$  наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Масова частка ундеценової кислоти та функціональних груп в досліджуваних зразках

| Композит  | $\Delta m(C_{11}H_{20}O_2)/m_0$ , % | $\Delta m(-R)/m_0$ , % |
|---|-------------------------------------|------------------------|
| KSK 2.5-OH/C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                     | 38.7                                | 5                      |
| Silica Gel 60-OH/C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                               | 35.1                                | 3.4                    |
| KSS 4-OH/C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                       | 31.9                                | 4.3                    |
| KSK 2.5-TMS/C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                    | 43.3                                | 3.3                    |
| Silica Gel 60-TMS/C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                              | 34.9                                | 2.3                    |
| KSS 4-TMS/C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                      | 31.7                                | 3.2                    |
| KSK 2.5-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> /C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>       | 31.6                                | 18.2                   |
| Silica Gel 60-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> /C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 27.3                                | 15.6                   |
| KSS 4-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> /C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>         | 14.9                                | 20.4                   |

Точність вимірювань становить  $\pm 0.01\%$  від маси зразка. Згідно даними наведеним у таблиць масова частка ундеценової кислоти в порах із модифікованими поверхнями варіює в залежності від розміру пор та «пришитого» модифікатора.

### 3.2 Структура ундеценової кислоти в порах силікагелю з різною хімічною будовою поверхні пор

Дослідження структури нанокристалів ундеценової кислоти у порах силікагелю з різною модифікацією поверхні проводилися за допомогою рентгеноструктурного аналізу [36].

Даний метод був використаний у роботі для порівняння кристалічної структури ундеценової кислоти в об'ємі та в умовах обмеженого простору.

Як було показано раніше [22] структура ундеценової кислоти, поміщеної в пористий кремній, відрізняється від структури ундеценової кислоти в об'ємі при однакових умовах, а саме: у випадку нанокристалів ундеценової кислоти, поміщених у пористий кремній із порами циліндричної форми, відбуваються зміни положення (110) кристалічної площини у бік менших кутів, у той час як значення положення максимуму для кристалічної площини (200) зростає. Це у свою чергу означає, що змінюється розмір підкомірки нанокристалу порівняно із ундеценовою кислотою в об'ємі.

Дослідження кожного із нанокомпозитів відбувалося при температурі 50°C у діапазоні кутів 5-30° з кроком 0.02° за 1 с.

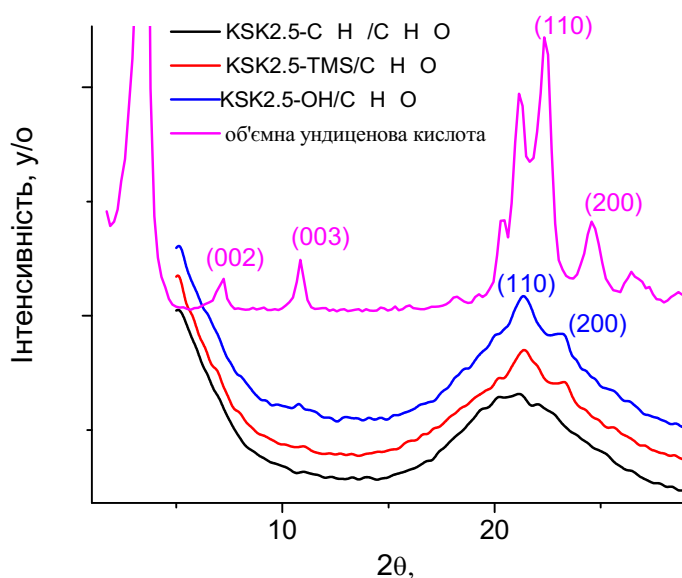


Рис.3.4 Діаграма порошкової рентгенівської дифракції при -50 °C для нанокомпозиту KSK 2.5–R/ C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>

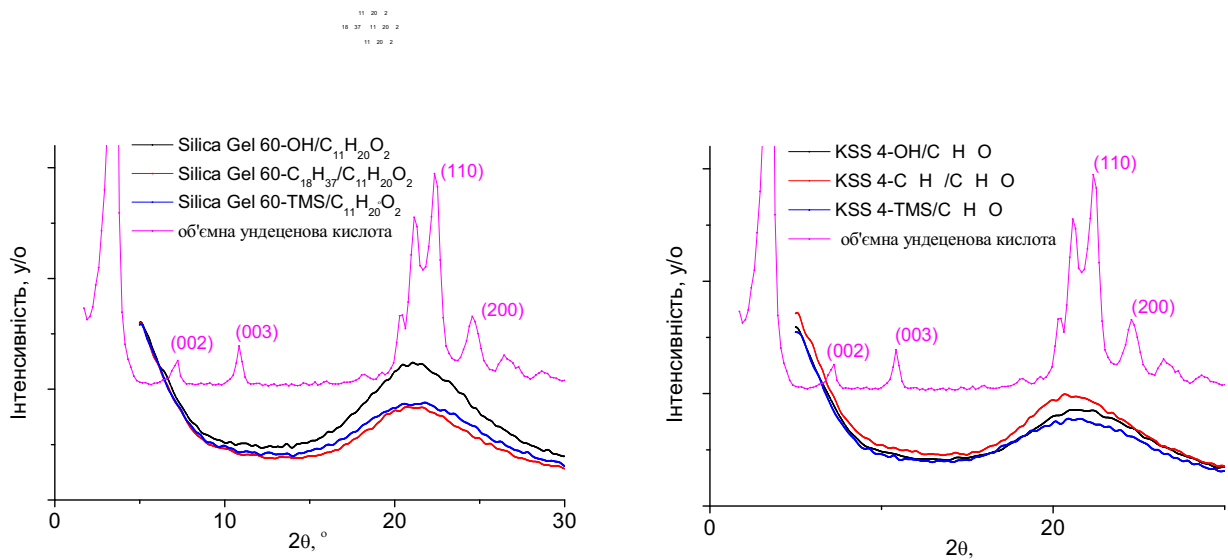


Рис.3.5 Діаграма порошкової рентгенівської дифракції при  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  для нанокompatивів Silica Gel 60–R/  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  та KSS 4–R/  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$

Із експериментальної залежності на рис. 3.4 бачимо, що порівняно із об'ємною ундецевою кислотою відсутні піки, які відповідають великому періоду кристалу, тобто кристалічні площини (001), (002), та (003). На нашу думку, це обумовлено відсутністю впорядкованості вздовж великої вісі молекули, що в свою чергу зумовлене нерівностями поверхні силікагелю [27]. Також у випадку наноструктурованої ундецевої кислоти спостерігається зсув кристалічних площин (110) та (200) у бік менших кутів. Отже, нанокристали ундецевої кислоти мають орторомбічну підкомірку, як і об'ємна ундецева кислота, та перебувають за даних умов в орторомбічній ротаційній фазі. З цього слідує, що підкомірка нанокристалу залишається орторомбічною, проте спостерігається зсув вздовж великої осі молекули – відсутній великий період кристалу.

### 3.3 Фазові переходи в кристалах ундеценової кислоти в оточенні силікагелю

Для визначення температурної залежності потоку теплоти об'ємної ундеценової кислоти та ундеценової кислоти, поміщеної в пористий силікагель, було використано метод диференційної скануючої калориметрії (рис. 3.7-3.10) [14,36].

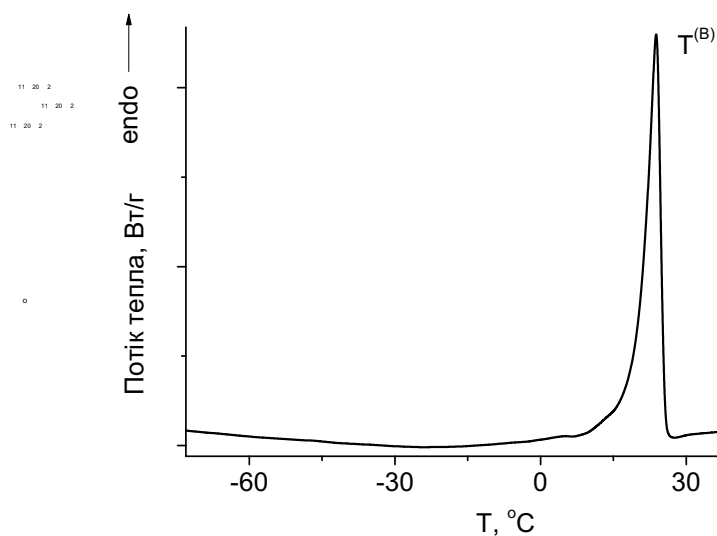


Рис. 3.7 Температурна залежність потоку тепла об'ємної ундеценової кислоти.

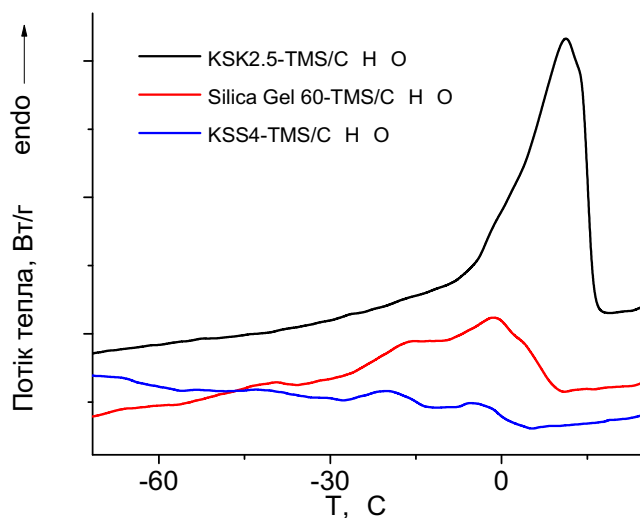


Рис. 3.8 Температурна залежність потоку тепла для ундеценової кислоти в матриці  $\text{SiO}_2\text{-TMS/ C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

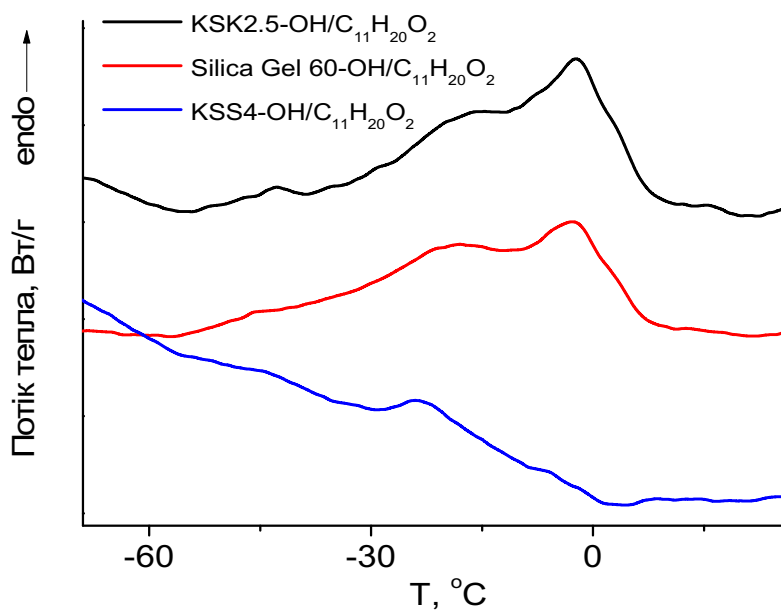


Рис. 3.9 Температурна залежність потоку тепла для ундеценової кислоти в матриці  $SiO_2-OH/ C_{11}H_{20}O_2$

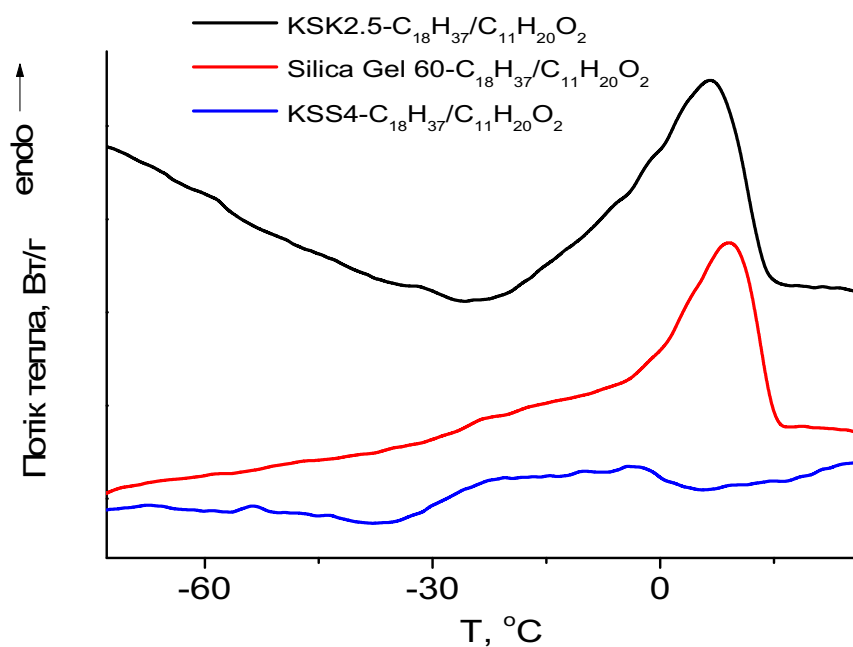


Рис. 3.9 Температурна залежність потоку тепла для ундеценової кислоти в матриці  $SiO_2-C_{18}H_{37}/ C_{11}H_{20}O_2$ .

На рис. 3.7 точка  $T^{(B)}$  відповідає температурі плавлення об'ємної ундеценової кислоти. Аналогічні піки спостерігаються також на температурних залежностях потоку тепла для нанокомпозитів  $\text{SiO}_2\text{-R/ C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Проте, вершина піку має зсув по осі температур. Зокрема, для усіх композитів у межах одного модифікатора зі зменшенням розміру пор зменшується і температура плавлення зразка.

Визначені значення температури плавлення та питомої теплоти плавлення для об'ємного зразка та нанокомпозитів наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Температура плавлення  $T^{(C)}$  та питома теплота плавлення  $\lambda$  ундеценової кислоти в об'ємі та ундеценової кислоти в порах силікагелю ( $\Delta T = \pm 0.1 \text{ K}$ ,

$$\Delta \lambda = \pm 3 \text{ кДж/кг}).$$

| Композит   | F/V, нм <sup>-1</sup> | T, K  | $\lambda$ , кДж·кг <sup>-1</sup> |
|--|-----------------------|-------|----------------------------------|
| Об'ємна $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$                                       | 0                     | 297.1 | 139.6                            |
| KSK 2.5-OH/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$                                   | 0.354                 | 270.9 | 27.9                             |
| Silica Gel 60-OH/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$                             | 0.563                 | 269.4 | 26.4                             |
| KSS 4-OH/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$                                     | 0.879                 | 266.7 | 9.7                              |
| KSK 2.5-TMS/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$                                  | 0.335                 | 284.2 | 81.5                             |
| SilicaGel60-TMS/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$                              | 0.603                 | 271.6 | 49.6                             |
| KSS 4-TMS/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$                                    | 0.861                 | 268.0 | 7.9                              |
| KSK 2.5- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ / $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$       | 0.381                 | 287.7 | 140.4                            |
| Silica Gel 60- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ / $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ | 0.647                 | 277.3 | 64.9                             |
| KSS 4- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ / $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$         | 0.880                 | 270.7 | 25.6                             |

Графіки залежності температури та теплоти плавлення від оберненого радіусу  $F/V$  приведено на рис. 3.10, 3.11.

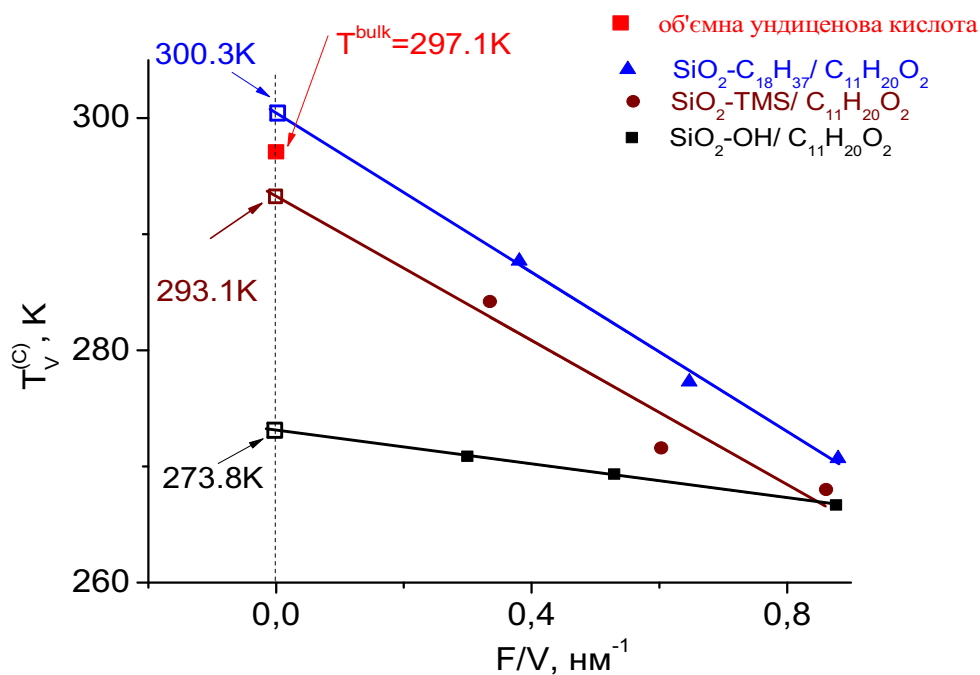


Рис. 3.10 Залежність температури плавлення  $T_V^{(C)}$  нанокompозитів  $\text{SiO}_2\text{-R/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  від ефективного оберненого радіусу пор  $F/V$ .

Із рис.3.10 бачимо, що температура переходу «кристал – рідина» має залежність від типу модифікатора поверхні. Найменшою є температура плавлення для зразків із -ОН групами на поверхні силікагелю, що можна пояснити за допомогою сильної взаємодії між полярною ундеценовою кислотою та полярними -ОН групами. Сильна взаємодія, у свою чергу, призводить до значних напруг у кристалах ундеценової кислоти і, як наслідок, зниження температури плавлення. У свою чергу, полярні -TMS групи збільшують температуру плавлення за рахунок слабкої взаємодії із полярною молекулою наповнювача, що має незначний вплив на процес плавлення. У випадку модифікатора -C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> маємо подальше збільшення температури плавлення порівняно із іншими модифікаторами. Даний факт пояснюється тим, що аліфатичні ланцюги на поверхні силікагелю вбудовуються кристалічну структуру ундеценової кислоти, і таким чином «пришивають» наповнювач до поверхні силікагелю.

Відповідно до [9,73] залежність температури плавлення від ефективного оберненого розміру пор для  $\text{SiO}_2\text{-R}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  можна апроксимувати прямою. Екстраполяція цієї прямої дає значення її перетину з віссю  $y$  (тобто температури плавлення ундеценової кислоти у нескінченно великих порах). Для композиту  $\text{SiO-OH}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  з полярною поверхнею значення становить 273,8 К, що на 23,3 К нижче температури плавлення об'ємних кристалів ундеценової кислоти ( $T^{(B)} = 297,1$  К). Композит  $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  має значення температури на перетині з віссю  $y$  на 4 К менше, ніж температура плавлення об'ємної ундеценової кислоти. Розрахований вище зазначений параметр для композиту  $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  навпаки знаходиться вище від температури плавлення об'ємної ундеценової кислоти на 3,2 К. Оскільки відхилення від  $T^{(B)}$  спостерігається для всіх трьох зразків, дане явище може бути спричинено напруженостями у нанокристалах, які виникають при взаємодії наповнювача зі стінками пор.

Розглянемо також залежності теплоти плавлення від ефективного оберненого радіуса пор для досліджуваних зразків (рис. 3.11). При розрахунку теплоти плавлення за густину ундеценової кислоти візьмемо значення  $\rho_1^{(B)} = 1002.4$  кг/м<sup>3</sup>, що відповідає густині ундеценової кислоти при  $T = 24$  °С.

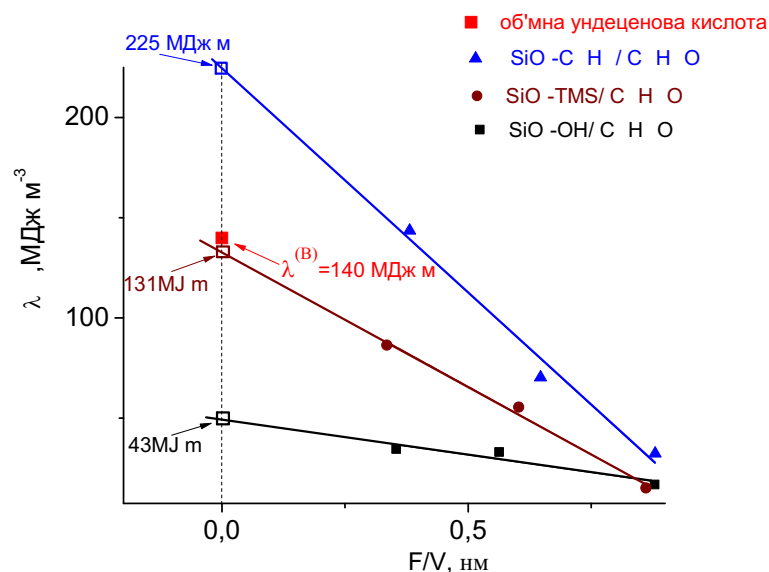


Рис. 3.11. Залежності прихованої теплоти плавлення  $\lambda_p^{(C)}$  нанокompозитів  $\text{SiO}_2\text{-R}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  від ефективного оберненого розміру пор  $F/V$ .

Залежності на рис. 3.11 ілюструють градацію щодо змін теплоти плавлення, аналогічні до зміни температури плавлення композитів. Теплота плавлення набуває найбільшого значення у випадку композита  $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Вплив модифікатора неполярного -TMS незначний та приймає середні значення поміж трьох модифікаторів. У випадку полярних -ОН груп теплота плавлення є найменшою.

Дійсно, оперуючи поняттями взаємодії між полярними молекулами, маємо, що при взаємодії -ОН груп та ундеценової кислоти виникають додаткові напруження в кристалі, які у свою чергу, призводять до дефектів, і як наслідок, зменшення теплоти плавлення. Модифікатор -TMS слабо взаємодіє з ундеценовою кислотою, тому значення теплоти плавлення набувають більших значень порівняно із -ОН модифікатором. У випадку, коли поверхня силікагелю модифікована молекулами  $\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ , маємо справу з вбудовуванням останніх у кристалічну структуру ундеценової кислоти, таким чином «пришиваючи» ундиценову кислоту до поверхні силікагелю та збільшуючи теплоту плавлення.

За допомогою апроксимації залежності теплоти плавлення від ефективного розміру пор прямою [36] було визначено значення теплоти плавлення при перетині з віссю  $y$  (значення теплоти плавлення ундеценової кислоти у випадку нескінченного розміру пор). Порівняємо отримані значення із значеннями теплоти плавлення для об'ємної ундеценової кислоти  $\lambda^{(B)} = 140 \text{ МДж/м}^3$ . Найбільше значення  $y$ -перетину маємо у випадку композиту  $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , для якого різниця порівняно з значенням теплоти плавлення ундеценової кислоти в об'ємі становить  $\Delta\lambda = 85 \text{ МДж/м}^3$ . У випадку -TMS груп маємо незначне відхилення від теплоти плавлення об'ємної ундеценової кислоти, що становить  $\Delta\lambda = -9 \text{ МДж/м}^3$  та вказує на незначний вплив даного модифікатора на теплові властивості нанокомпозиту. У випадку поверхні з -ОН групами маємо значне зменшення значення екстраполяційного значення теплоти плавлення при перетині з віссю  $y$ , яке становить  $43 \text{ МДж/м}^3$ , що на  $97 \text{ МДж/м}^3$  менше від теплоти плавлення ундеценової кислоти в об'ємі ( $\Delta\lambda = -97 \text{ МДж/м}^3$ ). Вище наведені результати являються ще одним

підтвердженням зазначеної вище гіпотези про існування напружень в нанокристалі. Також можемо припустити, що утворенні напруження різні в різних нанокомпозитах, оскільки чинять різний вплив на теплові властивості зразків, такі як теплота та температура плавлення.

### 3.4 Діелектрична релаксація в кристалах ундеценової кислоти в оточенні силікагелю

Діелектрична релаксація нанокомпозитів досліджувалася при частотах  $f = 5, 10, 20, \text{ та } 50 \text{ кГц}$  та у температурному діапазоні від  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  [19,37].

Залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності наведені на рис. 3.12-3.14. При визначенні комплексної діелектричної проникності  $\epsilon^*(T, f)$  були використані формули (2.1) – (2.4).

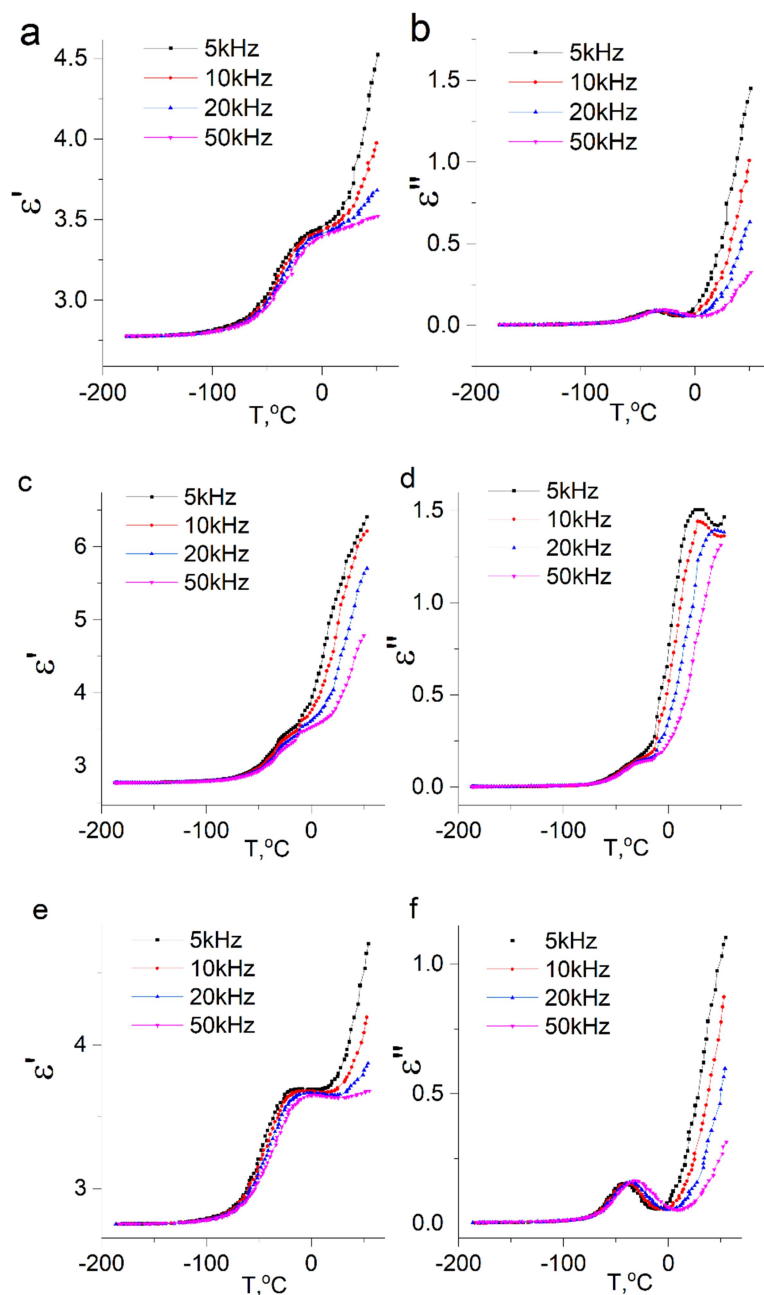


Рис. 3.12. Температурна залежність дійсної  $\epsilon'$  та уявної  $\epsilon''$  частини комплексної діелектричної проникності  $\epsilon^*(T, f)$  для нанокомпозитів KSK 2.5-OH/ $C_{11}H_{20}O_2$  (a,b), Silica Gel 60-OH/ $C_{11}H_{20}O_2$  (c,d), KSS 4-OH/ $C_{11}H_{20}O_2$  (e,f).

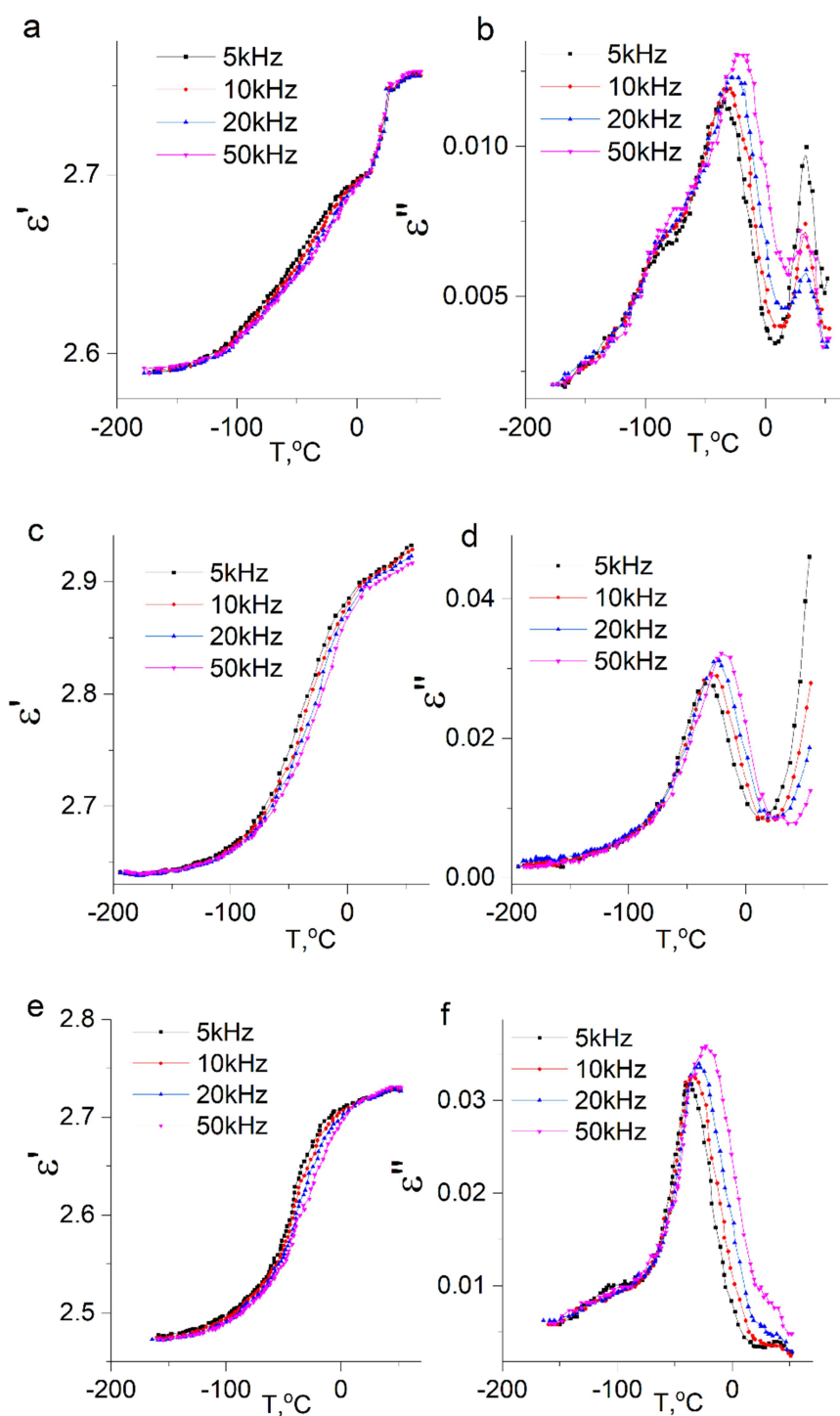


Рис. 3.13 Температурна залежність дійсної  $\epsilon'$  та уявної  $\epsilon''$  частини комплексної діелектричної проникності  $\epsilon^*(T, f)$  для нанокompозитів KSK 2.5-TMS/ $C_{11}H_{20}O_2$ (a,b), Silica Gel 60-TMS/ $C_{11}H_{20}O_2$  (c,d), KSS 4-TMS/ $C_{11}H_{20}O_2$  (e,f).

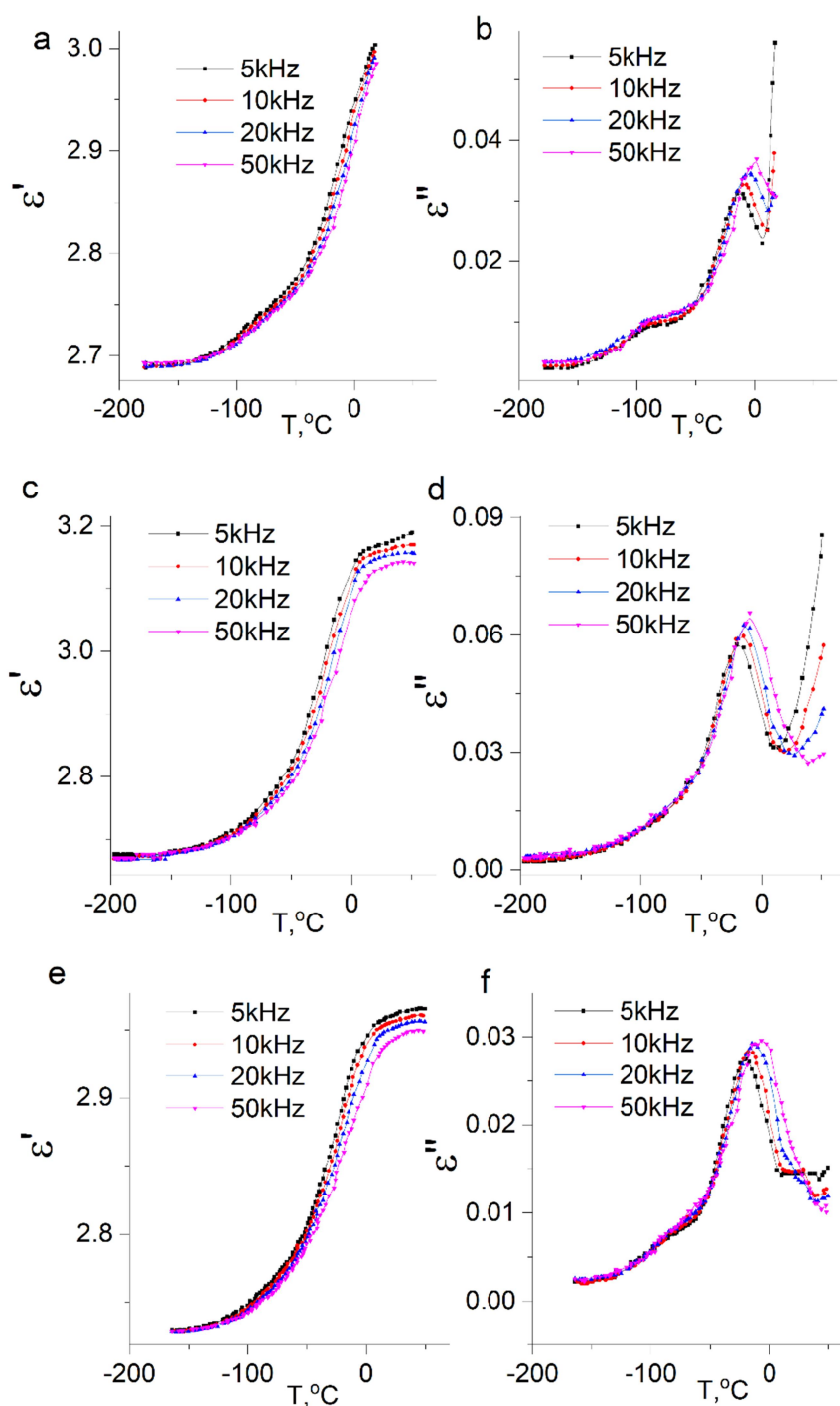


Рис. 3.14 Температурна залежність дійсної  $\epsilon'$  та уявної  $\epsilon''$  частини комплексної діелектричної проникності  $\epsilon^*(T, f)$  для нанокompatитів KSK 2.5- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (a,b), Silica Gel 60- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (c,d), KSS 4- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (e,f).

Отримані залежності (рис. 3.12 – 3.14) містять S-подібний перегин в діапазоні температур  $[-100^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}]$ . Подальше різке збільшення  $\epsilon'$

пов'язане з плавленням ундеценової кислоти в порах. Уявна складова діелектричної проникності  $\epsilon''$  має пік у діапазоні температур  $[-100\text{ }^\circ\text{C} - 0\text{ }^\circ\text{C}]$ , який зсувається в бік вищих температур при зростанні частоти зовнішнього поля. Даний експериментальний результат є проявом наявності низькотемпературної діелектричної релаксації. Кінцеве різке збільшення на залежності  $\epsilon''(T)$  ілюструє плавлення досліджуваної кислоти в порах силікагелю. Чутливість положення піку до зростання частот свідчить про наявність діелектричної релаксації в нанокристалах ундеценової кислоти.

Досліджуваний низькотемпературний релаксаційний процес, аналогічний релаксаційному процесу для об'ємної ундеценової кислоти [35]. Причиною даного процесу є розрив димерних кілець (рис. 3.15), утворених кислотними групами молекул, та подальшим ротаційно-трансляційним рухом молекули.

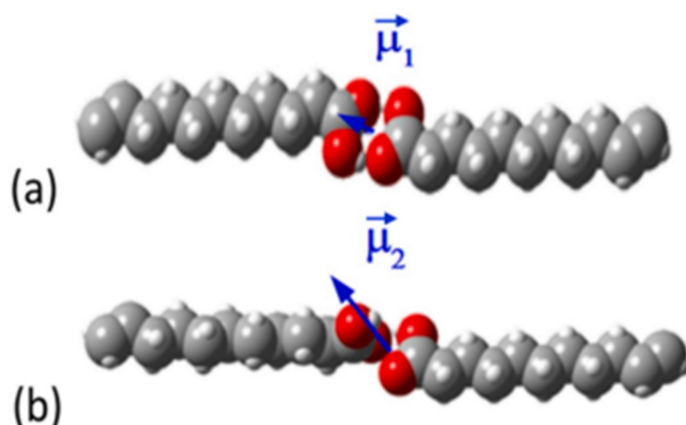


Рис. 3.15 Утворення кислотними групами (-COOH) ундеценової кислоти димерного кільця (a) та розрив утвореного димерного кільця (b).

### 3.5 Вплив температури на спектр ІЧ – поглинання ундеценової кислоти в оточенні силікагелю

Експериментальні дослідження нанокompatитів за допомогою ІЧ спектроскопії проводилися в діапазоні від  $624 \text{ cm}^{-1}$  до  $4000 \text{ cm}^{-1}$  при температурах у діапазоні від  $-160^\circ\text{C}$  до  $40^\circ\text{C}$  з кроком  $5^\circ\text{C}$  [18]. Експериментальна залежність інтенсивності поглинання ІЧ випромінювання від частоти, отримана при температурі  $-160^\circ\text{C}$  для нанокompatиту  $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , зображена на рис. 3.16.

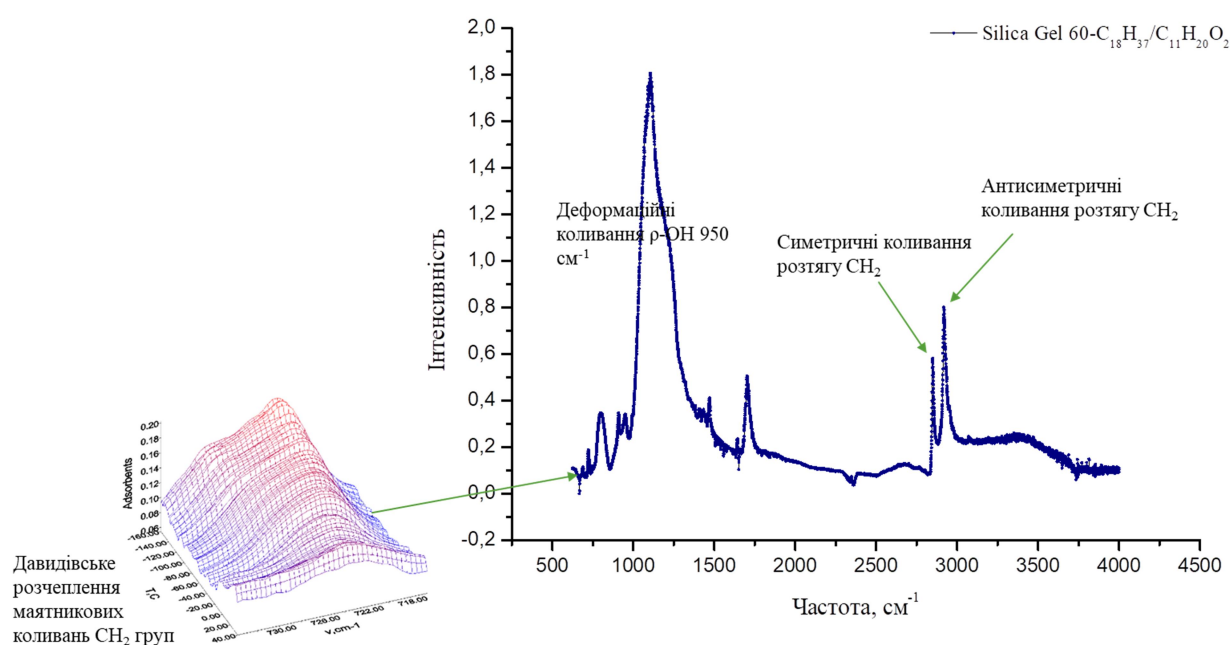


Рис. 3.16 Залежність інтенсивності поглинання ІЧ випромінювання від частоти для нанокompatиту  $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  при температурі  $-160^\circ\text{C}$ .

Метою даного експерименту було визначення таких параметрів як давидівське розчеплення  $\Delta\nu_{1,2}$   $\text{CH}_2$  коливальних смуг при  $720 \text{ cm}^{-1}$ , положення смуги згину  $\rho\text{-OH}$  близько  $950 \text{ cm}^{-1}$ , антисиметричні коливання розтягу  $\text{CH}_2$  - груп близько  $2930 \text{ cm}^{-1}$  та симетричні коливання розтягу  $\text{CH}_2$  груп близько  $2870\text{-}2840 \text{ cm}^{-1}$ .

Отримані дані дозволять побудувати температурні залежності обраних характеристик та на молекулярному рівні проаналізувати процеси, які відбуваються у нанокompозитах в зазначеному інтервалі температур.

На рисунках 3.17 – 3.19 показані експериментальні залежності давидівського розчеплення  $\text{CH}_2$  маятникових коливань від температури для досліджуваних зразків.

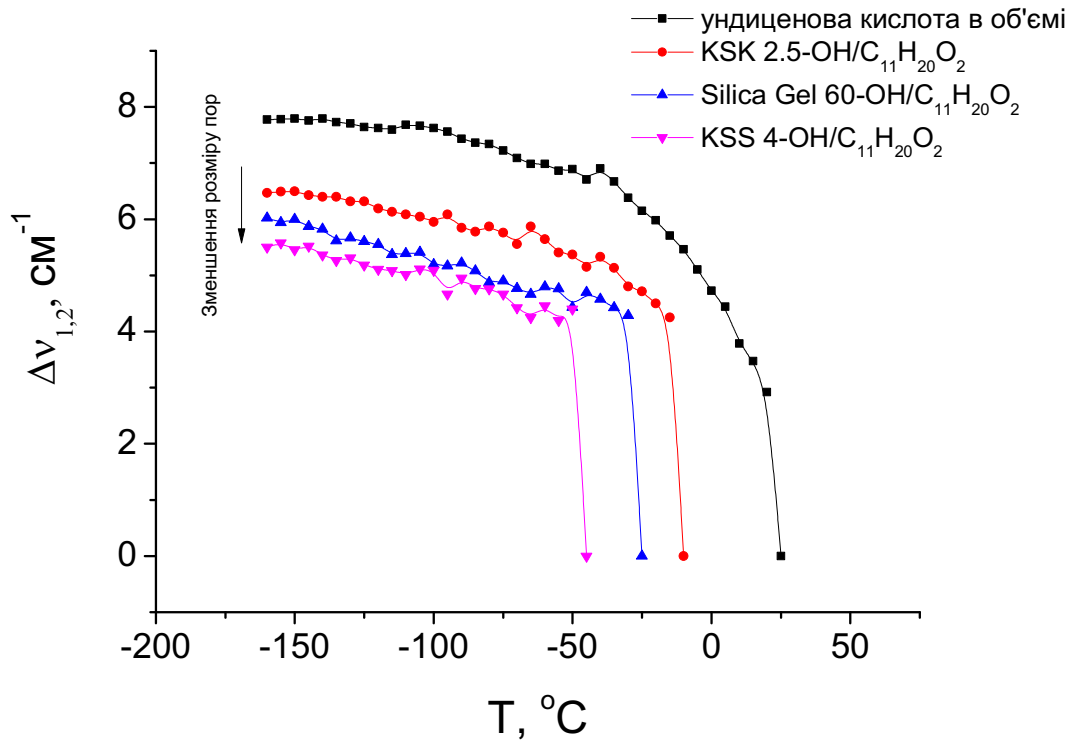


Рис. 3.17 Температурна залежність величини давидівського розчеплення  $\Delta v_{1,2}$  для композитів  $\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  та об'ємної ундеценової кислоти.

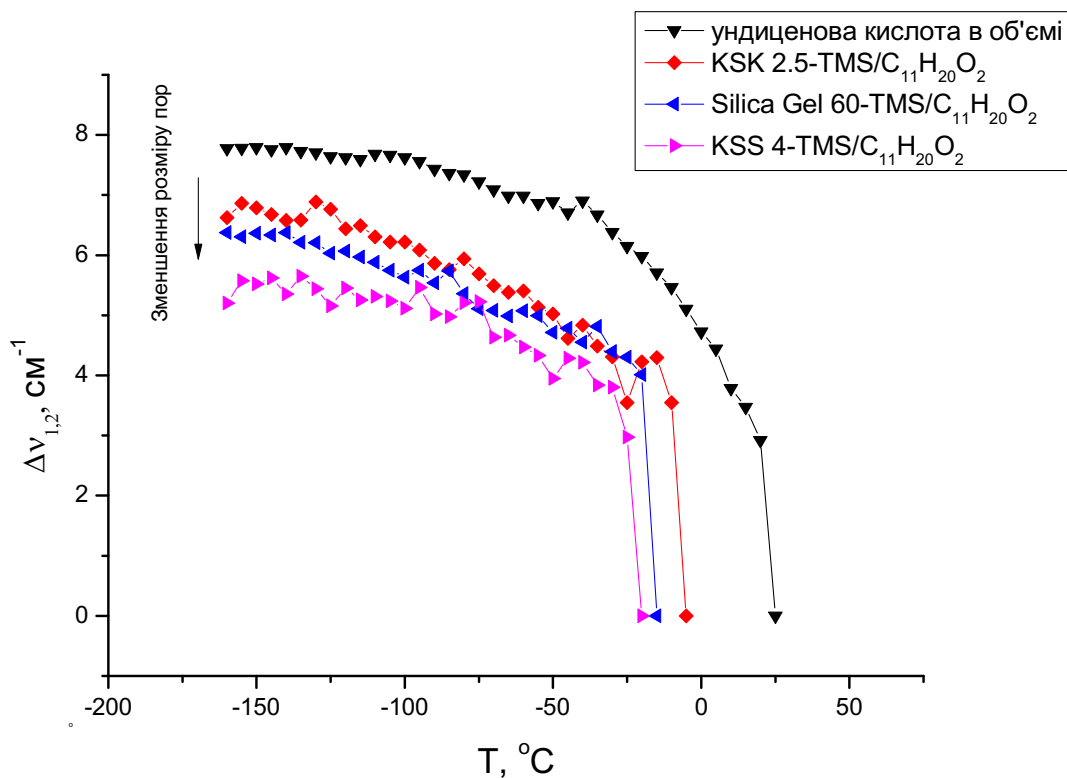


Рис. 3.18 Температурна залежність величини давидівського розчеплення  $\Delta v_{1,2}$  для композитів  $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  та об'ємної ундеценової кислоти .

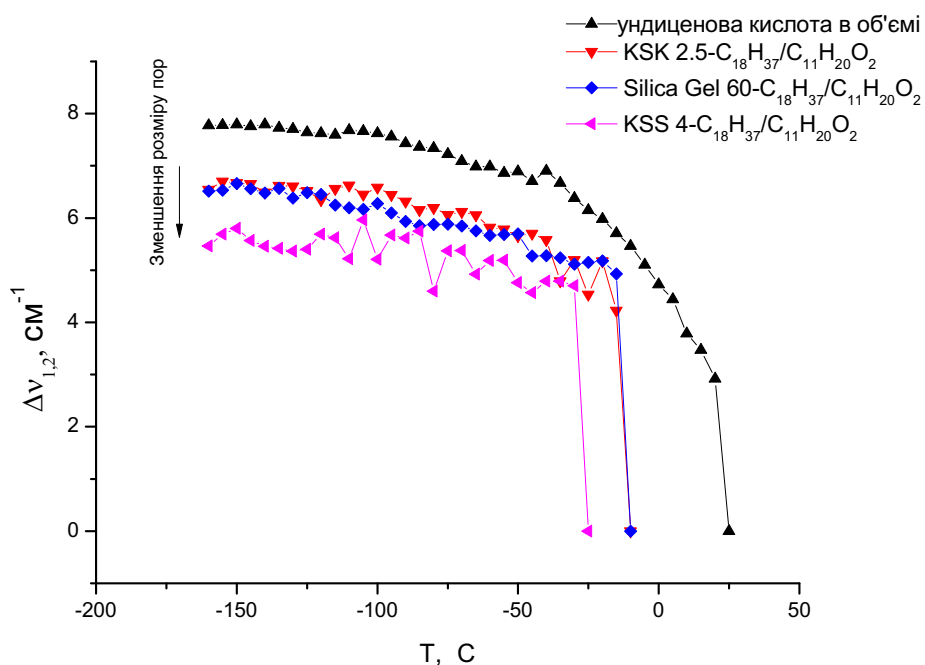


Рис. 3.19 Температурна залежність величини давидівського розчеплення  $\Delta v_{1,2}$  для композитів  $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  та об'ємної ундеценової кислоти .

Для усіх графіків характерною рисою є той факт, що при зменшенні розміру пор температура, при якій давидівське розчеплення зникає, зменшується.

Таблиця 3.3

Експериментальне значення температури, при якій давидівське розчеплення зникає

| Композит   | F/V,<br>нм <sup>-1</sup> | T, °C |
|--|--------------------------|-------|
| Об'ємна C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>   | 0                        | 20    |
| KSK 2.5-OH/ C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                     | 0.354                    | -15   |
| Silica Gel 60-OH/ C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                               | 0.563                    | -30   |
| KSS 4-OH/ C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                       | 0.879                    | -50   |
| KSK 2.5-TMS/ C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                    | 0.335                    | -10   |
| SilicaGel60-TMS/ C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                | 0.603                    | -20   |
| KSS 4-TMS/ C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                      | 0.861                    | -25   |
| KSK 2.5-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> / C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>       | 0.381                    | -15   |
| Silica Gel 60-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> / C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 0.647                    | -15   |
| KSS 4-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> / C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>         | 0.880                    | -30   |

З таблиці 3.3 бачимо, що для об'ємної ундеценової кислоти температура, при якій зникає давидівське розчеплення, суттєво більше від значень даного параметру для нанокompозитів. Тобто, процес руйнування кристалічної решітки в пористих системах починається при значно менших температурах, ніж у випадку досліджуваної кислоти в об'ємі, при цьому температура при якій починається руйнування кристалічної решітки знижується зі зменшенням розміру пор.

Температурна залежність деформаційних коливань -ОН груп близько 950 см<sup>-1</sup> показана на рис. 3.20 – 3.22. Положення піку для даних коливань було визначено шляхом моделювання частотних залежностей інтенсивності поглинання кривими Гауса за допомогою моделі машинного навчання GaussianProcessRegressor бібліотеки sklearn мови програмування Python.

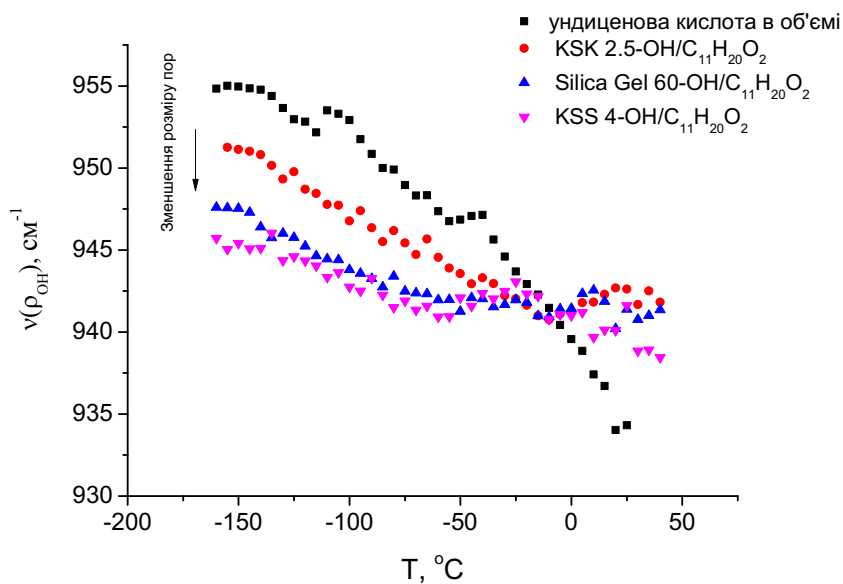


Рис. 3.20 Температурна залежність частоти деформаційних коливань р-ОН для композитів  $\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  та об'ємної ундеценової кислоти.

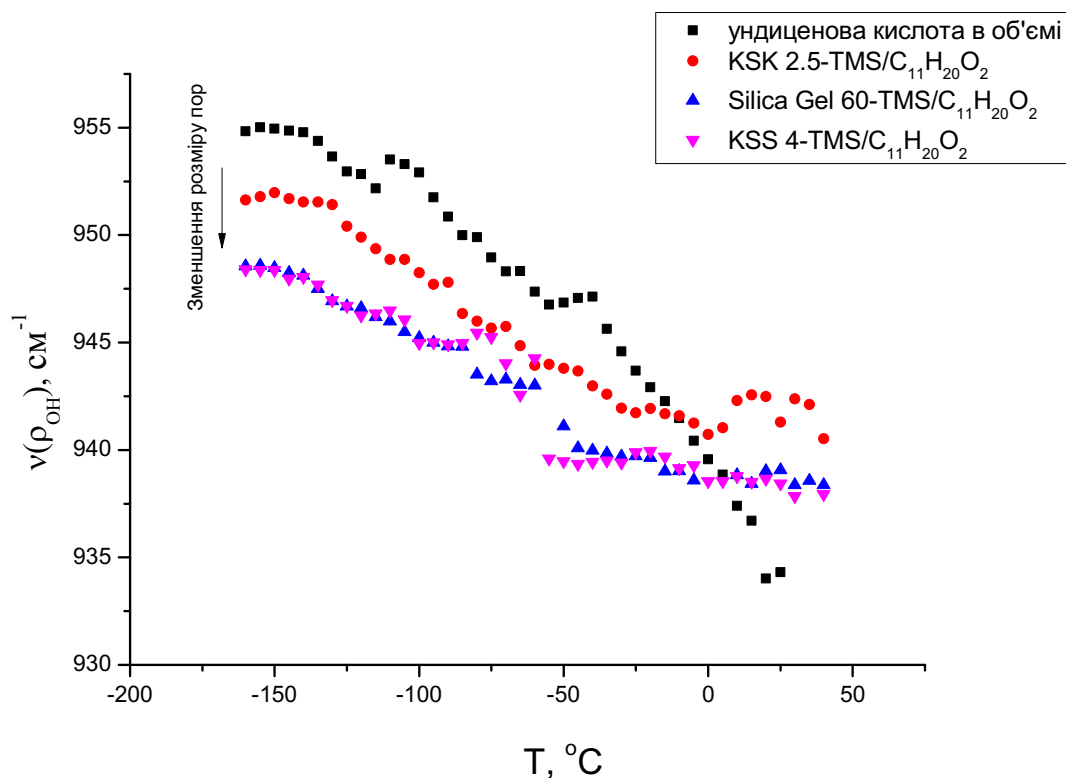


Рис. 3.21 Температурна залежність частоти деформаційних коливань р-ОН для композитів  $\text{SiO}_2\text{-TMS/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  та об'ємної ундеценової кислоти.

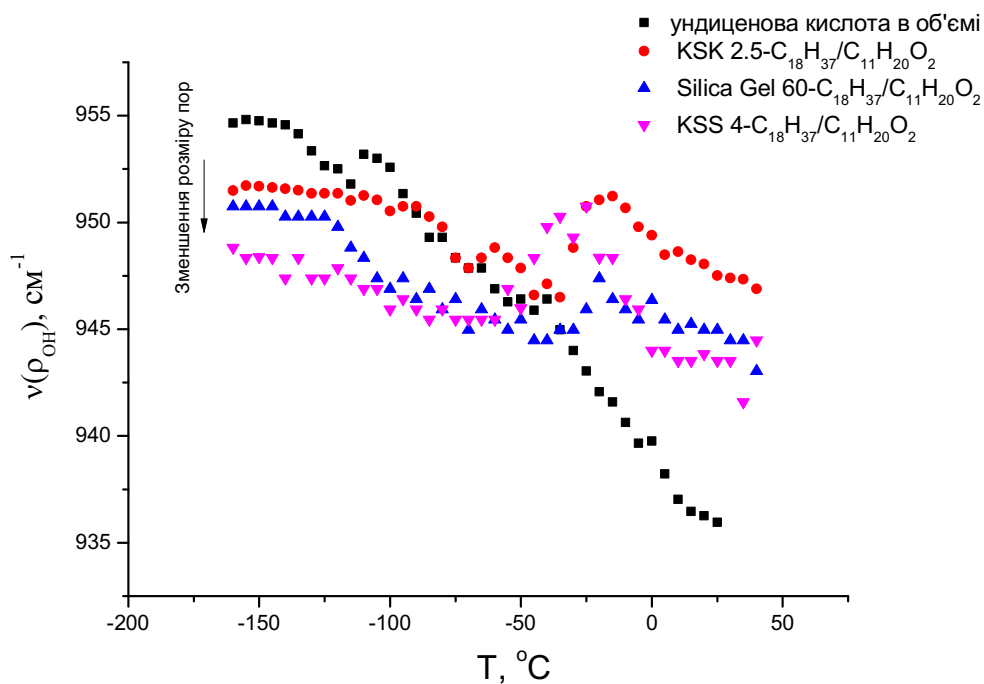


Рис. 3.22 Температурна залежність частоти деформаційних коливань ρ-ОН для композитів SiO<sub>2</sub>- C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>/C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> та об'ємної ундиценової кислоти .

Положення смуг симетричних і асиметричних валентних коливань CH<sub>2</sub> груп в досліджуваному діапазоні температур були визначені шляхом моделювання смуг на залежностях інтенсивності поглинання ІЧ випромінювання від частоти кривими Гауса за допомогою моделі машинного навчання GaussianProcessRegressor бібліотеки sklearn мови програмування Python. Температурні залежності положень смуг симетричних та асиметричних коливань CH<sub>2</sub> груп наведено на рис. 3.23-3.25 та рис. 3.26-3.28 відповідно.

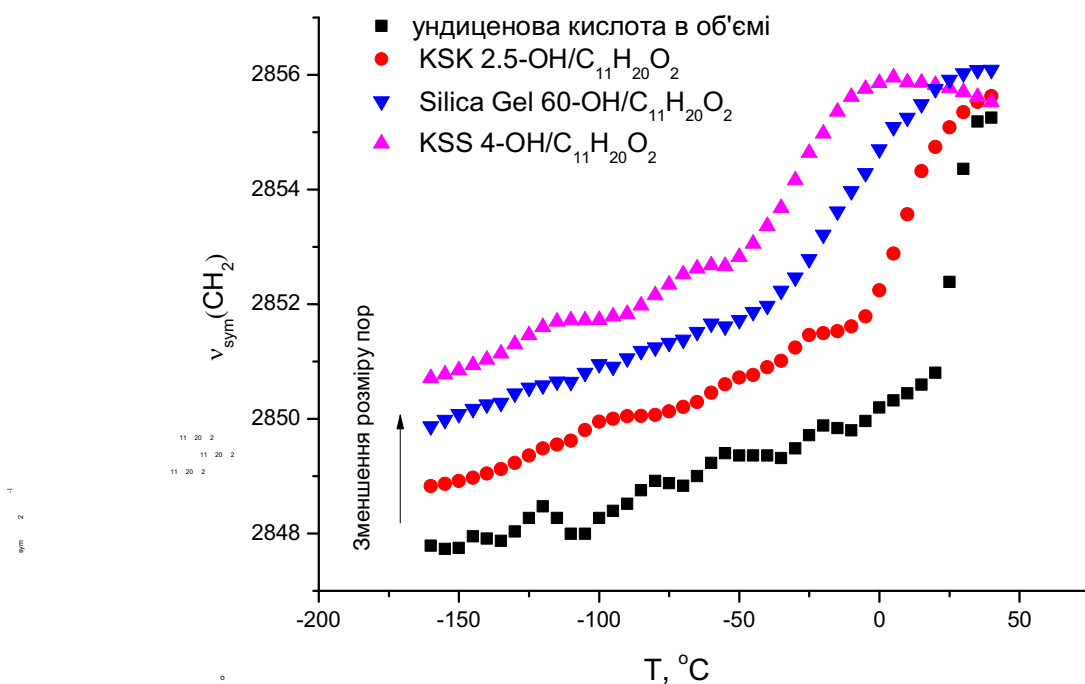


Рис.3.23. Залежність положення піку симетричних коливань CH<sub>2</sub> груп від температури для об'ємної ундиценової кислоти та нанокompозитів SiO<sub>2</sub>-OH/C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>.

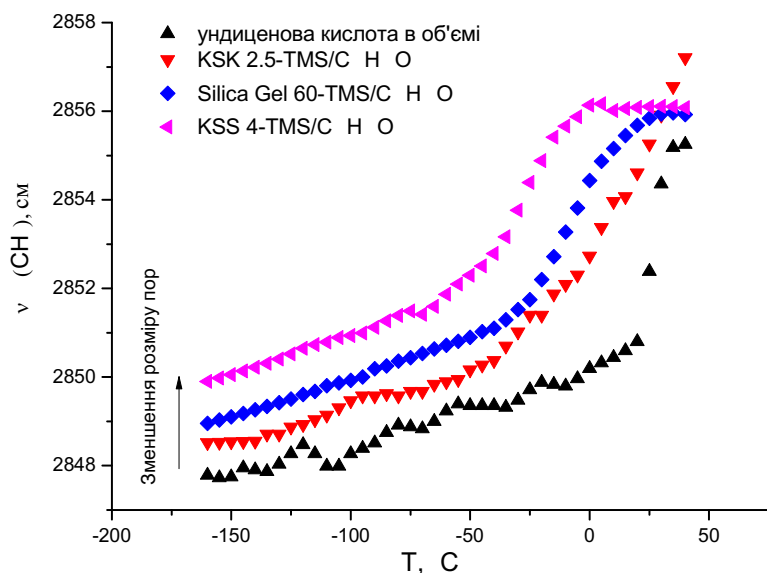


Рис.3.24. Залежність положення піку симетричних коливань CH<sub>2</sub> груп від температури для об'ємної ундиценової кислоти та нанокompозитів SiO<sub>2</sub>-TMS/C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>.

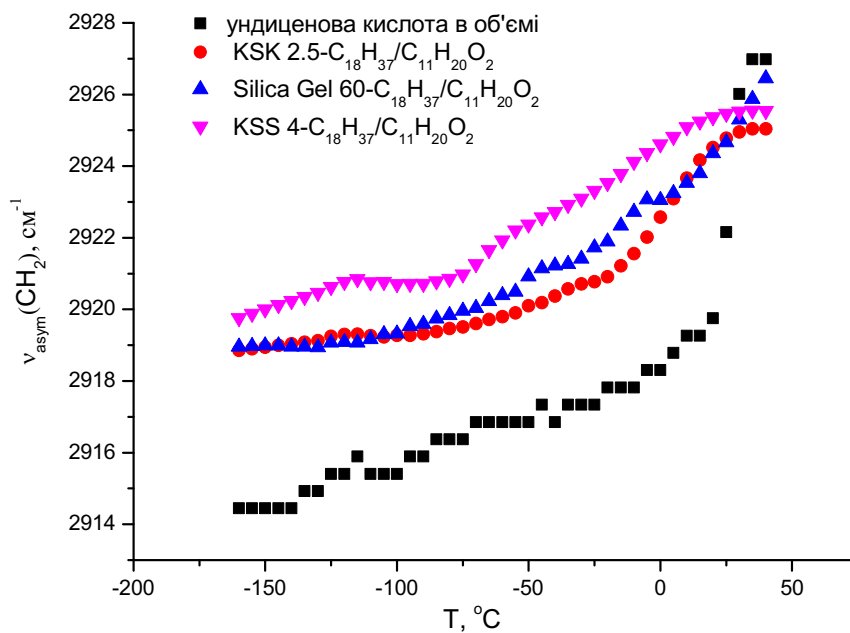


Рис.3.25. Залежність положення піку симетричних коливань  $\text{CH}_2$  груп від температури для об'ємної ундеценової кислоти та нанокompозитів  $\text{SiO}_2$ - $\text{C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

У випадку симетричних коливань  $\text{CH}_2$  груп для  $-\text{OH}$  та  $-\text{TMS}$  модифікацій поверхні, положення піку, який відповідає за дані коливання зміщується в бік вищих частот при зменшенні розміру пор. У випадку модифікації поверхні молекулами  $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ , така розмірна поведінка також прослідковується проте не у всьому діапазоні температур. У порівнянні з об'ємною ундеценовою кислотою для усіх зразків характерне збільшення частоти коливань при однакових температурних умовах, за виключенням нанокompозитів з  $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  групами на поверхні в діапазоні температур  $[0;50]^\circ\text{C}$ .

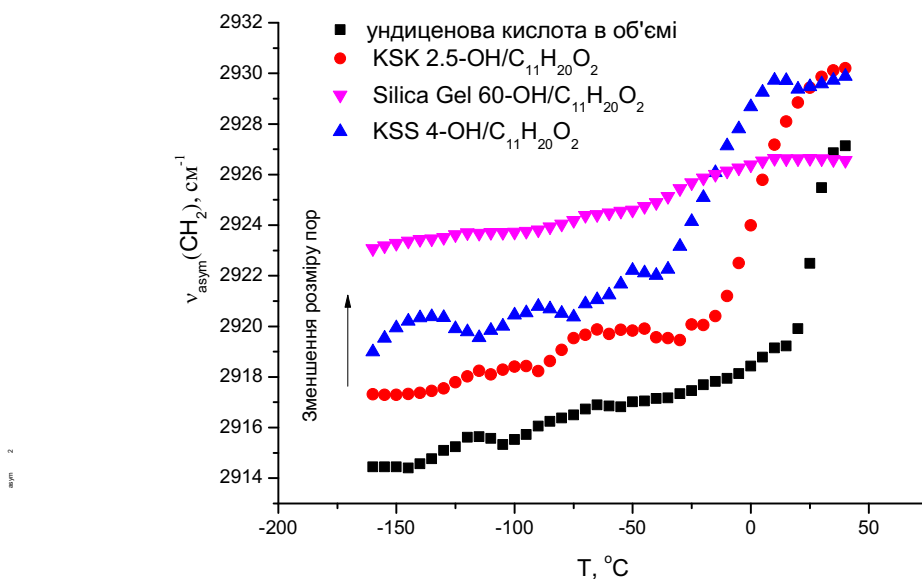


Рис. 3.26. Залежність положення піку антисиметричних коливань  $\text{CH}_2$  груп від температури для об'ємної ундецевої кислоти та нанокompозитів  $\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

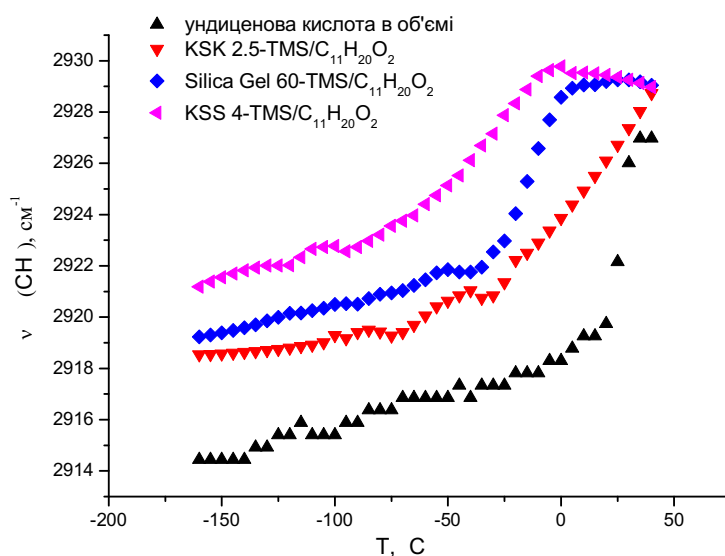


Рис. 3.27. Залежність положення піку антисиметричних коливань  $\text{CH}_2$  груп від температури для об'ємної ундецевої кислоти та нанокompозитів  $\text{SiO}_2\text{-TMS/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

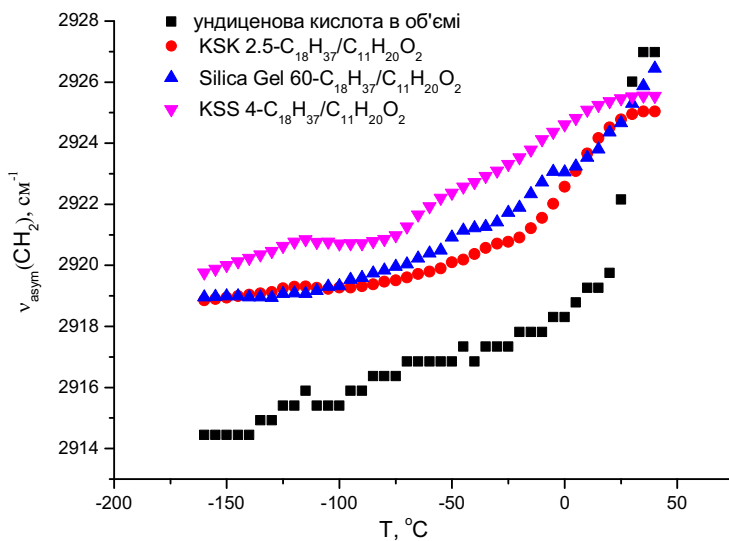


Рис. 3.28. Залежність положення піку антисиметричних коливань  $\text{CH}_2$  груп від температури для об'ємної ундеценової кислоти та нанокompозитів  $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

Для асиметричних коливань  $\text{CH}_2$  поведінка положення смуги аналогічна поведінці симетричних коливань  $\text{CH}_2$  для усіх досліджуваних об'єктів. Характерною є також область перегину, яка вказує на нелінійну поведінку системи та, відповідно, існування у даному діапазоні температур релаксаційного процесу. Розташування точки перегину для ундеценової кислоти в об'ємі у випадку антисиметричних коливань ідентичне отриманому значенню для симетричних коливань  $\text{CH}_2$  груп і становить  $20^\circ\text{C}$ . Значення точки перегину для ундеценової кислоти в матрицях силікагелю зменшуються зі зменшенням розмірів пор.

Підсумовуючи, зазначимо, що рухливість ундеценової кислоти проявляється у коливаннях аналогічних груп як у об'ємному випадку, так і за умов обмеженого простору. Проте варто зазначити, що частота симетричних та антисиметричних коливань  $\text{CH}_2$  груп зростає зі зменшенням розміру пор за однакових температурних умов. У випадку деформаційних коливань  $\text{OH}$  груп маємо протилежну залежність – частота коливань зменшується зі зменшенням розміру пор. Крім того, нелінійна температурна поведінка частоти згаданих

вище коливань, вказує на наявність у даному діапазоні температур релаксаційного процесу. Виявлений низькотемпературний релаксаційний процес, як уже згадувалося, пов'язаний із розривом димерних кілець утворених карбоксильними групами ундеценової кислоти та подальшим обертально-трансляційним рухом молекули [35].

Температурна поведінка давидівського розчеплення показує, що для ундеценової кислоти в порах силікагелю температура, при якій даний ефект зникає, зміщується в бік нижчих температур, тобто кристали ундеценової кислоти починають зазнавати розупорядкування при температурах нижчих ніж для ундеценової кислоти в об'ємі.

РОЗДІЛ IV  
ОСОБЛИВОСТІ ТЕПЛОВОГО РУХУ В ДОВГОЛАНЦЮГОВИХ  
МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛАХ

4.1 Розрахунок термодинамічних параметрів нанокристалів ундеценової кислоти

Розрахунок енергетичних параметрів поверхневого шару нанокристалів у даному розділі буде реалізовано за допомогою термодинамічної теоретичної моделі, розглянутої в підрозділі 1.2, та експериментальних значень теплоти і температури плавлення, отриманих за допомогою ДСК(див підрозділ 3.3) [36].

Апроксимуємо отримані в підрозділі 3.3 залежності  $T_V^{(C)}(F/V)$  для усіх наноконкомпозитів формулою (1.1) термодинамічної моделі (рис.3.11). Вільний член та коефіцієнт при змінній виконаної лінійної апроксимації відповідно дорівнюватимуть частинам формули (1.1)

$$T^{(B^*)} = T^{(B)} + \frac{T^{(B)} (v_2^{(B)} - v_1^{(B)})}{\lambda^{(B)} v_1^{(B)}} (p_V^{(C)} - p^{(B)}) \quad (4.1)$$

та

$$(\alpha_1 - \alpha_2) \frac{T^{(B)} v_1^{(C)}}{\lambda^{(B)} v_1^{(B)}} \quad (4.2)$$

Для визначення параметру  $(p_V^{(C)} - p^{(B)})$  скористаємося значеннями густини кристалу ундеценової кислоти при температурі  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$  та густини ундеценової кислоти у рідкому стані при температурі  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , які відповідно становлять  $\rho_1^B = 1002.4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$  та  $\rho_2^B = 907.3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$  [87].

Матимемо для множника  $\frac{(v_2^{(B)} - v_1^{(B)})}{v_1^{(B)}} = \frac{\rho_1^{(B)} - \rho_2^{(B)}}{\rho_2^{(B)}} \approx 0.105$ . За відомими значеннями температури та питомої теплоти плавлення  $\lambda^{(B)} = 140 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$  та температури плавлення  $T^{(B)} = 297.1 \text{ К}$  ундеценової кислоти та отриманим із

апроксимації значенням  $T^{(B^*)}$  розраховано параметр різниці тисків об'ємної ундеценової кислоти та ундеценової кислоти в порах силікагелю з різними модифікація поверхні  $(p_V^{(C)} - p^{(B)})$  (див таблицю 4.1).

При аналогічній апроксимації залежності питомої теплоти плавлення від ефективного оберненого розміру пор  $\lambda_V^{(C)}(F/V)$  отримаємо аналогічно значення для вільного члена та коефіцієнта пропорційності.

При цьому для трьох перших частини рівняння (1.2) зробимо оцінку порядку величини, щоб визначити, яка із складових має найбільший вплив.

Для першого члена цієї формули маємо  $\lambda^{(B)} \frac{T_V^{(C)} v_1^{(B)}}{T^{(B)} v_1^{(C)}} \sim 10^8 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}$ , враховуючи, що  $\lambda^{(B)} = 140 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$ . Для наступної складової формули,  $\frac{T_V^{(C)}(C_{p2}^{(B)} - C_{p1}^{(B)})}{v_1^{(C)} T^{(B)}} (T_V^{(C)} - T^{(B)})$ , різниця теплоємностей становить у твердому та рідкому станах становить  $124 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  [35]. При розрахунку на одну молекулу маємо  $C_{p2}^{(B)} - C_{p1}^{(B)} = \frac{124}{6 \cdot 10^{23}} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ . Об'єм однієї молекули  $v_1^{(C)}$  приблизно становить  $10^{-23} \text{ м}^3$ . Отже для другої складової формули (1.2)  $\frac{T_V^{(C)}(C_{p2}^{(B)} - C_{p1}^{(B)})}{v_1^{(C)} T^{(B)}} (T_V^{(C)} - T^{(B)})$  пропорційна значенню  $10^5 \text{ Дж/м}^3$ .

Враховуючи, що коефіцієнт термічного розширення для карбонових кислот  $\beta_i^{(B)} \sim 10^{-3} \text{ К}^{-1}$  [88],  $\frac{(v_2^{(B)} - v_1^{(B)})}{v_1^{(C)}} \sim 10^{-1}$ , а розраховане вище значення для різниці тисків  $p_V^{(C)} - p^{(B)} \sim 10^7 \text{ Па}$  (див. таблицю 5), матимемо що третя складової формули (1.2)  $\frac{T_V^{(C)}}{v_1^{(C)}} (\beta_2^{(B)} v_2^{(B)} - \beta_1^{(B)} v_1^{(B)}) (p_V^{(C)} - p^{(B)})$  пропорційна  $10^3 \text{ Дж/м}^3$ .

Тому, у порівнянні з першою складовою, двома наступними у даній роботі знехтуємо. Прийматимемо, що вільний член у рівнянні прямої, якою апроксимовано залежність, буде визначатися виразом  $\lambda_V^{(C)}(F/V)$

$\lambda^{(B^*)} = \lambda^{(B)} \frac{T_V^{(C)} v_1^{(B)}}{T^{(B)} v_1^{(C)}}$ , а коефіцієнт пропорційності дорівнюватиме  $(q_1 - q_2) T_V^{(C)}$ .

У результаті зможемо розрахувати значення  $\frac{v_1^{(B)}}{v_1^{(C)}}$  для досліджуваних композитів, та, відповідно, густину нанокристалів  $\rho_1^{(C)} = \rho_1^{(B)} \frac{v_1^{(B)}}{v_1^{(C)}}$ .

Різницю поверхневих ентропій систем «нанокристал-матриця» та «рідина-матриця» ( $q_1 - q_2$ ) розрахуємо за допомогою значення коефіцієнта пропорційності. Використовуючи значення отримані раніше для  $\frac{v_1^{(B)}}{v_1^{(C)}}$  та значення коефіцієнта пропорційності для залежності  $T_V^{(C)}(F/V)$  було розраховано різницю поверхневих натягів систем «нанокристал-матриця» та «рідина-матриця» ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ).

Розраховані у даній роботі параметри наведені у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

Термодинамічні параметри ундеценової кислоти в порах різних розмір та різної модифікації поверхні

|   | $T^{(B^*)}$ , К | $\lambda^{(B^*)}$ ,<br>МДж м <sup>-3</sup> | $p_V^{(C)} - p^{(B)}$ ,<br>МПа | $\frac{v_1^{(B)}}{v_1^{(C)}}$ | $\rho^{(C)}$<br>кг м <sup>-3</sup> | $\alpha_1 - \alpha_2$ ,<br>мНм <sup>-1</sup> | $q_1 - q_2$ ,<br>мНм <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> |
|---|-----------------|--|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--|--|
| Об'ємна<br>ундеценова<br>кислота  | 297.1           | 140  | -                              | -                             | 1002.4                             | -  | -  |
| SiO <sub>2</sub> -OH/<br>C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                   | 273.8<br>±0.6   | 43±5                                       | -104<br>±1                     | 0.34<br>±0.02                 | 341<br>±20                         | 1.3<br>±0.2                                  | 0.13<br>±0.02                                      |
| SiO <sub>2</sub> -TMS/<br>C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                  | 293.1<br>±1.5   | 131±6                                      | -18<br>±2                      | 0.95<br>±0.01                 | 952<br>±10                         | 13.8<br>±0.2                                 | 0.48<br>±0.02                                      |
| SiO <sub>2</sub> -<br>C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> /<br>C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 300.3<br>±1.9   | 225±10                                     | 14<br>±2                       | 1.59<br>±0.02                 | 1594<br>±20                        | 25.6<br>±0.4                                 | 0.77<br>±0.04                                      |

Проаналізуємо детальніше деякі із параметрів.

Значення параметру  $p_V^{(C)} - p^{(B)}$  набуває найбільшого абсолютного значення у випадку модифікації поверхні ОН групами. Це, у свою чергу, вказує на значні напруження у наносистемі із полярними ОН групами на поверхні. У той же час для модифікаторів -TMS та  $-C_{18}H_{37}$  абсолютні значення близькі та приймають значення на порядок менші від різниці тисків у випадку -ОН груп на поверхні. Додатні значення різниці тисків у випадку  $-C_{18}H_{37}$  груп можуть означати наявність напружень, які при вбудовуванні ланцюгових молекул на поверхні пор у кристалічну структуру ундеценової кислоти матимуть позитивний вклад у значення температури плавлення та теплоти плавлення за рахунок підсилення зв'язків у кристалі.

Значення параметру  $\frac{v_1^{(B)}}{v_1^{(C)}}$  близьке до 1 у випадку -TMS груп. У цьому випадку густина ундеценової кислоти в порах майже не відрізнятиметься від густини об'ємної ундеценової кислоти. Отже, неполярні -TMS групи, які слабо взаємодіють із полярною ундеценовою кислотою, майже не впливають на її густину. У свою чергу, полярні -ОН групи на поверхні призводять до значного зменшення густини ундеценової кислоти в порах, що можна пояснити притяганням між полярними молекулами модифікатора та наповнювача. Значне збільшення густини наповнювача матимемо випадку пришитих до поверхні молекул  $C_{18}H_{37}$ .

Різниця поверхневих натягів  $\alpha_1 - \alpha_2$  та різниця питомих поверхневих ентропій  $q_1 - q_2$  виявилися найменшими у випадку полярного модифікатора (-ОН). Для наноматриць модифікованих неполярними молекулами -TMS та  $-C_{18}H_{37}$  ці параметри набувають порівняно більших значень.

Слабка взаємодія неполярної поверхні (-TMS групи) із полярною ундеценовою кислотою проявляються за допомогою дещо нижчого тиску в нанокompозиті порівняно із тиском в об'ємній ундеценовій кислоті та порівняно меншим значенням густини ундеценової кислоти в порах.

У випадку полярної поверхні (-ОН) матимемо сильну взаємодію із полярною ундеценовою кислотою. Це, у свою чергу, проявляється у значному зниженні густини нанокристалу. Порівняно аномально низьке значення густини нанокристалу ( $341 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ) в даному випадку пояснюється за допомогою утворених за рахунок сильної взаємодії між наповнювачем та поверхнею дефектів, які, у свою чергу, мають позитивний вплив на утворення вакансій (пустот). Також сильна взаємодія у даному випадку збільшує значення параметрів  $\alpha_1 - \alpha_2$  та  $q_1 - q_2$ .

У випадку неполярних ланцюгових молекул ( $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  групи) на поверхні силікагелю маємо збільшення густини та тиску всередині нанокристалу. Дані експериментальні результати можна пояснити тим, що при охолодженні нанокompозиту поверхневі молекули вбудовуються в кристалічну структуру ундеценової кислоти, таким чином утворюючи додатковий тиск у системі та збільшуючи її густину.

#### 4.2 Розрахунок розміру активаційної зони при діелектричній активації в нанокристалах ундеценової кислоти.

При подальшому аналізі процесу діелектричної релаксації скористаємося теоретичними даними із підрозділу (1.4) [19,37]. Апроксимуємо експериментально отриману залежність  $\ln f(T)$  за допомогою формули (1.67):

$$\ln f = -\ln 2\pi\tau_0 - \frac{\Delta u}{k_B T}.$$

У даній формулі температура  $T$  – температура, яка відповідає максимуму на залежностях  $\varepsilon''(T)$  (див. рис.3.12(b, d, f) -3.14(b, d, f)). Залежності логарифма частоти від температури показано на рис. 4.1

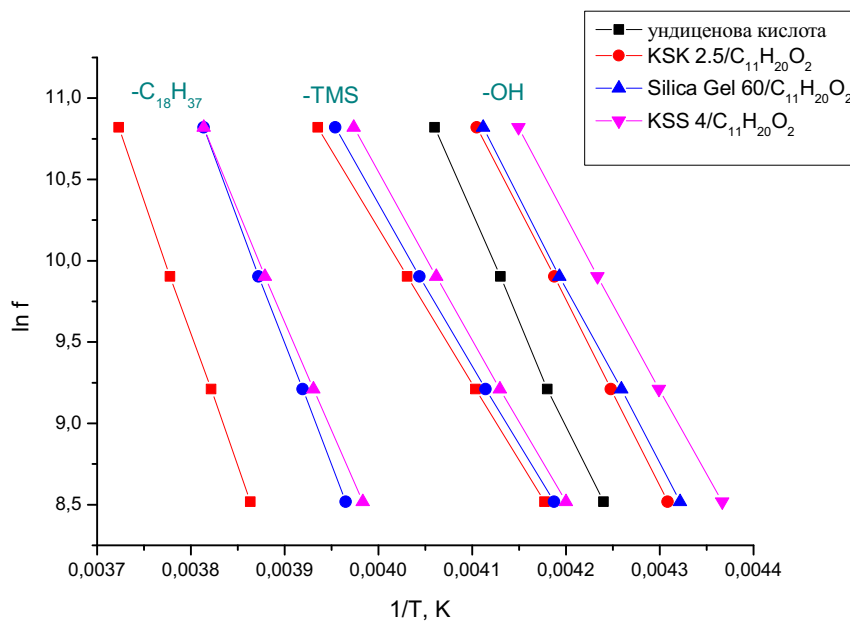


Рис. 4.1 Залежність логарифма частоти електричного поля від температури, яка відповідає максимуму на залежності  $\varepsilon''(T)$ .

Аналіз рис. 4.1 показав, що для усіх нанокompatитів характерним є зменшення температури релаксації із зменшенням розміру пор. Крім того, зсув

залежностей логарифма частоти електричного поля від температури для різних модифікацій поверхні один відносно одного відображає вплив хімічної структури поверхні наноматриці на перебіг процесу діелектричної релаксації. У випадку полярних ОН груп на поверхні область діелектричної релаксації зсувається у бік менших температур. У випадку неполярної поверхні (-TMS,  $C_{18}H_{37}$ ) маємо зсув області релаксаційного процесу вбік більших температур порівняно із діелектричною релаксацією ундеценової кислоти в об'ємі.

Для визначення розміру активаційної зони розглянемо графік залежності інкременту діелектричної проникності у випадку -TMS груп на поверхні матриці (рис. 4.2).

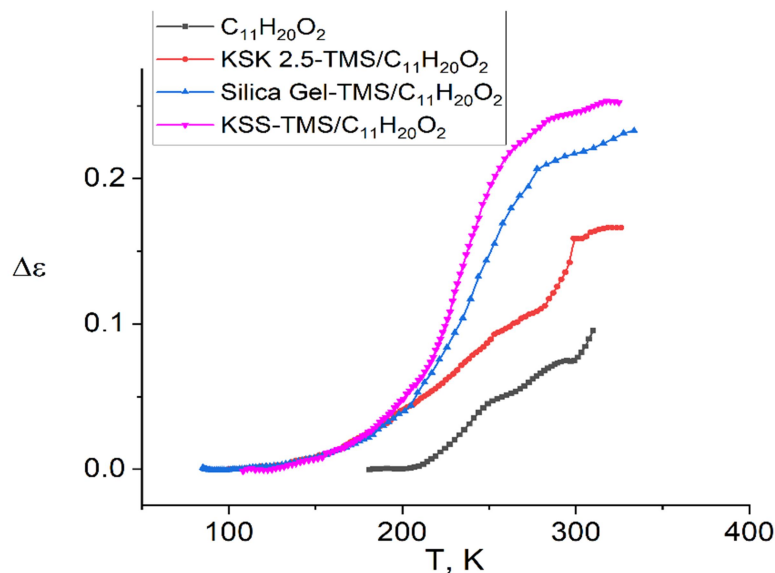


Рис.4.2. Температурна залежність інкремента діелектричної проникності при частоті зовнішнього поля 10 кГц для нанокompозитів  $SiO_2$ -TMS/ $C_{11}H_{20}O_2$ .

З рисунка бачимо, що при зменшенні розміру пор інкремент діелектричної проникності  $\Delta\epsilon$  зростає.

Аналогічна залежність спостерігається і у випадку двох інших модифікацій поверхні (ОН,  $C_{18}H_{37}$ ).

Отже, отримані експериментальні залежності можна апроксимувати формулою (1.18) і таким чином розрахувати значення параметрів  $\frac{n\mu^2}{3\epsilon_0 k_B}$  та  $W$  (рис. 4.3). Із рис. 4.2 бачимо, що енергія деформації наповнювача, мірою якої

слугує величина  $W$ , зменшується зі зменшенням розміру пор. Значення отримані для  $n\mu^2$  наведені в таблиці 4.3. Враховуючи, що усі значення у останньому співвідношенні є константами, з отриманих значень можна отримати якісну поведінку кількості релаксаторів в системі від розміру пор та модифікатора поверхні.

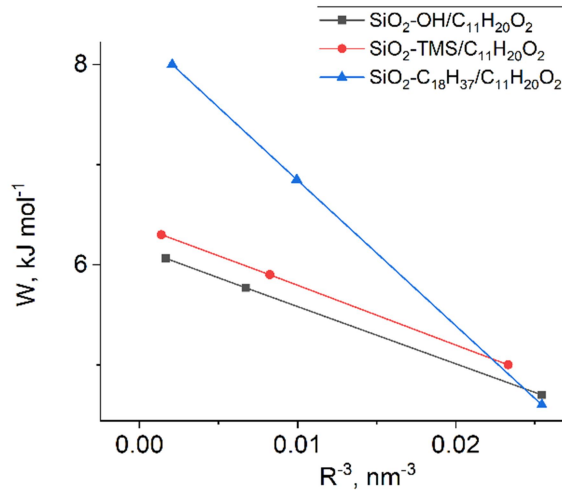


Рис. 4.3 Залежність параметра  $W$  від  $R^{-3}$  ( $R$  – радіус пор) для усіх наноконкомпозитів.

Апроксимуючи дані залежності формулою (1.31) було визначено розмір активованої зони (див. таблицю 4.2).

Таблиця 4.2

Розмір активаційної зони  $a$

| Композит   | $a, \text{нм}$ |
|--|----------------|
| $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$                  | 2.3            |
| $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$                 | 2.3            |
| $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{36}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ | 2.9            |

Експеримент показав, що інтенсивність термоактивованого руху не залежить від структури поверхневого шару наноконкомпозитів. Відповідно, немає такої залежності і у випадку розміру активаційної зони. Середнє значення активаційної зони становить 2.5 нм, при цьому відносне середньоквадратичне відхилення становить 10%. Оскільки отримані значення розміру активаційної

зони для усіх модифікацій поверхні потрапляють у довірчий інтервал, вважаємо, що розмір активаційної зони не залежить від структури поверхневого шару

#### 4.3 Розрахунок енергії та ентропії активації, часу життя активованого стану при діелектричній релаксації в нанокристалах ундеценової кислоти.

За допомогою отриманого в підрозділі 4.2 розміру активаційної зони отримуємо значення для кількості частинок, які знаходяться в цій області. Приймаючи за значення розміру частинки 0.5 нм, отримуємо, що в активаційній зоні знаходиться близько 780 частинок. Їхня кількість, враховуючи точність експерименту, не залежить від розміру пор та модифікатора поверхні.

Параметри  $\tau_0$  та  $\Delta U$  визначимо, апроксимуючи залежності на рисунку 4.1 за допомогою формули (1.67). Зміну ентропії розрахуємо за допомогою формули (1.40) та значення часу перебування в активованому стані отриманому у формулі (1.54).

Отримані значення згаданих вище величин показані у таблиці 4.3.

Аналіз даних величин показав, що для усіх модифікацій поверхні характерним є зменшення кількості релаксаторів ( $n\mu^2$ ) зі зменшенням розміру пор. У той же час енергія та ентропія активації наноконкомпозитів зменшуються зі зменшенням розміру пор у випадку модифікацій поверхні -ОН та -C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> групами. У випадку модифікації поверхні -TMS групами енергія та ентропія активації збільшуються зі зменшенням розміру пор. Порівняно із величинами для об'ємної ундеценової кислоти залежно від модифікатора поверхні енергія активації та ентропія можуть набувати як менших значень (у випадку -ОН та -TMS груп на поверхні), так і більших (поверхня, модифікована молекулами -C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>).

Таблиця 4.3

## Параметри термоактивованого процесу в нанокристалах ундеценової

кислоти.

| Композит  | F/V, нм <sup>-1</sup> | $\tau_0$ , с                    | $\Delta U$ , кДж/моль | $\Delta S/k_B$ | $n\mu^2, K$  |
|---|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|----------------|--------------|
| Ундеценова<br>кислота в об'ємі  | 0                     | $(5.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-29}$  | $107.3 \pm 0.005$     | $32.8 \pm 0.1$ | $1638 \pm 3$ |
| KSK 2.5-<br>OH/C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                     | 0.354                 | $(2 \pm 0.07) \cdot 10^{-26}$   | $94.2 \pm 0.005$      | $27.0 \pm 0.1$ | $2953 \pm 3$ |
| Silica Gel 60-<br>OH/C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                               | 0.563                 | $(9.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-26}$  | $91.0 \pm 0.008$      | $25.4 \pm 0.2$ | $2754 \pm 7$ |
| KSS 4-<br>OH/C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                       | 0.879                 | $(8.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-25}$  | $88.1 \pm 0.007$      | $24.4 \pm 0.2$ | $2576 \pm 7$ |
| KSK 2.5-<br>TMS/C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                    | 0.335                 | $(1.6 \pm 0.03) \cdot 10^{-22}$ | $79.2 \pm 0.003$      | $17.9 \pm 0.1$ | $183 \pm 1$  |
| Silica Gel 60-<br>TMS/C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                              | 0.603                 | $(3.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-23}$  | $82.1 \pm 0.008$      | $19.5 \pm 0.2$ | $174 \pm 1$  |
| KSS 4-<br>TMS/C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                      | 0.861                 | $(8.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-24}$  | $84.7 \pm 0.007$      | $20.9 \pm 0.2$ | $166 \pm 1$  |
| KSK 2.5-<br>C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> /C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>       | 0.381                 | $(1.1 \pm 0.05) \cdot 10^{-32}$ | $136. \pm 0.008$      | $41.3 \pm 0.3$ | $743 \pm 2$  |
| Silica Gel 60-<br>C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> /C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 0.647                 | $(2.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-31}$  | $126.3 \pm 0.01$      | $38.3 \pm 0.3$ | $403 \pm 3$  |
| KSS 4-<br>C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> /C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>         | 0.880                 | $(1.1 \pm 0.05) \cdot 10^{-28}$ | $112.9 \pm 0.01$      | $32.2 \pm 0.3$ | $395 \pm 2$  |

#### 4.4 Вплив обмеженого простору на біологічну активність ундеценової кислоти, поміщеної в пори силікагелю

Як згадувалося раніше, біологічна активність ундеценової кислоти проявляється у вигляді інгібітора життєдіяльності грибкових клітин, а також може опосередковано сприяти апоптозній смерті клітин ряду ракових утворень [33,34]. Крім того, ряд досліджень присвячений системам-носіям ліків, представником яких є силікагель. У цьому випадку важливими характеристиками нанокompозиту вважаються завантаженість носія (силікагелю у нашому випадку), можливість контрольованої доставки ліків та процес вивільнення останніх із носія [32]. Зокрема, дослідження пористого силікагелю показали як його переваги (порівняно хороша біосумісність, низький рівень токсичності та велика площа поверхні, яка збільшує навантаженість носія лікарським засобом), так і недоліки – взаємодія силанольних груп на поверхні пор із фосфоліпідами мембран еритроцитів призводить до гемолізу (руйнуванню еритроцита) та вплив на процес метаболізму і як наслідок підвищення ймовірності розвитку меланоми.

Також варто зазначити, що контроль дозування та цільової доставки ліків залишається актуальним як у випадку лікування новоутворень, так і задля зменшення дози лікарського засобу та реалізації його місцевої дії.

Нижче спробуємо проаналізувати експериментально отримані дані досліджуваних зразків з точки зору можливості вивільнення ундеценової кислоти з матриці силікагелю у випадку різних модифікацій поверхні.

Дослідження зразків методом диференційної скануючої калориметрії дозволили встановити залежність температури та теплоти плавлення від розміру пор, а також модифікаторів на поверхні. Зі зменшенням розміру пор температура плавлення ундеценової кислоти зменшується, оскільки в такому випадку все більшу роль у процесі плавлення відіграватиме зв'язок молекул наповнювача із стінкою силікагелю. Проте для різних функціональних груп на поверхні спостерігатимемо різну поведінку температури плавлення

нанокомпозитів відносно температури плавлення ундеценової кислоти в об'ємі: у випадку полярних ОН груп спостерігається зниження температури плавлення, TMS групи знижують температуру плавлення не значно, в той же час молекули  $-C_{18}H_{37}$  значно підвищують температуру плавлення наповнювача (рис. 3.10).

З отриманих нами результатів видно, що за допомогою таких характеристик силікагелю як розмір пор та функціональні групи на його поверхні можна «налаштувати» нанокомпозит на необхідну температуру та теплоту плавлення та використовувати температуру як тригер для активації системи «лікарський засіб-носій» – вивільнення ліків та подальшого виконання їхньої фармакологічної дії у випадках, коли речовина стає активною у рідкому стані.

Дослідження, проведені за допомогою діелектричної спектроскопії, дозволяють вивчати тепловий рух молекул ундеценової кислоти в порах силікагелю, який на нашу думку, має вагомий вплив на швидкість вивільнення ліків із носія, оскільки наявність зазначеного теплового руху може приводити до можливості вивільнення речовини та відповідно її біодоступності та біологічної активності при температурах, менших температури плавлення. Виконані нами дослідження показали, що для зразків із -ОН та  $-C_{18}H_{37}$  функціональними групами зі зменшенням розміру пор процес діелектричної релаксації зсувається в бік менших температур. У випадку -TMS груп маємо протилежний випадок.

У випадку полярних -ОН груп температура, яка відповідає максимуму на залежностях уявної частини діелектричної проникності, нижча (як і температура плавлення) порівняно із такою ж для ундеценової кислоти в об'ємі. У випадку -TMS та  $-C_{18}H_{37}$  модифікаторів спостерігається збільшення даної величини у порівнянні із випадком ундеценової кислоти в об'ємі (рис. 4.1). Відповідно, процес розриву димерних кілець, утворених кислотними групами ундеценової кислоти та подальший ротаційно-трансляційний рух відбуватиметься при нижчих температурах ніж у випадку об'ємної ундеценової кислоти. Розрахунок енергії активації (див таблицю 4.3) показав, що для усіх

модифікацій поверхні спостерігається зниження даної фізичної величини зі зменшенням розміру пор. Це у свою чергу, означає, що зменшення розміру пор призводить до зменшення енергії активації руху та подальших змін у процесі вивільнення ліків. Крім того спостерігається зміна кількості рухливих молекул (релаксаторів) ундеценової кислоти зі зміною розміру пор, функціональних груп та температури. Тому, доцільно вважати, що зміни характеристик пор призведуть до зміни фізико-хімічних та відповідно фармакологічних властивостей системи активна речовина-носій.

Крім того, 2D кристалічна структура ундеценової кислоти, утвореної в порах силікагелю, може призводити до змін у процесах засвоєння лікарського засобу, аналогічно до результатів, отриманих для ібупрофену, який в умовах обмеженого простору знаходиться в аморфному стані та характеризується кращим засвоєнням в організмі [1].

Детальне визначення співвідношення розрахованих у даній роботі характеристик теплофлуктуаційного процесу (таблиця 4.3) та термодинамічних параметрів (таблиця 4.1) з фармакологічними характеристиками системи, такими як активація процесу вивільнення ліків із носія та швидкість його проходження можуть стати темою подальших досліджень.

## ВИСНОВКИ

1. Структура і властивості нанокристалів ундеценової кислоти в порах силікагелів обумовлені розміром пор, формою та хімічним складом поверхні стінок. Зокрема, такі молекули утворюють нанокристали з 2D упорядкованістю замість звичайної 3D. Це пов'язано з наявністю різких зламів на поверхні пор силікагелів, які приводять до орієнтаційного різноманіття зародків нанокристалів на різних ділянках поверхні пор, наслідком чого є відсутність дальнього порядку у напрямку орієнтації ланцюга.

2. Температура і теплота плавлення нанокристалів ундеценової кислоти залежать від розміру пор та хімічного складу поверхні силікагелю.

3. За допомогою термодинамічної моделі плавлення нанокристалів Забашти одержано з експериментальних залежностей: різницю поверхневих натягів та питомих поверхневих ентропій на границях «рідина-матриця» та «кристал-матриця», а також густину та величину внутрішнього тиску в нанокристалах ундеценової кислоти.

4. При слабкій взаємодії між нанокристалом та матрицею силікагелю (TMS групи) розраховані термодинамічні параметри нанокристалів мають незначні відхилення від значень для об'ємних кристалів. При зростанні взаємодії (ОН групи) термодинамічні параметри нанокристалу зменшуються. У випадку зшивання нанокристалів з матрицею ( $C_{18}H_{37}$ ) величини термодинамічних параметрів збільшуються порівняно з їхніми значеннями для об'ємного кристалу.

5. Показано, що в нанокристалах ундеценової кислоти, які утворюються в порах силікагелю, спостерігається діелектрична релаксація, температурна область якої залежить від розміру та хімічного складу поверхні пор і пов'язана з розривом димерних кілець, утворених кінцевими групами, та наступним ротаційно-трансляційним рухом аліфатичного ланцюга молекули.

6. За допомогою термодинамічної моделі процесу діелектричної релаксації Забашти визначено, що енергія активації в ундеценовій кислоті та кількість релаксаторів зменшується при зменшенні розміру пор у випадках

модифікації поверхні –ОН групами та молекулами  $C_{18}H_{37}$ . При модифікації поверхні –TMS групами спостерігається зростання енергії активації релаксаційного процесу.

7. Змінюючи розмір пор та хімічну будову поверхні, можна змінювати температуру активації ротаційно-трансляційної рухливості та кількість рухливих молекул лікарського засобу, що, у свою чергу, потенційно дасть можливість керувати біодоступністю та біологічною активністю системи "активна речовина-носій".

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] B. Malfait, N. T. Correia, C. Ciotonea, J. Dhainaut, J.-P. Dacquin, S. Royer, N. Tabary, Y. Guinet, and A. Hedoux, *Manipulating the Physical States of Confined Ibuprofen in SBA-15 Based Drug Delivery Systems Obtained by Solid-State Loading: Impact of the Loading Degree*, *J. Chem. Phys.* **153**, 154506 (2020).
- [2] D. Zhang, X. Wang, Y. Dong, N. Lu, and X. Lan, *Nanosized N-Tetracosane as Heat Storage Media: Adjustable Phase Transition Temperature and Thermal Property*, *Heat Mass Transf.* **1** (2021).
- [3] K. Lagrené, J.-M. Zanotti, M. Daoud, B. Farago, and P. Judeinstein, *Dynamical Behavior of a Single Polymer Chain under Nanometric Confinement*, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **189**, 231 (2010).
- [4] J.-M. Zanotti, M.-C. Bellissent-Funel, and S.-H. Chen, *Relaxational Dynamics of Supercooled Water in Porous Glass*, *Phys. Rev. E* **59**, 3084 (1999).
- [5] C. Matei, L. Buhălcăeanu, D. Berger, and R.-A. Mitran, *Functionalized Mesoporous Silica as Matrix for Shape-Stabilized Phase Change Materials*, *Int. J. Heat Mass Transf.* **144**, 118699 (2019).
- [6] Q. S. Mei and K. Lu, *Melting and Superheating of Crystalline Solids: From Bulk to Nanocrystals*, *Prog. Mater. Sci.* **52**, 1175 (2007).
- [7] M. M. Lazarenko, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, Y. F. Zabashta, Y. E. Grabovskii, K. I. Hnatiuk, R. V. Dinzhos, M. S. Simeonov, V. G. Kolesnichenko, M. V. Ushcats, and L. A. Bulavin, *Nanocrystallite--Liquid Phase Transition in Porous Matrices with Chemically Functionalized Surfaces*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 24674 (2019).
- [8] P. Huber, *Soft Matter in Hard Confinement: Phase Transition Thermodynamics, Structure, Texture, Diffusion and Flow in Nanoporous Media*, *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 103102 (2015).
- [9] L. A. Bulavin, O. M. Alekseev, Y. F. Zabashta, and M. M. Lazarenko, *Phase Equilibrium, Thermodynamic Limit, and Melting Temperature in Nanocrystals*, *Ukr. J. Phys.* 1036 (2018).

- [10] L. P. Wang, J. Sui, M. Zhai, F. Tian, and X. Z. Lan, *Physical Control of Phase Behavior of Hexadecane in Nanopores*, *J. Phys. Chem. C* **119**, 18697 (2015).
- [11] J. Bartoš, S. Arrese-Igor, H. Švajdlenková, A. Kleinová, and A. Alegr<sup>o</sup>ia, *Dynamics of Confined Short-Chain Alkanol in Mcm-41 by Dielectric Spectroscopy: Effects of Matrix and System Treatments and Filling Factor*, *Polymers (Basel)*. **12**, 610 (2020).
- [12] S. Cervený, G. A. Schwartz, R. Bergman, and J. Swenson, *Glass Transition and Relaxation Processes in Supercooled Water*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 245702 (2004).
- [13] K. Chat, W. Tu, L. Laskowski, and K. Adrjanowicz, *Effect of Surface Modification on the Glass Transition Dynamics of Highly Polar Molecular Liquid S-Methoxy-PC Confined in Anodic Aluminum Oxide Nanopores*, *J. Phys. Chem. C* **123**, 13365 (2019).
- [14] Y. F. Zabashta, M. M. Lazarenko, O. M. Alekseev, M. V Ushcats, K. I. Hnatiuk, R. V Dinzhos, N. M. Fialko, L. Y. Vergun, and L. A. Bulavin, *Features of Nanocrystal Melting*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1 (2022).
- [15] Z. Liu, Q. Wang, X. Huang, and J. Li, *Surface Functionalization of Graphene Oxide with Hyperbranched Polyamide-Amine and Microcrystalline Cellulose for Efficient Adsorption of Heavy Metal Ions*, (2021).
- [16] E. Stefanutti, L. E. Bove, F. G. Alabarse, G. Lelong, F. Bruni, and M. A. Ricci, *Vibrational Dynamics of Confined Supercooled Water*, *J. Chem. Phys.* **150**, 224504 (2019).
- [17] D. Wang, J. Sui, D. Qi, S. Deng, Y. Wei, X. Wang, and X. Lan, *Phase Transition of Docosane in Nanopores*, *J. Therm. Anal. Calorim.* **135**, 2869 (2019).
- [18] K. I. Hnatiuk, M. M. Lazarenko, S. A. Alekseev, K. S. Razghonova, K. S. Yablochkova, R. V Dinzhos, N. M. Fialko, M. V Lazarenko, and A. N. Alekseev, *Investigation of Relaxation Processes and Phase Transitions in the Silica Gel-Undecylenic Acid System Using IR Spectra in a Wide Temperature Range*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1 (2022).

- [19] M. M. Lazarenko, K. I. Hnatiuk, S. A. Alekseev, K. S. Yablochkova, R. V. Dinzhos, F. Ublekov, M. V. Lazarenko, D. A. Andrusenko, and A. N. Alekseev, *Low-Temperature Dielectric Relaxation in the System Silica Gel--Undecylenic Acid*, in *2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)* (2020), pp. 01NIC02--1.
- [20] N. Atamas, D. Gavryushenko, M. Bakumenko, K. Yablochkova, and M. Lazarenko, *Relaxation Processes in a Dimethylimidazolium Chloride-Methanol System*, *Phys. Chem. Res.* **9**, 301 (2021).
- [21] A. Talik, M. Tarnacka, M. Geppert-Rybczynska, A. Minecka, E. Kaminska, K. Kaminski, and M. Paluch, *Impact of the Interfacial Energy and Density Fluctuations on the Shift of the Glass-Transition Temperature of Liquids Confined in Pores*, *J. Phys. Chem. C* **123**, 5549 (2019).
- [22] K. I. Hnatiuk, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, Y. E. Grabovsky, K. S. Yablochkova, M. V. Lazarenko, and M. M. Lazarenko, *Investigation of the Structure and Mechanisms of Thermal Motion in Nanostructured Undecylenic Acid*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **701**, 16 (2020).
- [23] D. Feng, Y. Feng, P. Li, Y. Zang, C. Wang, and X. Zhang, *Modified Mesoporous Silica Filled with PEG as a Shape-Stabilized Phase Change Materials for Improved Thermal Energy Storage Performance*, *Microporous Mesoporous Mater.* **292**, 109756 (2020).
- [24] C. A. Prestidge, T. J. Barnes, C. Lau, C. Barnett, A. Loni, and L. Canham, *Mesoporous Silicon : A Platform for the Delivery of Therapeutics*, 101 (2007).
- [25] A. Henschel, T. Hofmann, P. Huber, and K. Knorr, *Preferred Orientations and Stability of Medium Length n -Alkanes Solidified in Mesoporous Silicon*, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **75**, 21607 (2007).  
DOI:10.1103/PhysRevE.75.021607.
- [26] A. Henschel, P. Huber, and K. Knorr, *Crystallization of Medium-Length 1-Alcohols in Mesoporous Silicon: An x-Ray Diffraction Study*, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **77**, 42602 (2008).  
DOI:10.1103/PhysRevE.77.042602.

- [27] A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, Y. F. Zabashta, K. I. Hnatiuk, R. V Dinzhos, M. M. Lazarenko, Y. E. Grabovskii, and L. A. Bulavin, *Two-Dimensional Ordered Crystal Structure Formed by Chain Molecules in the Pores of Solid Matrix*, in *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics*, edited by L. Y. O. Fesenko, Vol. 221 (2019), pp. 387–395.
- [28] A. Talik, M. Tarnacka, A. Minecka, B. Hachuła, J. Grelska, K. Jurkiewicz, K. Kaminski, M. Paluch, and E. Kaminska, *Anormal Thermal History Effect on the Structural Dynamics of Probucol Infiltrated into Porous Alumina*, *J. Phys. Chem. C* **125**, 3901 (2021).
- [29] E. J. Anglin, L. Cheng, W. R. Freeman, and M. J. Sailor, *Porous Silicon in Drug Delivery Devices and Materials*, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**, 1266 (2008). DOI:10.1016/j.addr.2008.03.017.
- [30] N. H. Maniya, S. R. Patel, and Z. V. P. Murthy, *Controlled Delivery of Acyclovir from Porous Silicon Micro-and Nanoparticles*, *Appl. Surf. Sci.* **330**, 358 (2015).
- [31] R. Zhang, M. Hua, H. Liu, and J. Li, *How to Design Nanoporous Silica Nanoparticles in Regulating Drug Delivery: Surface Modification and Porous Control*, *Mater. Sci. Eng. B* **263**, 114835 (2021).
- [32] C. Bharti, U. Nagaich, A. K. Pal, and N. Gulati, *Mesoporous Silica Nanoparticles in Target Drug Delivery System: A Review*, *Int. J. Pharm. Investig.* **5**, 124 (2015).
- [33] D. Shi, Y. Zhao, H. Yan, H. Fu, Y. Shen, G. Lu, H. Mei, Y. Qiu, D. Li, and W. Liu, *Antifungal Effects of Undecylenic Acid on the Biofilm Formation of Candida Albicans*, *Int. J. Clin. Pharmacol. Ther.* **54**, 343 (2016).
- [34] Z. I. Day, A. J. Mayfosh, M.-C. Giel, Y. Hong, S. A. Williams, J. P. Santavanond, T. F. Rau, I. K. Poon, and M. D. Hulett, *Novel Formulation of Undecylenic Acid Induces Tumor Cell Apoptosis*, *Int. J. Mol. Sci.* **23**, 14170 (2022).
- [35] M. M. Lazarenko, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, K. I. Hnatiuk, O. F.

- Demidiuk, K. S. Yablochkova, N. O. Atamas, and M. V Lazarenko, *Topological Solitons in Chain Molecular Crystals with Stoichiometric Obstacles and Hydrogen Bonds*, *J. Phys. Chem. Solids* **144**, 109514 (2020).
- [36] M. M. Lazarenko, S. A. Alekseev, K. I. Hnatiuk, R. V Dinzhos, M. S. Nizameev, N. S. Koseva, F. Ublekov, A. G. Kuzmich, E. G. Rudnikov, K. S. Yablochkova, Y. F. Zabashta, and others, *The Impact of the Silica Gel Structure and Surface Chemistry on the Melting of Aliphatic Nanocrystals: Thermodynamic Model and Experiment*, *J. Phys. Chem. Solids* **161**, 110426 (2022).
- [37] K. I. Hnatiuk, Y. F. Zabashta, M. M. Lazarenko, S. A. Alekseev, K. S. Yablochkova, M. V Ushcats, R. V Dinzhos, L. Y. Vergun, D. A. Andrusenko, A. N. Alekseev, and L. A. Bulavin, *Dielectric Relaxation in Nanocrystals: A Scale Effect*, *J. Phys. Chem. C* **127**, 12107 (2023).  
DOI:10.1021/acs.jpcc.3c01523.
- [38] K. I. Hnatiuk, M. M. Lazarenko, K. S. Alekseev, S.A Razghonova, K. S. Yablochkova, R. V. Dinzhos, N. M. Fialko, M. V. Lazarenko, and A. N. Alekseev, *Investigation of Relaxation Processes and Phase Transitions in the Silica Gel-Undecylenic Acid System Using IR Spectra in a Wide Temperature Range*, in *XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals"* (Kyiv, Ukraine, 2021).
- [39] R.-A. Mitran, S. Ioni\ctă, D. Lincu, D. Berger, and C. Matei, *A Review of Composite Phase Change Materials Based on Porous Silica Nanomaterials for Latent Heat Storage Applications*, *Molecules* **26**, 241 (2021).
- [40] M. Hartmann and W. Schwieger, *Hierarchically-Structured Porous Materials: From Basic Understanding to Applications*, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 3311 (2016).
- [41] T. D. Bennett, F.-X. Coudert, S. L. James, and A. I. Cooper, *The Changing State of Porous Materials*, *Nat. Mater.* **20**, 1179 (2021).
- [42] S. Rashidi, M. H. Kashefi, K. C. Kim, and O. Samimi-Abianeh, *Potentials of Porous Materials for Energy Management in Heat Exchangers--A Comprehensive Review*, *Appl. Energy* **243**, 206 (2019).

- [43] A. N. Alekseev, M. M. Lazarenko, S. A. Alekseev, K. S. Yablochkova, R. V. Dinzhos, M. V. Ushcats, S. V. Vasylyuk, D. A. Andrusenko, and M. V. Lazarenko, *Topological Solitons in Crystals Formed by Aliphatic Molecules with Dimeric Rings*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **721**, 74 (2021).
- [44] M. M. Lazarenko, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, Y. E. Grabovsky, M. V. Lazarenko, and K. I. Hnatiuk, *Structure and Thermal Motion of 1-Octadecene, Confined in the Pores of Porous Silicon*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **674:1**, 19 (2019).
- [45] K. I. Hnatiuk, R. V. Dinzhos, M. S. Simeonov, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, V. V. Sirko, Y. F. Zabashta, N. S. Koseva, and M. M. Lazarenko, *Melting of 1-Octadecene inside the Pores of Open-Morphology Silica Gel: Thermodynamic Model and Experimental Studies*, *J. Therm. Anal. Calorim.* **141**, 1243 (2020).
- [46] H. K. Christenson, *Confinement Effects on Freezing and Melting*, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, R95 (2001).
- [47] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak, *Effects of Confinement on Freezing and Melting*, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, R15 (2006).
- [48] F. C. Meldrum and C. O'Shaughnessy, *Crystallization in Confinement*, *Adv. Mater.* **32**, 2001068 (2020).
- [49] A. Henschel, P. Huber, and K. Knorr, *Crystallization of Medium-Length 1-Alcohols in Mesoporous Silicon: An x-Ray Diffraction Study*, *Phys. Rev. E* **77**, 42602 (2008).
- [50] S. Jähnert, F. V. Chávez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schönhoff, and G. H. Findenegg, *Melting and Freezing of Water in Cylindrical Silica Nanopores*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6039 (2008).
- [51] M. M. Lazarenko, S. A. Alekseev, K. I. Hnatiuk, R. V. Dinzhos, M. S. Nizameev, N. S. Koseva, F. Ublekov, A. G. Kuzmich, E. G. Rudnikov, K. S. Yablochkova, and others, *The Impact of the Silica Gel Structure and Surface Chemistry on the Melting of Aliphatic Nanocrystals: Thermodynamic Model and Experiment*, *J. Phys. Chem. Solids* 110426 (2022).

- [52] M. M. Lazarenko, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, Y. E. Grabovsky, M. V Lazarenko, and K. I. Hnatiuk, *Structure and Thermal Motion of 1-Octadecene, Confined in the Pores of Porous Silicon*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (2019).
- [53] P. Huber, D. Wallacher, J. Albers, and K. Knorr, *Quenching of Lamellar Ordering in an N-Alkane Embedded in Nanopores*, EPL (Europhysics Lett. **65**, 351 (2004).
- [54] K. I. Hnatiuk, R. V Dinzhos, M. S. Simeonov, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, V. V Sirko, Y. F. Zabashta, N. S. Koseva, and M. M. Lazarenko, *Melting of 1-Octadecene inside the Pores of Open-Morphology Silica Gel: Thermodynamic Model and Experimental Studies*, J. Therm. Anal. Calorim. 1 (2019).
- [55] K. Nanjundiah and A. Dhinojwala, *Confinement-Induced Ordering of Alkanes between an Elastomer and a Solid Surface*, Phys. Rev. Lett. **95**, 154301 (2005).
- [56] X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, B. M. Ocko, and M. Deutsch, *Surface Crystallization of Liquid Normal-Alkanes*, Phys. Rev. Lett. **70**, 958 (1993).
- [57] K. Schappert, L. Gemmel, D. Meisberger, and R. Pelster, *Elasticity and Phase Behaviour of N-Heptane and n-Nonane in Nanopores*, Europhys. Lett. **111**, 56003 (2015).
- [58] A. S. Davydov, *Quantum Mechanics: International Series in Natural Philosophy*, Vol. 1 (Elsevier, 2013).
- [59] J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids-Oxford Univ, Press-1946* (1946).
- [60] L. A. Bulavin and Y. F. Zabashta, *Local Maxwellian Distribution in Fluids*, Ukr. J. Phys. **57**, 1156 (2012).
- [61] Ю. Ф. Забашта, *Колебательная Релаксация в Кристаллизирующихся Полимерах*, Український Фізичний Журнал **30**, 112 (1985).
- [62] O. M. Alekseev, K. M. Kovalov, M. M. Lazarenko, M. V Lazarenko, Y. E. Grabovskii, and S. Y. U. Tkachov, *Nature of Dielectric Relaxation in Microcrystalline Cellulose*, Cellul. Chem. Technol. **53**, 15 (2019).
- [63] L. D. Landau, E. M. Lifšic, E. M. Lifshitz, A. M. Kosevich, and L. P. Pitaevskii, *Theory of Elasticity. 3rd Edition*, Vol. 7 (2012).
- [64] P. Olla, *An Introduction to Thermodynamics and Statistical Physics* (Springer,

- 2015).
- [65] W. A. Harrison, *Solid State Theory* (Courier Corporation, 1980).
- [66] A. S. Davydov, *Solid State Theory*, Publ. by Nauk. Eds (1976).
- [67] P. K. Mukherjee, *Elastic Properties of the RIV--RIII Rotator Phases of Alkanes*, *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 1066 (2011).
- [68] P. K. Mukherjee, *Phase Transitions among the Rotator Phases of the Normal Alkanes: A Review*, *Phys. Rep.* **588**, 1 (2015).
- [69] M. Mansfield and R. H. Boyd, *Molecular Motions, the  $\alpha$  Relaxation, and Chain Transport in Polyethylene Crystals*, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **16**, 1227 (1978).
- [70] T. Yokoyama, N. Achiwa, and M. Suzuki, *Neutron Incoherent Inelastic Scattering of Oriented Oleic Acid Crystal*, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1519 (1999).
- [71] A. V Savin and L. I. Manevitch, *Solitons in Crystalline Polyethylene: A Chain Surrounded by Immovable Neighbors*, *Phys. Rev. B* **58**, 11386 (1998).
- [72] O. M. Alekseev, S. O. Alekseev, L. A. Bulavin, M. M. Lazarenko, and O. M. Maiko, *Phase Transitions in Chain Molecular Polycrystals of 1-Octadecene*, *Ukr. J. Phys* **53**, 882 (2008).
- [73] O. M. Alekseev, S. O. Alekseev, Y. F. Zabashta, M. M. Lazarenko, K. I. Hnatiuk, M. V Lazarenko, R. V Dinzhos, and M. S. Simeonov, *Influence of Open-Porous System on the Solid-State Phase Transition in 1-Octadecene*, *Ukr. J. Phys.* **64**, 340 (2019).
- [74] M. Del Zoppo and G. Zerbi, *Surface Melting in Crystalline Polymethylene Systems: Fatty Acids*, *Polymer (Guildf)*. **31**, 658 (1990).
- [75] O. Alekseev, M. Lazarenko, G. ka, T. Bezrodnaya, and A. Sendzyuk, *Peculiarities of the Thermal Motion in Crystals Formed by Cetyltrimethylammonium Bromide Molecules*, *Ukr. J. Phys.* **55**, 972 (2010).
- [76] S. E. Barrows and T. H. Eberlein, *Understanding Rotation about a C=C Double Bond*, *J. Chem. Educ.* **82**, 1329 (2005).
- [77] A. Bitar, N. M. Ahmad, H. Fessi, and A. Elaissari, *Silica-Based Nanoparticles*

- for Biomedical Applications*, Drug Discov. Today **17**, 1147 (2012).
- [78] T. I. Janjua, Y. Cao, C. Yu, and A. Popat, *Clinical Translation of Silica Nanoparticles*, Nat. Rev. Mater. **6**, 1072 (2021).
- [79] P. Huber, V. P. Soprunyuk, and K. Knorr, *Structural Transformations of Even-Numbered n-Alkanes Confined in Mesopores*, Phys. Rev. E **74**, 31610 (2006).
- [80] C. Zhang, H. Yu, Y. Shen, X. Ni, S. Shen, and U. N. Das, *Polyunsaturated Fatty Acids Trigger Apoptosis of Colon Cancer Cells through a Mitochondrial Pathway*, Arch. Med. Sci. **11**, 1081 (2015).
- [81] J. Dai, J. Shen, W. Pan, S. Shen, and U. N. Das, *Effects of Polyunsaturated Fatty Acids on the Growth of Gastric Cancer Cells in Vitro*, Lipids Health Dis. **12**, 1 (2013).
- [82] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
- [83] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications* (Academic press, 2013).
- [84] A. N. Alekseev, M. M. Lazarenko, M. V Lazarenko, K. N. Kovalev, and S. Y. Tkachev, *Characterization of Dielectric Properties in Liquid--Solid Phase Transition*, Inorg. Mater. **53**, 1473 (2017).
- [85] А. З. Голик, А. Н. Алексеев, and Ю. Ф. Забашта, *Низкотемпературная Релаксация Диэлектрических Свойств Полиоксиметиленов I. Постановка Вопроса и Методика Исследования*, Український Фізичний Журнал **22**, 944 (1977).
- [86] F. J. Alekseev S.A. Zaitsev V.N., *Organosilicas with Covalently Bonded Groups under Thermochemical Treatment*, Chem. Mater. **18**, 1981 (2006).
- [87] C. L. Yaws, *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons* (William Andrew, 2008).
- [88] L. Yaws Carl, *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds* (Knovel, 2003).

## Додаток 1

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

- [1] M. M. Lazarenko, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, K. I. Hnatiuk, O. F. Demidiuk, K. S. Yablochkova, N. O. Atamas, and M. V Lazarenko, *Topological Solitons in Chain Molecular Crystals with Stoichiometric Obstacles and Hydrogen Bonds*, J. Phys. Chem. Solids **144**, 109514 (2020). **Q2**
- [2] K. I. Hnatiuk, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, Y. E. Grabovsky, K. S. Yablochkova, M. V Lazarenko, and M. M. Lazarenko, *Investigation of the Structure and Mechanisms of Thermal Motion in Nanostructured Undecylenic Acid*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **701**, 16 (2020). **Q3**
- [3] M. M. Lazarenko, S. A. Alekseev, K. I. Hnatiuk, R. V Dinzhos, M. S. Nizameev, N. S. Koseva, F. Ublekov, A. G. Kuzmich, E. G. Rudnikov, K. S. Yablochkova, and others, *The Impact of the Silica Gel Structure and Surface Chemistry on the Melting of Aliphatic Nanocrystals: Thermodynamic Model and Experiment*, J. Phys. Chem. Solids 110426 (2022). **Q2**
- [4] K. I. Hnatiuk, M. M. Lazarenko, S. A. Alekseev, K. S. Razghonova, K. S. Yablochkova, R. V Dinzhos, N. M. Fialko, M. V Lazarenko, and A. N. Alekseev, *Investigation of Relaxation Processes and Phase Transitions in the Silica Gel-Undecylenic Acid System Using IR Spectra in a Wide Temperature Range*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1 (2022). **Q4**
- [5] K. I. Hnatiuk, Y. F. Zabashta, M. M. Lazarenko, S. A. Alekseev, K. S. Yablochkova, M. V Ushcats, R. V Dinzhos, L. Y. Vergun, D. A. Andrusenko, A. N. Alekseev, and L. A. Bulavin, *Dielectric Relaxation in Nanocrystals: A Scale Effect*, J. Phys. Chem. C **127**, 12107 (2023). DOI:10.1021/acs.jpcc.3c01523. **Q1**
- [6] Y. F. Zabashta, M. M. Lazarenko, O. M. Alekseev, M. V Ushcats, K. I. Hnatiuk, R. V Dinzhos, N. M. Fialko, L. Y. Vergun, and L. A. Bulavin,

*Features of Nanocrystal Melting*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1 (2022).Q4

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації*

- [7] M. M. Lazarenko, **K. I. Hnatiuk**, S. A. Alekseev, K. S. Yablochkova, R. V. Dinzhos, F. Ublekov, M. V Lazarenko, D. A. Andrusenko, and A. N. Alekseev, *Low-Temperature Dielectric Relaxation in the System Silica Gel--Undecylenic Acid*, in *2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)* (Sumy, Ukraine, 2020), pp. 01NIC02--1.
- [8] **K. I. Hnatiuk**, M. M. Lazarenko, K. S. Alekseev, S.A Razghonova, K. S. Yablochkova, R. V. Dinzhos, N. M. Fialko, M. V. Lazarenko, and A. N. Alekseev, *Investigation of Relaxation Processes and Phase Transitions in the Silica Gel-Undecylenic Acid System Using IR Spectra in a Wide Temperature Range*, in *XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals"* (Kyiv, Ukraine, 2021)