

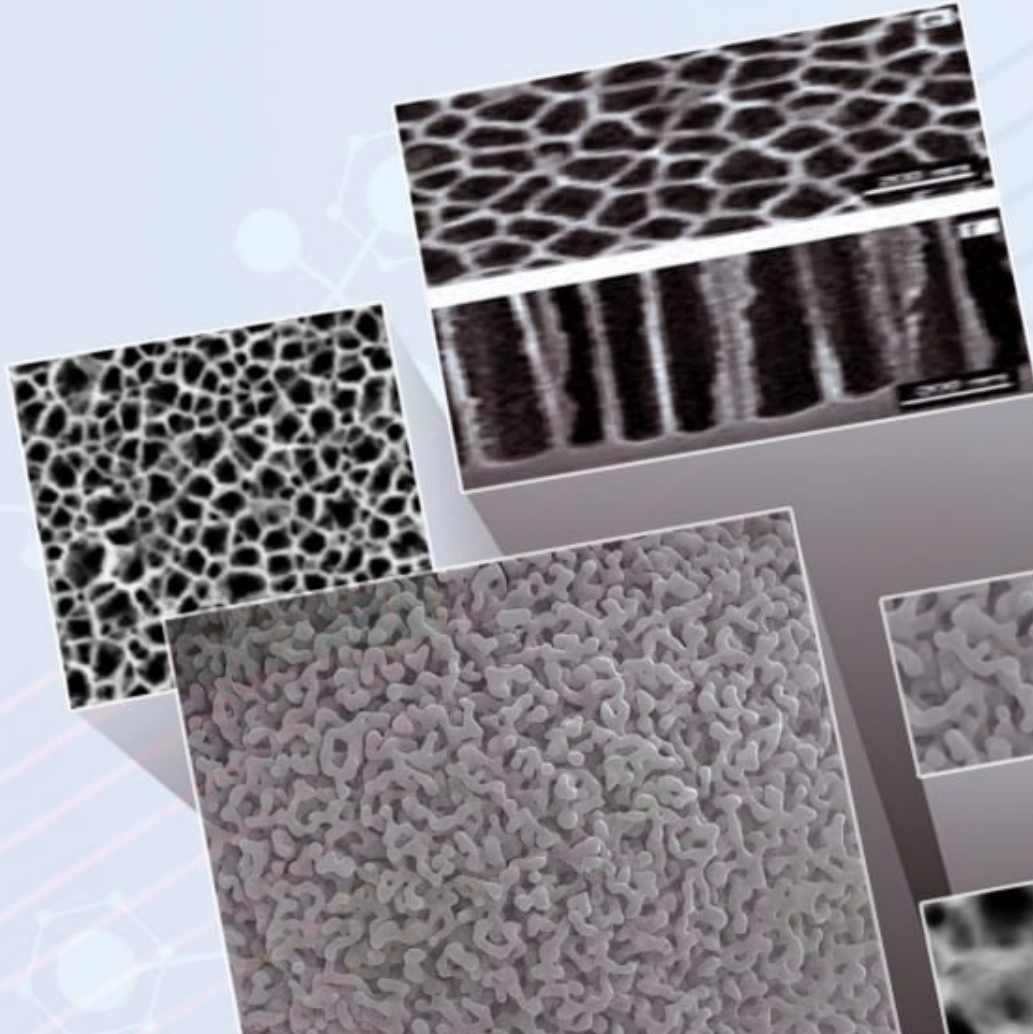
$$T_V^{(C)} = T^{(B)} + \frac{T^{(B)}}{\lambda^{(B)}} \frac{(v_2^{(B)} - v_1^{(B)})}{v_1^{(B)}} (p_V^{(C)} - p^{(B)}) - (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{T^{(B)}}{\lambda^{(B)}} \frac{v_1^{(C)}}{v_1^{(B)}} \frac{F}{V}$$



ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В МАТРИЧНИХ НАНОМОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМАХ

М. М. ЛАЗАРЕНКО
 О. М. АЛЕКСЕЄВ
 Ю. Ф. ЗАБАШТА
 С. О. АЛЕКСЕЄВ

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В МАТРИЧНИХ НАНОМОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМАХ



ISBN 978-617-534-694-5



9 786175 346945

Київський національний університет
імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В МАТРИЧНИХ НАНОМОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМАХ

Монографія

Миколаїв
«Іліон»
2023

УДК 539.2:536.4:538.97:548.3

Ф 16

А В Т О Р И :

М. М. ЛАЗАРЕНКО, доцент кафедри молекулярної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, д-р фіз.-мат. наук, доцент;

О. М. АЛЕКСЕЄВ, старший науковий співробітник НДЛ «Фізика рідин, полімерів та фазових переходів в них» фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.;

Ю. Ф. ЗАБАШТА, професор кафедри молекулярної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, д-р фіз.-мат. наук, професор;

С. О. АЛЕКСЕЄВ, доцент кафедри аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, канд. хім. наук, доцент

Р Е Ц Е Н З Е Н Т И :

С. Г. НЕДІЛЬКО, завідувач НДЛ «Спектроскопія конденсованого стану речовин» фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, д-р фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.;

Е. А. ЛИСЕНКОВ, професор кафедри інтелектуальних інформаційних систем Чорноморського національного університету імені Петра Могили, д-р фіз.-мат. наук, професор

*Рекомендовано до друку Вченою радою
фізичного факультету Київський національний університет
імені Тараса Шевченка (протокол № 11 від 20.03.2023)*

Фазові переходи в матричних наномолекулярних систе-
Ф 16 мах : монографія / М. М. Лазаренко, О. М. Алексєєв, Ю. Ф. За-
башта, С. О. Алексєєв. — Миколаїв : Ліон, 2023. — 164 с.

ISBN 978-617-534-694-5

У монографії представлені результати експериментальних досліджень структури, фазових переходів та механізмів теплового руху в нанокристалах аліфатичних ланцюгів оточених жорсткими матрицями. Описані методи отримання і функціоналізації поверхні пористих матриць та отримання на їх основі композитів. Описана термодинамічна модель фазових переходів у твердих відкрито-пористих системах, яка дає можливість отримувати структурні та енергетичні властивості нанокристалів.

Монографія розрахована на студентів, аспірантів фізичних факультетів університетів, а також науковців, які працюють у галузі фізики та хімії поверхні, фізики наносистем, композитів, фізики твердого тіла та термодинаміки.

УДК 539.2:536.4:538.97:548.3

ISBN 978-617-534-694-5

© Лазаренко М. М., Алексєєв О. М.,
Забашта Ю. Ф., Алексєєв С. О., 2023

З М І С Т

В С Т У П	5
Розділ 1 ТЕРМОДИНАМІЧНА МОДЕЛЬ ПЛАВЛЕННЯ НАНОКРИСТАЛІВ В ТВЕРДІЙ МАТРИЦІ	
1.1 Плавлення нанокристалів у твердій пористій матриці і межі застосування формули Гіббса – Томсона	9
1.2 Термодинамічна модель фазових переходів у твердих відкрито-пористих системах.....	20
Розділ 2 МОЛЕКУЛЯРНІ НАНОКРИСТАЛИ В ПОРИСТОМУ КРЕМНІЇ: СТРУКТУРА, ТЕПЛОВИЙ РУХ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ	
2.1 Одержання та методи характеристики зразків пористого кремнію	29
2.2 Структура аліфатичних молекулярних нанокристалів в пористому кремнії	40
2.3 Фазові переходи в системах аліфатичних молекулярних нанокристалів в пористому кремнії	47
2.4 Дослідження фазових переходів нанокристалів в пористому кремнії методом ІЧ-спектроскопії	51
2.5 Механізми теплового руху при фазових переходах в нанокристалах	66
2.5.1 Механізми теплового руху в нанокристалах 1-октадецену	66
2.5.2 Механізми теплового руху в нанокристалах ундеценової кислоти у пористому кремнії	69
<i>Висновки розділу 2</i>	72
Розділ 3 МОЛЕКУЛЯРНІ НАНОКРИСТАЛИ В СИЛІКАГЕЛЯХ: СТРУКТУРА, ТЕПЛОВИЙ РУХ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ	
3.1 Силікагель та методи його функціоналізації	74

3.1.1	Матеріали, методики та методи дослідження	74
3.1.2	Функціональні групи на поверхні силікагелів	76
3.1.3	Морфологічні характеристики вихідних та функціоналізованих силікагелів	80
3.2	Визначення вмісту органічних сполук в порах силікагелів та закріплених на поверхні функціональних груп методом термічного аналізу	84
3.3	Структура аліфатичних молекулярних нанокристалів в порах силікагелів з різною поверхневою функціоналізацією	87
3.3.1	Структура 1-октадецену в порах силікагеля	87
3.3.2	Структура ундеценової кислоти в порах силікагелю	92
3.3.3	Двовірно- та трьохвірнопорядкована кристалічна структура систем з ланцюгових молекул в жорсткому оточенні пористого кремнію та силікагелю	94
3.4	Фазові переходи в системах аліфатичних молекулярних нанокристалів в матриці силікагелів	102
3.4.1	Фазові переходи в кристалах 1-октадецену в оточенні силікагелю	103
3.5	Дослідження фазових переходів нанокристалів в силікагелях методом ІЧ-спектроскопії	108
3.6	Залежність температури та теплоти плавлення нанокристалів від відношення площі поверхні пор до їх об'єму (F/V)	124
3.7	Залежність температури та теплоти фазового переходу до ротаційно-кристалічної фази нанокристалів від F/V	134
3.8	Енергетичні параметри поверхневого шару нанокристалів	138
3.9	Механізми теплового руху при фазових переходах аліфатичних молекулярних нанокристалів в матриці силікагелів	146
	<i>Висновки до розділу 3</i>	151
	ВИСНОВКИ	153
	ЛІТЕРАТУРА	155

ВСТУП

Більшість фізичних властивостей речовини в конденсованому стані визначається її молекулярною та надмолекулярною структурою, наявністю та вкладом різних типів міжчастинкової взаємодії (електростатичні, Ван-дер-Ваальсівські та водневі зв'язки), характером та особливостями теплового руху в ній. Електричні та магнітні властивості речовини в основному залежать від її електронної та іонної структури, але при достатньо низьких частотах зовнішнього впливу вклад вказаних факторів також може бути суттєвим. Серед багатьох особливостей структурної організації реальної речовини в конденсованому стані на атомному або молекулярному рівні однією із найбільш універсальних є наявність поверхневих шарів, які розділяють області із структурою різного типу. В твердому тілі це можуть бути поверхні кристалітів та включень іншої фази, доменні стінки та ін. В дисперсних колоїдних системах на фізичні властивості суттєво впливає наявність поверхні твердих частинок (золь) або краплин рідини іншого складу (емульсія) у неперервному рідкому дисперсійному середовищі. Спільною рисою цих поверхневих шарів є відмінність їх атомної або молекулярної структури від структури твердої макрофази кластерів та від структури макроїдини, що є наслідком зміни ближнього порядку із розмірністю 2D у розташуванні структурних елементів поверхневих шарів у порівнянні з ближнім порядком у об'ємі (3D). Це призводить до появи анізотропії молекулярної взаємодії та, можливо, до появи нових механізмів теплового руху в них, зокрема пов'язаних з виникненням та рухом лінійних та поверхневих топологічних солітонів (локальних топологічних дефектів).

Експериментальні дослідження фізичних властивостей у більшості випадків поводяться на макроскопічних зразках.

Їх властивості є суперпозицією властивостей матриць або кластерів об'ємної фази та згаданих вище поверхневих шарів, які можна назвати плівковою фазою. Винятками є, звичайно, монокристали та ізотропні рідини, для яких існуванням плівкової фази можна знехтувати, та об'єкти подібні до лентгюнівських плівок, які можна розглядати, як окрему плівкову фазу. Однак, такі дослідження можуть поводитися лише в обмежених інтервалах температур та тисків.

Значно більше можливостей для дослідження фізичних властивостей плівкової фази під впливом температури та тиску дають матричні композиційні матеріали, які складаються з твердої пористої матриці з включеннями різної природи (метали, інертні гази, вода, органічні речовини). Збільшення загального об'єму пор при зменшенні їх розмірів збільшує вклад плівкової фази у фізичні властивості зразку, що реєструються в експерименті. Використання сучасних експериментальних методів дослідження пористої структури матриці, а також можливість прогнозованої зміни їх структури та хімічної модифікації поверхні пор дає змогу виділення вкладу властивостей плівкової фази із результатів дослідження фізичних властивостей таких композитів. Зміна розмірів пор в інтервалі 2–100 нм дозволяє вивчати також фізичні властивості систем наночастинок, обмежених твердою матрицею, які можуть значно відрізнятися від властивостей систем наночастинок без таких обмежень, при зміні температури та тиску. Ці відмінності можуть бути обумовлені, зокрема, особливостями взаємодії нановключень та пор з різною хімією поверхні, а також із різницею коефіцієнтів теплового розширення матриці та включень. При підвищенні температури та (або) тиску в конденсованій речовині відбуваються зміни її структури на надмолекулярному рівні, які можуть бути повільними та поступовими (теплове розширення, механічна деформація) і приводити до кількісної зміни параметрів існуючих елементів структури (гратки) із збереженням особливостей теплового руху в системі. При цьому у достатньо вузьких областях температури T та тиску P структура системи та (або) харак-

тер її теплового руху може змінюватися досить різко – це фазові переходи. На експерименті фазовий перехід звичайно спостерігається при будь якій частоті f зовнішнього впливу або реєстрації, і його координати в площині (T, P) практично не залежать від f . Якщо ж при зміні температури або тиску в області T, P з'являються нові моди теплового руху, але структура системи якісно не змінюється і положення особливої точки (T, P) залежить від частоти зовнішнього впливу в експерименті – це релаксаційний процес.

Наявність плівкової фази в твердих матричних наномолекулярних системах суттєво впливає на фазові переходи та релаксаційні явища в них і є предметом багатьох сучасних досліджень. Окрім створення фундаментальних моделей, які пов'язують особливості структури цих систем та механізми теплового руху в них з комплексом фізичних властивостей, що спостерігаються в експерименті, результати таких досліджень мають важливе прикладне значення для вирішення багатьох актуальних проблем енергетики, екології та медицини. Зокрема, матричні пористі системи з органічними включеннями можуть використовуватися в зеленій енергетиці як теплові акумулятори при роботі з джерелами енергії періодичної дії (сонце) [1–4]. Оскільки структура речовини в порах може суттєво відрізнятися від її структури в макро об'ємі, то внаслідок цього може, наприклад, змінюватися розчинність у воді та біологічних рідинах [5]. Це дає можливість використовувати такі матеріали у фармакології для адресної доставки ліків та регулювання швидкості їх вивільнення при заданих зовнішніх параметрах (температура, pH) [5; 6]. Можливість такого регулювання дозволяє використовувати лікарські компоненти з дуже високою антимикробною та антивірусною активністю, які в чистому вигляді можуть зашкодити організму [5–9]. Інформація про стан речовини та його зміну в порах гірських порід та ґрунту є дуже важливою для вирішення багатьох проблем в будівництві та екології довкілля (морозне спучування ґрунтів, танення вічної мерзлоти внаслідок глобального потепління), а також для вдосконалення методів

видобутку нафти та газу [10]. Широке використання матричних пористих систем з модифікованою поверхнею як сорбентів, а також для гетерогенного каталізу в промисловості також потребує подальшого вивчення їх фізико-хімічних властивостей і створення фундаментальних моделей процесів, які в них відбуваються.

В наступних розділах разом з літературним оглядом викладені результати проведених нами комплексних досліджень фізичних властивостей наномолекулярних систем, що складаються з аліфатичних молекул у твердих матрицях з різними геометрією, розмірами та хімією поверхні пор в широкому діапазоні температур, який включає області фазових переходів і релаксаційних процесів в твердому стані та плавлення нанокристалів. На основі сучасних наукових уявлень та одержаних експериментальних результатів запропоновані молекулярні моделі явищ, які спостерігаються. Також запропоновано нова термодинамічна модель плавлення системи нанорозмірних кристалів в твердій пористій матриці, яка на відміну від моделі Гіббса – Томсона дозволяє описати залежності температури та теплоти фазових переходів від універсального параметру F/V (F – питома поверхня пор, V – питомий об'єм пор), який не залежить від геометрії нескінченного кластеру пор та їх розподілу за розмірами. Ця модель дозволяє визначити з експерименту такі параметри нанокристалів, як їх густину, величини структурних напружень в них, різницю поверхневих натягів та різницю ентропій поверхневих фаз, які приходиться на одиницю площі на межі «нанокристал-матриця» та «розплав-матриця» при плавленні нанокристалу.

Розділ 1

ТЕРМОДИНАМІЧНА МОДЕЛЬ ПЛАВЛЕННЯ НАНОКРИСТАЛІВ В ТВЕРДІЙ МАТРИЦІ

1.1 Плавлення нанокристалів у твердій пористій матриці і межі застосування формули Гіббса – Томсона

Одним з методів отримання нанокристалів є розміщення розплаву або розчину речовини в пористу матрицю з подальшим охолодженням чи випаровуванням розчинника. Для кристалічних включень використовують матриці, температура плавлення яких (якщо остання є кристалічною) або температура їх розм'якшення (якщо матриця є аморфною), істотно перевищує температуру плавлення кристалічних включень. Будемо називати останні кристалітами, оточеними твердим середовищем.

Зазвичай [5; 11–24] вважають, що експериментальна залежність температури плавлення T_m такого кристаліту від його розміру описується формулою Гіббса – Томсона.

$$T_m = T_\infty \left(1 - \frac{2\sigma_{AB}v_B}{\lambda_0 L} \right), \quad (1.1)$$

де L – радіус кристаліту (передбачається, що кристаліт має форму сфери), T_∞ – температура плавлення кристаліта нескінченних розмірів, λ_0 – теплота плавлення, що приходить на одну частинку, v_B – об'єм частинки кристаліту, σ_{AB} – коефіцієнт поверхневого натягу на межі «кристал-розплав».

Як відомо [24–27] ця формула виведена для кристалітів, оточених переохолодженим розплавом. У зв'язку з цим виникає питання, чи правомірно використовувати формулу Гіббса –

Томсона стосовно кристалітів, оточених твердою сферою. Розглянемо детально виведення цієї формули.

Як відомо [25; 26; 28], сутність підходу, застосованого Томсоном для опису фазових переходів, зводиться до наступного.

Введемо позначення: розплав – фаза A , кристал – фаза B , N – загальна кількість частинок у системі, N_A і N_B – числа частинок у фазах A і B , μ_A та μ_B – хімічні потенціали цих фаз.

Очевидною є рівність

$$N = N_A + N_B. \quad (1.2)$$

У випадку, коли система знаходиться у фазі A , її термодинамічний потенціал дорівнює

$$\Phi_A = N\mu_A. \quad (1.3)$$

У випадку, коли в системі з'являється кристал, її термодинамічний потенціал стає рівним

$$\Phi_{AB} = N_A\mu_A + N_B\mu_B + \sigma_{AB}4\pi r^2, \quad (1.4)$$

де r – радіус виникнення кристаліту.

Для різниці термодинамічного потенціалу $\Delta\Phi = \Phi_{AB} - \Phi_A$ з урахуванням рівності (1.2) та очевидної формули

$$N_B = \frac{4\pi r^3}{3v_B} \quad (1.5)$$

отримуємо вираз

$$\Delta\Phi = -(\mu_A - \mu_B)\frac{4\pi r^3}{3v_B} + \sigma_{AB}4\pi r^2. \quad (1.6)$$

Розв'язуючи рівняння

$$\frac{\partial\Delta\Phi}{\partial r} = 0, \quad (1.7)$$

приходимо до висновку, що при значенні радіуса r , який називається критичним, та дорівнює

$$R = \frac{2\sigma_{AB}V_B}{\mu_A - \mu_B}, \quad (1.8)$$

функція (1.6) має максимум.

Розкладаючи $\mu_A - \mu_B$ в ряд по ступеням $\frac{T_\infty - T}{T_\infty}$, де T - температура, та обмежуючись членом першого ступеню, отримуємо формулу

$$\mu_A - \mu_B = \lambda \frac{T_\infty - T}{T_\infty}, \quad (1.9)$$

яка визначає залежність критичного радіуса R від температури.

Описуючи за допомогою моделі Томсона плавлення кристаліту, оточеного твердим середовищем, припускають, що для останнього залежність різниці термодинамічних потенціалів $\Delta\Phi$ від радіусу кристаліту r виражається формулою (1.6), тобто має той же вигляд, що і для кристаліту, оточеного переохолодженим розплавом.

Згідно з цією формулою при $r < R$ зменшення радіусу супроводжується зменшенням термодинамічного потенціалу. Це означає, що при $r < R$ зменшення радіусу відбувається спонтанно. Таке зменшення викликане тим, що частинки переходять з поверхні кристаліту в навколишній розплав. Іншими словами, при $r < R$ відбувається спонтанне плавлення кристаліту.

Ототожнюючи радіус r томсонівської моделі з радіусом кристаліту L , оточеного твердим середовищем, приходять до висновку, що при $L < R$ цей кристаліт повинен плавитись. Відповідно, умовою початку плавлення є рівність

$$L = R, \quad (1.10)$$

підставляючи в яку вирази (1.8, 1.9), отримують формулу Гіббса - Томсона (1.1).

Залежність $\Delta\Phi(r)$, для випадку, коли виконується рівність (1.10) і температура дорівнює T_m , зображена на рис. 1.1а.

Згідно формулі (1.8) при виконанні рівності (1.10) справедливе співвідношення

$$\mu_A - \mu_B = \frac{2\sigma_{AB}V_B}{L}, \quad (1.11)$$

підставляючи яке у вираз (1.6) для висоти максимуму h функції $\Delta\Phi(r)$, отримуємо формулу

$$h = \frac{\sigma_{AB} 4\pi L^2}{3}. \quad (1.12)$$

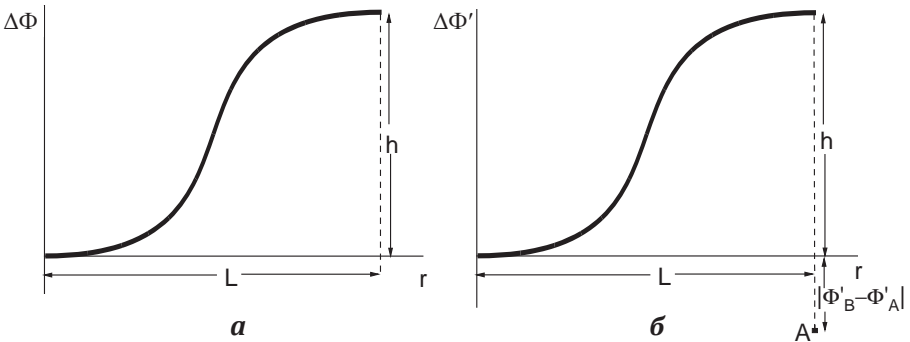


Рисунок 1.1 – Залежність різниці термодинамічних потенціалів $\Delta\Phi$ і $\Delta\Phi'$ від радіусу кристаліту r при температурі T_m :

- a** – для кристаліту, оточеного переохолодженим розплавом,
 - б** – для кристаліту, оточеного твердою матрицею
- (h – висота максимуму функції $\Delta\Phi(r)$, L – радіус кристаліту)

Дотримуючись підходу Томсона, визначимо вид залежності різниці термодинамічних потенціалів $\Delta\Phi$ від радіусу кристаліту r для випадку, коли кристаліт оточений твердим середовищем.

Будемо вважати, що пружні модулі твердого середовища істотно перевищують модулі кристаліту, тому зміни, що відбуваються в кристаліті, фактично не впливатимуть на стан оточуючого середовища.

Очевидно, що речовина в кристаліті (включення) може бути в трьох різних фізичних станах.

Стан перший: включення складається повністю із кристалічної фази. Термодинамічний потенціал Φ'_B для цього випадку дорівнює

$$\Phi'_B = N\mu_B + \sigma_{BC} 4\pi L^2, \quad (1.13)$$

де σ_{BC} – коефіцієнт поверхневого натягу на межі «кристал – оточення».

Стан другий: включення складається повністю із розплаву. Термодинамічний потенціал Φ'_A для цього випадку дорівнює

$$\Phi'_A = N\mu_A + \sigma_{AC} 4\pi L^2, \quad (1.14)$$

де σ_{AC} – коефіцієнт поверхневого натягу на межі «розплав – оточення».

Стан третій: включення частково розплавлено. В цьому випадку включення складається з двох областей: внутрішня сфера з радіусом r , яка заповнена кристалічною фазою, і сферичної оболонки з товщиною стінки $L - r$, яка заповнена розплавом. Для такої моделі включення термодинамічний потенціал Φ_{AB} дорівнює

$$\Phi'_{AB} = \sigma_{AC} 4\pi L^2 + N_A \mu_A + N_B \mu_B + \sigma_{AB} 4\pi r^2. \quad (1.15)$$

Таким чином, термодинамічний потенціал Φ' кристаліту, оточеного твердим середовищем, визначається виразом

$$\Phi' = \begin{cases} \Phi'_A, & (r = 0); \\ \Phi'_{AB}, & (0 < r < L); \\ \Phi'_B, & (r = L). \end{cases} \quad (1.16)$$

За аналогією з томсонівською моделлю розглянемо різницю термодинамічних потенціалів $\Delta\Phi' = \Phi' - \Phi'_A$, яка відповідно до формули (1.16) може бути записана у вигляді

$$\Delta\Phi' = \begin{cases} \Phi'_{AB} - \Phi'_A, & (0 \leq r < L); \\ \Phi'_B - \Phi'_A, & (r = L). \end{cases} \quad (1.17)$$

Використовуючи рівності (1.14, 1.15, 1.2, 1.5), отримуємо функцію $\Phi'_{AB} - \Phi'_A$, яка за формою співпадає з функцією (1.6), що фігурує в моделі Гіббса – Томсона

$$\Phi'_{AB} - \Phi'_A = -(\mu_A - \mu_B) \frac{4\pi r^3}{3v_B} + \sigma_{AB} 4\pi r^2, \quad (1.18)$$

але на відміну від функції (1.6) областю визначення функції (1.18) є інтервал $0 \leq r < L$: в точці $r = L$ функція (1.18) не визначена.

Згідно виразів (1.13, 1.14) в цій точці функція $\Delta\Phi'$ дорівнює

$$\Phi'_B - \Phi'_A = (\mu_B - \mu_A) N + (\sigma_{BC} - \sigma_{AC}) 4\pi L^2. \quad (1.19)$$

Враховуючи формулу $N = \frac{4\pi r^3}{3v_B}$ і ту обставину, що при

$r = L$, справедлива формула (1.11), вираз (1.19) має вигляд

$$\Phi'_B - \Phi'_A = -4\pi L^2 \left(\frac{2}{3} \sigma_{AB} + \sigma_{AC} - \sigma_{BC} \right). \quad (1.20)$$

Графік залежності $\Delta\Phi'(r)$ при $T = T_m$ зображений на рис. 1.1б. Як видно з рис. 1.1б, при $r = L$ значення цієї функції визначається точкою A , тобто при $r = L$ ця функція має розрив H , рівний сумі

$$H = h + |\Phi'_B - \Phi'_A|. \quad (1.21)$$

Використовуючи формули (1.12) та (1.20), перепишемо вираз (1.21) у вигляді

$$H = (\sigma_{AB} + \sigma_{AC} - \sigma_{BC}) 4\pi L^2. \quad (1.22)$$

Наявність розриву означає, що температура T_m не є температурою плавлення кристалітів, оточених твердим середовищем. Дійсно, за цієї температури кристаліт має термодинамічний потенціал Φ_A , і спонтанне його зменшення, пов'язане з плавленням, починається, як це видно з рис. 1.1б, лише після того, як кристаліт одержить додаткову енергією, рівну H . Іншими словами, формула Томсона не застосовна до плавлення кристаліту, що оточений твердою матрицею.

Спробуємо за допомогою формули Гіббса – Томсона описати експериментальні данні.

Згідно (1.1), залежність температури плавлення T_m від оберненого значення радіуса кристаліту $\frac{1}{L}$ описується формулою:

$$T_m = T_\infty - \beta \frac{1}{L}, \quad (1.23)$$

де

$$\beta = \frac{2T_\infty \sigma_{AB} V_B}{\lambda_0}. \quad (1.24)$$

Як бачимо, цей коефіцієнт містить тільки характеристики кристаліта. Тобто, вказаний нахил (β) повинен залишатися постійним при будь-якому оточенні кристаліту. Перевіримо, чи відповідає ця особливість формули Гіббса – Томсона існуючим експериментальним даним.

Розглянемо експериментальні залежності температур фазових переходів в системах нанокристалів, які утворені з лінійних аліфатичних ланцюгів, що утворюють лямелярну структуру. В якості таких систем нанокристалів виберемо *n*-алкан тетракозан ($n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$) [16] та октакозан octacosane ($n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$) [29], в оточенні пористих матриць CPGs, Silica gels (SGs) та SBA-15. Кожна з матриць має певний набір пор. CPG і SG мають невпорядковані тривимірні (3D) мережі пор, пори SBA-15 є впорядкованими

одновимірними (1D) каналами. Залежності температур фазового переходу в твердому стані T_{s-s} та плавлення T_m для $C_{24}H_{50}$ та $C_{28}H_{58}$ від оберненого розміру пор, згідно з роботами [16; 29] приведені на рис. 1.2а та рис. 1.2б, відповідно.

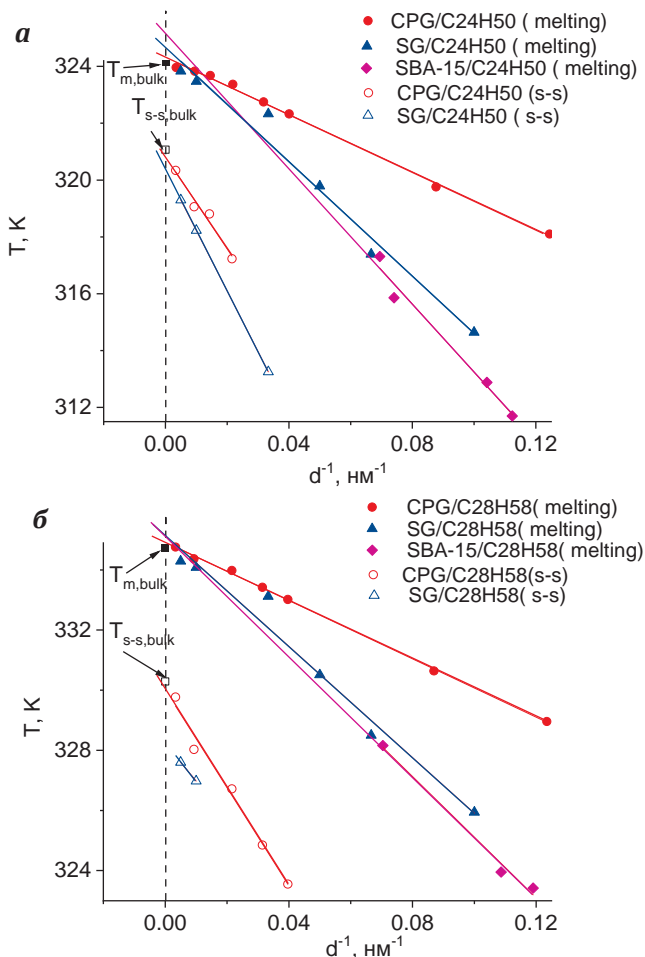


Рисунок 1.2 – Залежність температур фазового переходу в твердому стані T_{s-s} та плавлення T_m для $C_{24}H_{50}$ (а) та $C_{28}H_{58}$ (б) від оберненого розміру пор [16; 29]

Як видно з рис. 1.2, нахил прямих як для плавлення, так і фазового переходу в твердому стані, а відповідно і коефіцієнт β (табл. 1.1), різний для нанокристалів, включених в пори матриць однакової природи, але з різною будовою пор. Аналогічна поведінка спостерігалась також в інших роботах для *n*-гексадекану та *n*-нонадекану [18; 20; 30], докозану [31].

Таблиця 1.1 – Значення коефіцієнта β

		CPG	SG	SBA-15	CPG	SG
		T_m			T_{s-s}	
β , К·нм	C ₂₄ H ₅₀	51±1	101±8	120±13	162±22	214±1
	C ₂₈ H ₅₈	48.5±0.7	92±8	101±10	163±12	124

Наведені вище аргументи дозволяють зробити висновок, що формула Гіббса – Томсона незастосовна по відношенню до кристалітів, оточених твердим середовищем різної будови.

Нижче розглянемо експериментальні залежності температур фазових переходів від розміру нанокристалів, які утворені з лінійних аліфатичних ланцюгів та оточені матрицями однакової будови, але різної хімічної будови поверхні пор (силікагелю з різними поверхневими групами –ОН, –ТМS). Розглянемо системи лямелярних нанокристалів, що утворені 1-октадеценом [32] та ундецевою кислотою [33] в таких матрицях. Молекули таких нанокристалів мають подвійні зв'язки та/або кислотні групи.

Залежності температури фазових переходів від оберненого розміру пор силікагелю в нанокристалах 1-октадецену та ундецевої кислоти представлені на рис. 1.3.

З рис. 1.3. видно, що нахил прямих як для плавлення, так і фазового переходу в твердому стані, різний для нанокристалів, включених в пори матриць однакової будови, але з різним хімічним складом поверхні. Тому можна зробити висновок, що і у випадку плавлення кристалів в оточенні в пори матриць однакової будови, але з різним хімічним складом поверхні формула Томсона незастосовна.

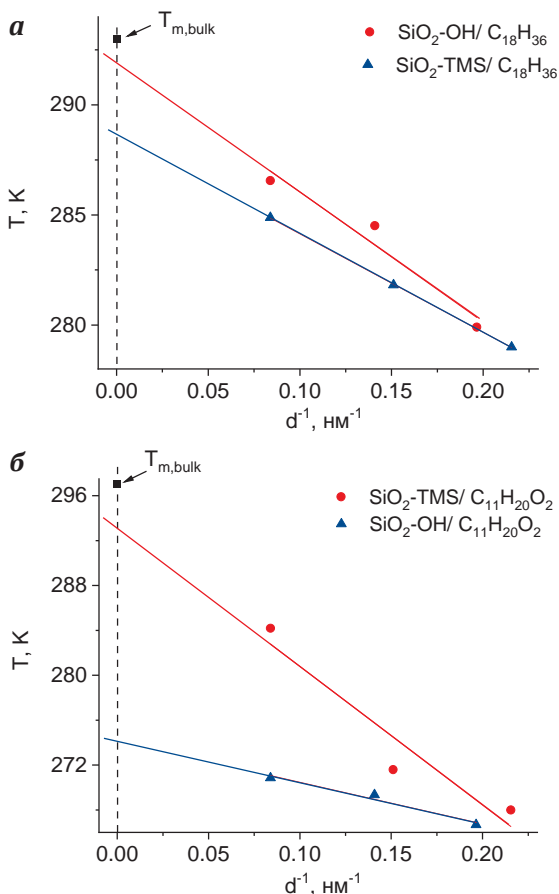


Рисунок 1.3 – Залежності температури фазових переходів від оберненого розміру пор силікагелю з різними поверхневими групами (-OH, -TMS) нанокристалів 1-октадецену $C_{18}H_{36}$ [32] (а) та ундецевої кислоти $C_{11}H_{20}O_2$ [33] (б)

Крім того в ряді робіт, наприклад для тетракозану ($n-C_{24}H_{50}$) [16] і октакозану ($n-C_{28}H_{58}$) [29] наведено залежності теплоти фазового переходу від оберненого розміру пор. Наприклад, для тетракозану ($n-C_{24}H_{50}$) [16] та ундецевої кислоти $C_{11}H_{20}O_2$ [33] такі залежності приведені на рис. 1.4а та рис. 1.4б.

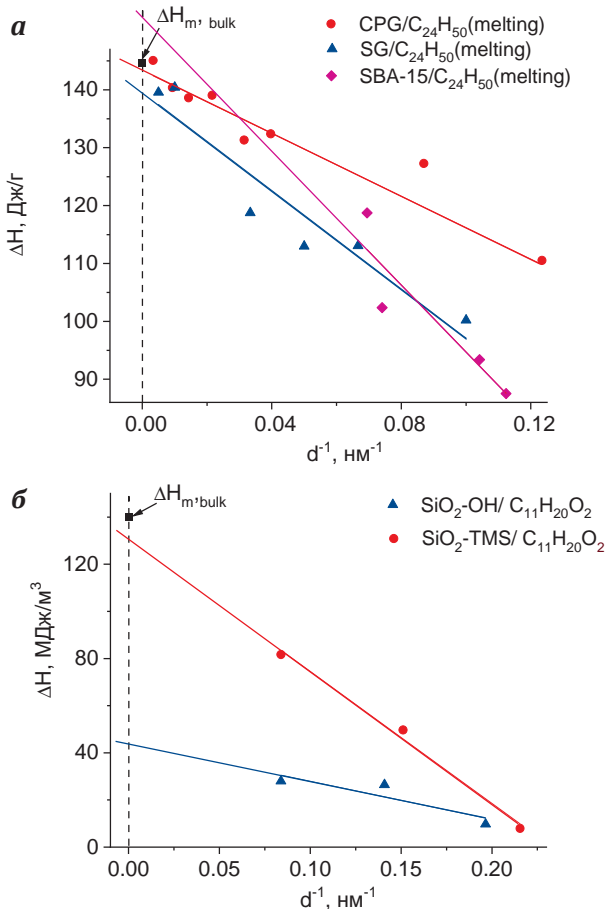


Рисунок 1.4 – Залежність теплоти фазового переходу від оберненого розміру пор для нанокристалів тетракозану C₂₄H₅₀ [16] та ундеценової кислоти C₁₁H₂₀O₂ [33]

З рис. 1.4. видно, що нахил прямих залежностей теплоти фазового переходу від оберненого розміру пор різний для нанокристалів (тетракозану, ундеценової кислоти), включених в пори матриць однієї природи, але з різною будовою пор. Аналогічну поведінку залежностей теплоти плавлення від оберненого

розміру пор описано в літературі для нанокристалів октокозану ($n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$) [29] в порах різної будови та нанокристалів 1-октадецену [32] в порах з різним хімічним складом поверхні. В літературі [16; 29; 34] ці залежності намагаються описати рівнянням, записаним по аналогії з рівнянням Гіббса – Томсона

$$\Delta H_m = \Delta H_\infty - 2\sigma_{AB} / \rho_A L. \quad (1.25)$$

Виходячи з вигляду експериментальних залежностей теплоти фазового переходу від оберненого розміру пор, наведених вище, та подібних залежностей, приведені в літературі [29; 32], можна зробити висновок, що застосування формули (1.25) є також некоректним для нанокристалів в матрицях різної будови та з різним хімічним складом поверхні.

Слід зазначити, що при апроксимації експериментальних залежностей температур плавлення кристалів від оберненого розміру пор лінійною залежність і екстраполяції її в точку, де обернений розмір кристалу дорівнює нулю (що відповідає об'ємному кристалу), значення температури плавлення нанокристалу відрізняється від цього параметру для об'ємних кристалів (рис. 1.2 та рис. 1.3).

Тому потрібно використати іншу термодинамічну модель плавлення нанокристалів в оточені твердої відкрито-пористої матриці, яка дала б змогу описати всі особливості залежності температури та теплоти плавлення нанокристалів від оберненого розміру пор, які спостерігаються в експерименті.

1.2 Термодинамічна модель фазових переходів у твердих відкрито-пористих системах

Поверхневі шари мають істотний вплив на термодинамічні властивості нанокристалів. Значну кількість робіт присвячено дослідженню впливу поверхні на параметри плавлення нанокристалів [35; 36]. На основі уявлень про те, що нанокристал при температурі плавлення знаходився в стійкій рівновазі,

в роботах [32; 37] була запропонована модель плавлення нанокристалів, заснована на загальній термодинамічній теорії фазових рівноваг, яка суттєво відрізняється від моделі Гіббса – Томсона. Зокрема, ця модель не обмежена сферичною формою включень, а допускає довільну форму включення.

Будемо використовувати континуальну модель системи, яка складається з твердої матриці, що містить нанорозмірні включення довільної форми. При плавленні включень матриця залишається в твердому агрегатному стані.

Позначимо речовину включень через $I^{(C)}$. У разі, коли вона знаходиться у вільному стані, будемо позначати її через $I^{(B)}$. Термодинамічний потенціал даної системи $\Phi_i^{(D)}$ запишемо у вигляді:

$$\Phi_j^{(D)} = \Phi_j^{(M)} + \Phi_j^{(C)} + A_j, \quad (j = 1, 2), \quad (1.26)$$

де $\Phi_j^{(M)}$ та $\Phi_j^{(C)}$ – термодинамічні потенціали об'ємних фаз речовини матриці і речовини $I^{(C)}$, A_j – термодинамічний потенціал поверхневої фази, що розділяє об'ємні фази речовини матриці і речовини $I^{(C)}$; цифри 1 та 2, відповідають випадкам, коли об'ємні фази знаходяться в твердому (кристалічному) і рідкому агрегатних станах відповідно.

Розкладання термодинамічного потенціалу на суму потенціалів матриці, об'ємної та поверхневої частин речовини не є однозначним, оскільки кількість частинок в кожній фазі, окрім матриці, визначено з точністю до кількості частинок в перехідному міжфазному шарі. Між тим ця невизначеність такого ж порядку, що і поверхневі ефекти. Зробити розклад термодинамічного потенціалу на доданки однозначним можна, наклавши на повну кількість частинок N умову $n^{(c)}V_{1c} + n^{(s)}V_{1s} = N$, де V_{1c} та V_{1s} – об'єм об'ємної та поверхневої частин речовини, $n^{(c)}$ та $n^{(s)}$ – об'ємні густини числа частинок в об'ємної та поверхневої частині речовини. Тобто, розкладання на суму буде справедливим, якщо $N_s = n^{(s)}V_{1s} \approx 0$.

Позначимо через $\Phi_i^{(B)}$ термодинамічний потенціал об'ємної фази речовини $I^{(B)}$, а через $p^{(B)}$ і $T^{(B)}$ тиск і температуру плавлення цієї речовини.

Як відомо [38], умовою рівноваги між двома фазами є рівність їх хімічних потенціалів з урахуванням додаткової пристінкової енергії. Для подібних систем ця умова може бути записана для термодинамічного потенціалу речовини $I^{(B)}$ [39] у вигляді:

$$\Phi_1^{(B)}(p^{(B)}, T^{(B)}) = \Phi_2^{(B)}(p^{(B)}, T^{(B)}). \quad (1.27)$$

Але в нашому випадку замість p і T у формулі (1.27) необхідно використовувати тиск $p_V^{(C)}$ і температуру $T_V^{(C)}$ плавлення включень речовини $I^{(C)}$ з об'ємом включень V , і тому замість умови (1.27) для речовини $I^{(C)}$ необхідно записувати:

$$\Phi_1^{(D)}(p_V^{(C)}, T_V^{(C)}) = \Phi_2^{(D)}(p_V^{(C)}, T_V^{(C)}). \quad (1.28)$$

В експерименті за значення температури плавлення приймають температуру певного піку на термограмі. Але термограма одержується не для окремого нанокристалу, а для всієї системи, що містить їх значну кількість, і поява піку є наслідком плавлення всіх нанокристалів в системі. Тому логічним є введення термодинамічних потенціалів $\Phi_i^{(D)}$ всієї системи: $\Phi_1^{(D)}$ – термодинамічний потенціал системи «матриця плюс закристалізовані включення», $\Phi_2^{(D)}$ – термодинамічний потенціал системи «матриця плюс розплавлені включення».

Позначимо через $\lambda_V^{(C)}$ питому теплоту плавлення, що припадає на одиницю об'єму для речовини $I^{(C)}$ з об'ємом V . Значення величини $T_V^{(C)}$ і $\lambda_V^{(C)}$ визначаються з експериментальних даних. Завдання теорії – зв'язати ці параметри з термодинамічними характеристиками речовини $I^{(C)}$.

Будемо вважати, що значення пружних модулів матриці істотно перевищують такі величини для речовини $I^{(C)}$. Цьому припущенню відповідає рівність:

$$\Phi_1^{(M)} = \Phi_2^{(M)}. \quad (1.29)$$

Підставляючи рівність (1.29) в (1.28), отримуємо:

$$\Phi_2^{(C)} - \Phi_1^{(C)} + A_2 - A_1 = 0. \quad (1.30)$$

Позначимо через $\mu_j^{(C)}$ – хімічні потенціали речовини $I^{(C)}$, тоді переписуємо рівняння (1.30) у вигляді:

$$\mu_2^{(C)} - \mu_1^{(C)} + \frac{A_2 - A_1}{N} = 0. \quad (1.31)$$

Позначимо через $v_j^{(C)}$ – об'єм, що припадає на одну частинку речовини $I^{(C)}$, так що:

$$N = \frac{V}{v_1^{(C)}}. \quad (1.32)$$

Введемо також позначення: α_j – коефіцієнт поверхневого натягу, F – загальна площа поверхні включення.

З урахуванням цих позначень і рівняння (1.32), вираз (1.31) набуває вигляду:

$$\mu_2^{(C)}(p_V^{(C)}, T_V^{(C)}) - \mu_1^{(C)}(p_V^{(C)}, T_V^{(C)}) + (\alpha_2 - \alpha_1) v_1^{(C)} \frac{F}{V} = 0. \quad (1.33)$$

За визначенням [38], теплота плавлення $\Lambda^{(B)}$ речовини $I^{(B)}$ дорівнює:

$$\Lambda^{(B)} = T^{(B)}(S_2^{(B)} - S_1^{(B)}), \quad (1.34)$$

де $S_i^{(B)}$ – ентропія речовини $I^{(B)}$.

Враховуючи, що $S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}$, запишемо:

$$\frac{\partial \Phi_2^{(B)}}{\partial T}(p^{(B)}, T^{(B)}) - \frac{\partial \Phi_1^{(B)}}{\partial T}(p^{(B)}, T^{(B)}) = -\frac{\Lambda^{(B)}}{T^{(B)}}. \quad (1.35)$$

По аналогії з рівнянням (1.35) для системи (матриця з включеннями) маємо:

$$\frac{\partial \Phi_2^{(D)}}{\partial T}(p_V^{(C)}, T_V^{(C)}) - \frac{\partial \Phi_1^{(D)}}{\partial T}(p_V^{(C)}, T_V^{(C)}) = -\frac{\Lambda^{(C)}}{T_V^{(C)}}, \quad (1.36)$$

де $\Lambda^{(C)}$ – теплота плавлення речовини $I^{(C)}$.

З урахуванням перетворень, використаних при виведенні рівняння (1.33), переписуємо рівність (1.36) у вигляді:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \mu_2^{(c)}}{\partial T}(p_V^{(c)}, T_V^{(c)}) - \frac{\partial \mu_1^{(c)}}{\partial T}(p_V^{(c)}, T_V^{(c)}) + \\ & + \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial T} - \frac{\partial \alpha_1}{\partial T} \right) \nu_1^{(c)} \frac{F}{V} = -\frac{\lambda_V^{(c)} \nu_1^{(c)}}{T_V^{(c)}}, \end{aligned} \quad (1.37)$$

де враховано, що $\lambda_V^{(c)} = \frac{\Lambda^{(C)}}{V}$.

Розкладаючи функцію $\mu_j^{(C)}(p_V^{(C)}, T_V^{(C)})$ в ряд за ступенями $(p_V^{(C)} - p^{(B)})$ і $(T_V^{(C)} - T^{(B)})$, отримуємо:

$$\begin{aligned} \mu_j^{(C)}(p_V^{(C)}, T_V^{(C)}) &= \mu_j^{(B)}(p^{(B)}, T^{(B)}) + \\ &+ \frac{\partial \mu_j^{(B)}}{\partial T}(p^{(B)}, T^{(B)})(T_V^{(C)} - T^{(B)}) + \\ &+ \frac{\partial \mu_j^{(B)}}{\partial p}(p^{(B)}, T^{(B)})(p_V^{(C)} - p^{(B)}) + \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_j^{(B)}}{\partial T^2}(p^{(B)}, T^{(B)})(T_V^{(C)} - T^{(B)})^2 + \\ &+ \frac{\partial^2 \mu_j^{(B)}}{\partial T \partial p}(p^{(B)}, T^{(B)})(T_V^{(C)} - T^{(B)})(p_V^{(C)} - p^{(B)}) + \dots \end{aligned} \quad (1.38)$$

Підставляючи вираз (1.38) в рівняння (1.33), зберігаючи члени розкладання першого і нульового ступеня і враховуючи, що відповідно до рівності (1.27) маємо:

$$\mu_2^{(B)}(p^{(B)}, T^{(B)}) = \mu_1^{(B)}(p^{(B)}, T^{(B)}). \quad (1.39)$$

Отримуємо:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial \mu_2^{(B)}}{\partial T}(p^{(B)}, T^{(B)}) - \frac{\partial \mu_1^{(B)}}{\partial T}(p^{(B)}, T^{(B)}) \right] (T_V^{(C)} - T^{(B)}) + \\ & + \left[\frac{\partial \mu_2^{(B)}}{\partial p}(p^{(B)}, T^{(B)}) - \frac{\partial \mu_1^{(B)}}{\partial p}(p^{(B)}, T^{(B)}) \right] (p_V^{(C)} - p^{(B)}) + \\ & + (\alpha_2 - \alpha_1) \nu_1^{(C)} \frac{F}{V} = 0. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Підставимо розклад функції $\mu_j^{(C)}(p_V^{(C)}, T_V^{(C)})$ в формулу (1.37), залишимо тільки члени розкладань нульового та першого степеню, та враховуючи рівність (1.39), отримаємо:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial \mu_2^{(B)}(p^{(B)}, T^{(B)})}{\partial T} - \frac{\partial \mu_1^{(B)}(p^{(B)}, T^{(B)})}{\partial T} \right] + \\ & + \left[\frac{\partial^2 \mu_2^{(B)}(p^{(B)}, T^{(B)})}{\partial T \partial p} - \frac{\partial^2 \mu_1^{(B)}(p^{(B)}, T^{(B)})}{\partial T \partial p} \right] (p_V^{(C)} - p^{(B)}) + \\ & + \left[\frac{\partial^2 \mu_2^{(B)}(p^{(B)}, T^{(B)})}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \mu_1^{(B)}(p^{(B)}, T^{(B)})}{\partial T^2} \right] (T_V^{(C)} - T^{(B)}) + \\ & + \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial T} - \frac{\partial \alpha_1}{\partial T} \right) \nu_1^{(c)} \frac{F}{V} = - \frac{\lambda_V^{(c)} \nu_1^{(c)}}{T_V^{(c)}}. \end{aligned} \quad (1.41)$$

Використовуючи відомі тотожності:

$$\frac{\partial \mu_i^{(B)}}{\partial T} = -s_i^{(B)}; \quad (1.42)$$

$$\frac{\partial \mu_i^{(B)}}{\partial p} = \nu_i^{(B)}; \quad (1.43)$$

$$\frac{\partial^2 \mu_i^{(B)}}{\partial T \partial p} = \beta_i^{(B)} \nu_i^{(B)}; \quad (1.44)$$

$$\frac{\partial^2 \mu_i^{(B)}}{\partial T^2} = \frac{c_{pi}^{(B)}}{T^{(B)}}; \quad (1.45)$$

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial T} = -q_i, \quad (1.46)$$

де $s_i^{(B)}$, $c_{pi}^{(B)}$, $v_j^{(B)}$ – ентропія, теплоємність і об'єм речовини, що приходить на одну частинку речовини $I^{(B)}$, q_i – ентропія поверхневої фази, яка приходить на одиницю площі, $\beta_i^{(B)}$ – коефіцієнт теплового розширення речовини $I^{(B)}$, запишемо формули (1.40) і (1.41) у вигляді:

$$\begin{aligned} & -\left(s_2^{(B)} - s_1^{(B)}\right)\left(T_V^{(C)} - T^{(B)}\right) + \\ & + \left(v_2^{(B)} - v_1^{(B)}\right)\left(p_V^{(C)} - p^{(B)}\right) + \left(\alpha_2 - \alpha_1\right)v_1^{(C)}\frac{F}{V} = 0; \quad (1.47) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & -\left(s_2^{(B)} - s_1^{(B)}\right) + \frac{c_{p2}^{(B)} - c_{p1}^{(B)}}{T^{(B)}}\left(T_V^{(C)} - T^{(B)}\right) + \\ & + \left(\beta_2^{(B)}v_2^{(B)} - \beta_1^{(B)}v_1^{(B)}\right)\left(p_V^{(C)} - p^{(B)}\right) + \\ & + \left(q_1 - q_2\right)v_1^{(C)}\frac{F}{V} = -\frac{\lambda^{(C)}v_1^{(C)}}{T_V^{(C)}}. \quad (1.48) \end{aligned}$$

Тоді теплота плавлення $\lambda^{(B)}$, яка приходить на одиницю об'єму, визначається рівністю

$$\lambda^{(B)} = \frac{T^{(B)}\left(s_2^{(B)} - s_1^{(B)}\right)}{v_1^{(B)}}. \quad (1.49)$$

Враховуючи рівняння(1.49) і (1.47), отримуємо:

$$\begin{aligned} T_V^{(C)} = T^{(B)} + \frac{T^{(B)}\left(v_2^{(B)} - v_1^{(B)}\right)}{\lambda^{(B)}v_1^{(B)}}\left(p_V^{(C)} - p^{(B)}\right) - \\ - \left(\alpha_1 - \alpha_2\right)\frac{T^{(B)}}{\lambda^{(B)}}\frac{v_1^{(C)}}{v_1^{(B)}}\frac{F}{V}. \quad (1.50) \end{aligned}$$

Рівняння (1.50) описує залежність значення температури плавлення включень $T_V^{(C)}$ від розмірів пористої системи F/V .

Враховуючи рівняння (1.49) і (1.48), маємо:

$$\begin{aligned} \lambda_V^{(C)} = & \lambda^{(B)} \frac{T_V^{(C)} v_1^{(B)}}{T^{(B)} v_1^{(C)}} - \frac{T_V^{(C)} (c_{p2}^{(B)} - c_{p1}^{(B)})}{v_1^{(C)} T^{(B)}} (T_V^{(C)} - T^{(B)}) - \\ & - \frac{T_V^{(C)}}{v_1^{(C)}} (\beta_2^{(B)} v_2^{(B)} - \beta_1^{(B)} v_1^{(B)}) (p_V^{(C)} - p^{(B)}) - \\ & - (q_1 - q_2) T_V^{(C)} \frac{F}{V}. \end{aligned} \quad (1.51)$$

Рівняння (1.51) описує залежність кількості теплоти плавлення включень $\lambda_V^{(C)}$ від розмірів пористої системи F/V .

Рівняння (1.50) та (1.51) – це кінцевий результат проведених розрахунків. Величини, що містяться в них та визначаються експериментально, умовно можна розділити на дві групи. Першу групу складають дані, що включають значення температури плавлення $T_V^{(C)}$ і кількості теплоти плавлення $\lambda_V^{(C)}$, отримані з теплофізичного експерименту, який поводить для систем з нанокристалом в пористих матрицях. До другої групи належать величини, отримані в результаті проведення інших експериментів. Зокрема значення F і V одержують методами сорбції-десорбції азоту, а величини, позначені індексом «B», характеризують об'ємні властивості включень.

Рівняння (1.50) та (1.51) дозволяють при відомих значеннях цих величин розрахувати значення таких структурних характеристик нанокристалів: 1) $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ – зміна поверхневого натягу на межі «нанокристал-матриця» при плавленні нанокристалу і $\Delta q = q_1 - q_2$ – зміна ентропії поверхневої фази, яка приходить на одиницю площі, на границі «нанокристал-матриця» при плавленні, 2) $p_V^{(C)}$ – тиск всередині нанокристалу, 3) $v_1^{(C)}$ – об'єм, що припадає на частинку в нанокристалі.

За значенням $v_1^{(C)}$ розраховується густина $\rho_1^{(C)}$ нанокристалів з використанням формули:

$$\rho_1^{(C)} = \rho_1^{(B)} \frac{v_1^{(B)}}{v_1^{(C)}}, \quad (1.52)$$

де $\rho_1^{(B)}$ – густина кристалічної фази речовини $I^{(B)}$.

Таким чином, одержані в експерименті лінійні залежності $T_V^{(C)}$ і $\lambda_V^{(C)}$ від F/V означають, що тиск $p_V^{(C)}$ приймає одне і теж значення $p^{(C)}$ для всіх V відповідно до (1.50), (1.51).

Значення різниць величин $v_2^{(B)} - v_1^{(B)}$ і $p_V^{(C)} - p^{(B)}$ дозволяють оцінити, наскільки об'ємна фаза речовини у включенні відрізняється від тієї ж фази без обмежень твердої матриці. При цьому, перша різниця може слугувати мірою дефектності нанокристалів, а друга – є оцінкою напруженого стану, в якому перебуває нанокристал.

Перевагами запропонованої термодинамічної моделі фазових переходів у твердих відкрито-пористих системах є такі:

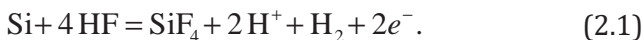
1. Модель враховує надлишковий тиск в нанокристалі.
2. Модель враховує взаємодію нанокристалу з оточенням.
3. Модель дозволяє коректно описати залежності температури та теплоти фазових переходів в матричних наномолекулярних системах від їх інтегральних параметрів F (питома площа поверхні пор) та V (питомий об'єм пор) для системи нанокристалів довільної форми та з урахуванням розподілу пор за розміром;
4. Модель дозволяє отримати:
 - густина нанокристалів;
 - величини структурних напружень в нанокристалах;
 - величину надлишкового тиску в нанокристалах;
 - різницю поверхневих натягів на межі «нанокристал-матриця» та «розплав-матриця» при плавленні нанокристалу;
 - різницю поверхневих ентропій поверхневих фаз, які приходить на одиницю площі на границі «нанокристал-матриця» та «розплав-матриця» при плавленні нанокристалу.

Розділ 2

МОЛЕКУЛЯРНІ НАНОКРИСТАЛИ В ПОРИСТОМУ КРЕМНІЇ: СТРУКТУРА, ТЕПЛОВИЙ РУХ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ

2.1 Одержання та методи характеристики зразків пористого кремнію

Найбільш широко-вживаною методикою одержання пористого кремнію (ПК) є анодне окислення монокристалічного кремнію в водно-спиртових розчинах плавикової кислоти (HF), за умов сталого значення струму. В ході анодного окислення частина кремнію розчиняється в HF, за реакцією (2.1):



При цьому утворюється шар поруватого кремнію, пори якого, за літературними даними [40], являють собою канали, направлені за кристалографічним напрямком (100) (рис. 2.1). Параметри ПК, такі як пористість (p , % за об'ємом) та розміри пор, залежать в першу чергу від таких умов, як ступінь та тип легування вихідної пластини кремнію, склад електроліту (HF : C₂H₅OH : H₂O) та значення густини анодного струму. Зміна часу електролізу зумовлює близьке до лінійного збільшення товщини шару ПК.

У нашій роботі для одержання зразків ПК використовували поліровані з обох сторін леговані бором пластини кремнію з високою електропровідністю (p^{++} , $\Omega = 0,001 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Анодування проводили у тefлоновій комірці з золотим катодом та полірованим нижнім мідним електродом, утворення ПК на пластині

відбувалося тільки в області контакту електроліту з пластиною (рис. 2.2). Густина струму становила 100 mA/cm^2 , як електроліт використовували суміш концентрованої (48 %) водної плавикової кислоти та абсолютного етанолу в об'ємному співвідношенні 1:1. Анодування проводили при сталому перемішуванні, в режимі імпульсного струму (2 с сталий струм + 2 с пауза), з метою досягнення рівномірного просочення шару ПК електролітом та видалення бульбашок газу [41]. Для одержання так званих «вільних шарів» ПК їх відокремлювали від пластини, збільшуючи на короткий час значення струму до характерного для режиму електрополірування (рис. 2.2). Такі зразки зручні як для їх дослідження методом ІЧ спектроскопії у режимі пропускання, так і для розрахунку їх пористості за величинами маси, площі та товщини.

Після закінчення електролізу зразки ПК промивали абсолютним етанолом, висушували у струмені азоту та зберігали на повітрі у темряві. Типові зразки ПК мали товщину близько 40 мкм (час анодування 15 хв.) та близько 300 мкм (час анодування 2 години). Тонші зразки використовували для ІЧ-спектральних досліджень, а товстіші – для теплофізичних вимірювань.

Зразки ПК із порами, заповненими 1-октадеценом або ундеценовою кислотою, готували шляхом занурення вихідних зразків у відповідні рідини, вакуумування протягом 10 хвилин та наступного механічного видалення надлишку рідини з поверхні зразків.

Дослідження методом скануючої електронної мікроскопії проводили за допомогою приладу Tescan MIRA 3; оскільки ПК є електропровідним, додаткового напилення металів на зразки не проводили.

ІЧ спектри з перетворенням Фур'є записували за допомогою спектрометра Nicolet Nexus 470 у режимі пропускання у діапазоні $8000 \dots 400 \text{ cm}^{-1}$ із роздільною здатністю 1 cm^{-1} . Для того, щоб мати можливість порівнювати інтенсивності смуг поглинання у спектрах, дотримуються умов: розмір отвору, для якого записують фоновий спектр, відповідає розміру зразку, зразок

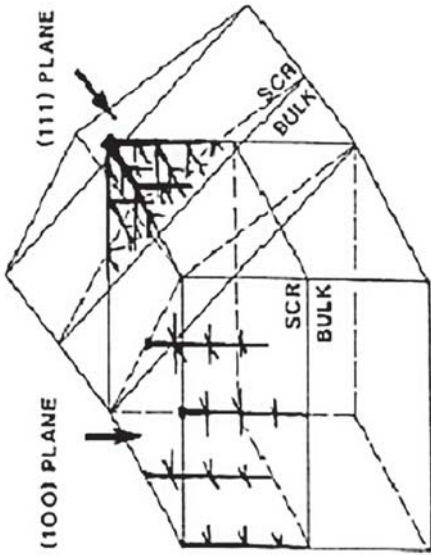


Рисунок 2.1 – Розташування пор в пористому кремнії

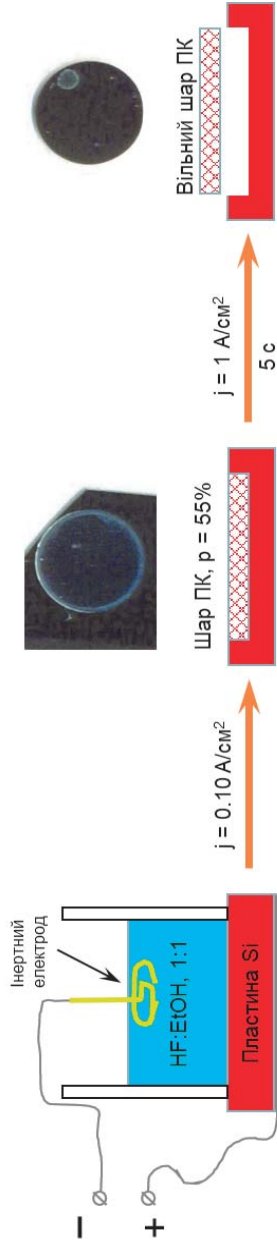


Рисунок 2.2 – Електрохімічна комірка для одержання ПК

повністю перекриває отвір, діапазон чутливості приладу для запису фону та зразку однаковий.

Запис ІЧ спектрів в температурному інтервалі $-150...+50$ °С здійснювали у комірці Variable Temperature Cell P/N 21525 виробництва фірми Spescas. Для того, щоб запобігти конденсації атмосферної вологи на зразку, перед охолодженням комірку вакуумували. Після охолодження до заданої температури зразок нагрівали та записували ІЧ спектри з температурним інтервалом $\Delta T = 5$ °С.

Електронна мікрофотографія пористої будови ПК представлена на рис. 2.3. Пори у цьому зразку мають дендрито-подібну форму і направлені перпендикулярно зовнішній поверхні зразка, їх середній розмір близький до 20 нм, а розподіл за розмірами досить вузький. Пориста будова зразку лишається рівномірною по товщині та латерально. Слід відзначити, що, виходячи із методики одержання зразку (часткове розчинення об'ємного кремнію), а також за даними роботи [42], у якій вільні шари ПК використовували для нанofільтрації, всі пори ПК утворюють зв'язну тривимірну систему, а ізольовані пори відсутні.

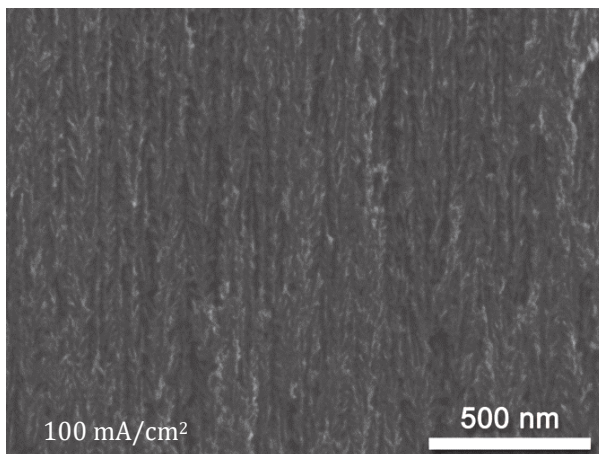


Рисунок 2.3 – СЕМ-мікрофотографія бічного перерізу зразку ПК (товщина 40 мкм)

ІЧ спектр свіже приготовленого зразку ПК наведено на рис. 2.4. У спектрі можна бачити синусоїдальну осциляцію базової лінії, яка зумовлена інтерференцією ІЧ світла при його проходження через оптично-ізотропний зразок сталої товщини. Період цієї осциляції можна використати для встановлення % поруватості, концентрації закріплених груп або вмісту речовини всередині пор ПК [43], що розглядається у цьому розділі нижче.

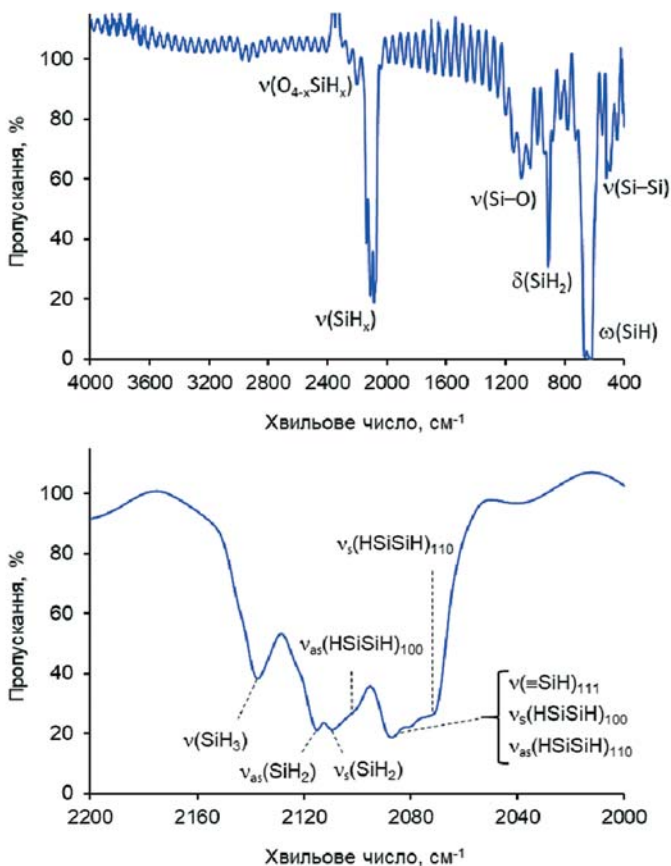


Рисунок 2.4 – ІЧ спектр ПК
(пластина 49 мкм, режим пропускання)

За літературними даними, поверхня свіже приготовленого ПК переважно вкрита силановими групами (SiH_x ; $x = 1, 2$ або 3) [44]. Характерні смуги поглинання цих груп у спектрі можна бачити у діапазоні $2160\text{--}2060\text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{SiH}_x)$), при 910 ($\delta(\text{SiH}_2)$), 667 ($\omega(\text{SiH}_2)$) та 627 см^{-1} ($\omega(\text{SiH})$). При цьому в спектрі спостерігаються і ряд смуг меншої інтенсивності, віднесення яких у літературі, присвяченій ПК, звичайно не наводиться. Смуга, що складається з гострого максимуму при 521 см^{-1} та плеча в області менших хвильових чисел, відноситься до валентних коливань $\nu(\text{Si-Si})$ [45]. У кристалічній ґратці Si цей зв'язок неполярний, отже його коливання не активні в ІЧ та активні в Раман спектрах. Форма відповідної смуги поглинання в Раман спектрах використовується для оцінки розмірів нанокристалітів кремнію [46]. Наявність поверхневих зв'язків Si-H призводить до поляризації зв'язків Si-Si, а отже і до появи їх коливань в ІЧ спектрі. Наявність плеча смуги $\nu(\text{Si-Si})$ в області менших хвильових чисел вказує на послаблення поверхневих зв'язків Si-Si. Смуга низької інтенсивності при 1070 см^{-1} відноситься до валентних коливань $\nu(\text{Si-O})$, при 2260 см^{-1} – до $\nu(\text{Si-H})$ в групах $\text{O}_3\text{Si-H}$, а широка смуга при 3500 см^{-1} , яка пов'язана з коливаннями гідроксильних груп, у спектрі практично відсутня. Низька інтенсивність згаданих смуг вказує на дуже незначне окислення поверхні ПК, а отже – на його гідрофобність [47].

Детальний розгляд області поглинання при $2060\text{--}2160\text{ см}^{-1}$, що відноситься до валентних коливань груп SiH_x (рис. 2.4), дозволяє бачити, що вона складається із декількох окремих смуг поглинання. Їх віднесення, представлене у літературі, є неоднозначним. Оскільки ПК після анодування зберігає типову для кремнію кристалічну будову [44], поверхню ПК можна промодельовувати характерними кристалографічними площинами кремнію з індексами (100), (110) та (111), з кінцевими зв'язками, насиченими воднем. Тому для віднесення смуг в спектрі ПК можна використовувати літературні дані, отримані для поверхонь мо-

нокристалічного Si з різними кристалографічними індексами. Розглянемо можливі структури SiH_x , характерні для таких поверхонь та їх ІЧ-спектральні властивості.

Вважається, що площина (100) вкрита групами $>\text{SiH}_2$ (рис. 2.5).

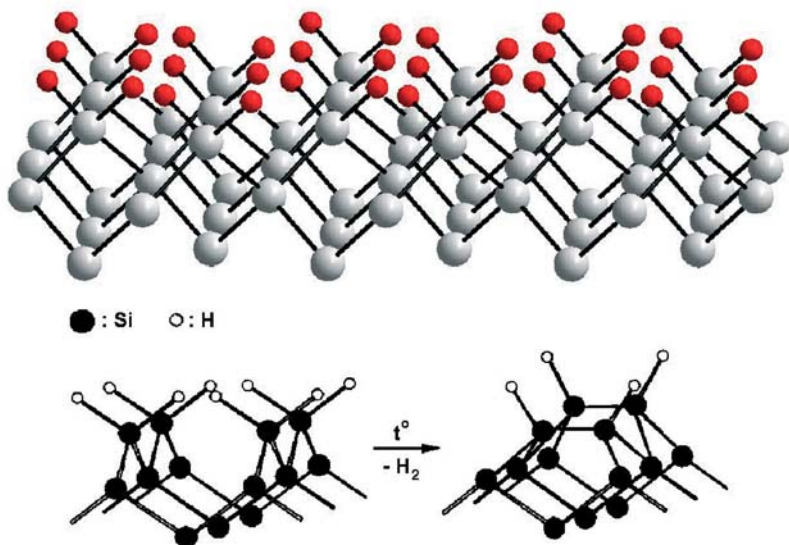


Рисунок 2.5 – Атомна структура поверхні площини (100) кристалічної структури Si

Однак, через сильне відштовхування між поверхневими атомами водню, чиста дигідридна фаза на пласкій поверхні (100) Si не утворюється. При насиченні такої поверхні воднем утворюється розупорядкована фаза, що містить як дигідридні ($>\text{SiH}_2$), так і «дімерні моногідридні» (H-Si-Si-H) групи приблизно у рівній кількості[48].

Подальше прогрівання такої поверхні до 350 °C у високому вакуумі призводить до утворення структурованої (так званої 2×1) поверхні, повністю заповненої дімерними моногідридними групами (рис. 2.5), що мають характеристичні смуги поглинання

$\nu_{as}(\text{H-Si-Si-H})$ при $2098,8 \text{ см}^{-1}$ та $\nu_s(\text{H-Si-Si-H})$ при $2087,5 \text{ см}^{-1}$ [49; 50]. Слід враховувати, що фрагменти H-Si-Si-H на поверхні (100) є сильно напруженими: довжина зв'язку Si-Si в них становить $2,51 \text{ \AA}$, що набагато більше за довжину ненапруженого Si-Si зв'язку у кристалічній ґратці кремнію ($2,35 \text{ \AA}$). Віднесення валентних коливань групи $>\text{SiH}_2$ у літературі різне. Зокрема, для груп $>\text{SiH}_2$, що утворилися при видаленні оксидного шару з поверхні Si (100) за допомогою NH_4F [51], при взаємодії поверхні Si (100) з молекулами води у високому вакуумі [49] та груп $>\text{SiH}_2$ на дефектах площини (111)[52] до коливань $\nu_s(>\text{SiH}_2)$ відносять смугу при 2106 см^{-1} , а до коливань $\nu_{as}(>\text{SiH}_2)$ – смугу при 2115 см^{-1} . В той же час для груп $>\text{SiH}_2$ в оточенні груп H-Si-Si-H на поверхні (100) до $\nu_s(>\text{SiH}_2)$ відносять смугу при $2091,3$, а до $\nu_{as}(>\text{SiH}_2)$ – при $2103,8 \text{ см}^{-1}$ [48].

Атомно-гладка гідрогенізована (111) поверхня Si (рис. 2.6) вкрита ізольованими групами Si-H , дуже вузька смуга валентних коливань яких проявляється при $2083,7 \text{ см}^{-1}$ [53]. Якщо ця поверхня має дефекти, то серед них можна зафіксувати групи $-\text{SiH}_3$ ($\nu_{as}(-\text{SiH}_3)$ при 2139 см^{-1} та $\nu_s(-\text{SiH}_3)$ при 2135 см^{-1}) та моногідридні групи ($\nu_{as}(\text{H-Si-Si-H})$ при 2088 та $\nu_s(\text{H-Si-Si-H})$ при 2071 см^{-1}) на сходінках площини (100), які можна представити, як фрагменти площини (110), (рис. 2.7) [51; 52].

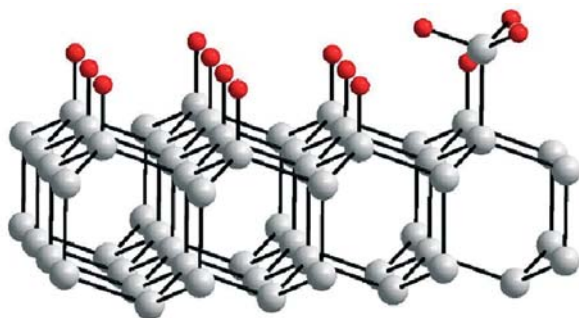


Рисунок 2.6 – Атомна структура поверхні площини (111) кристалічної структури Si

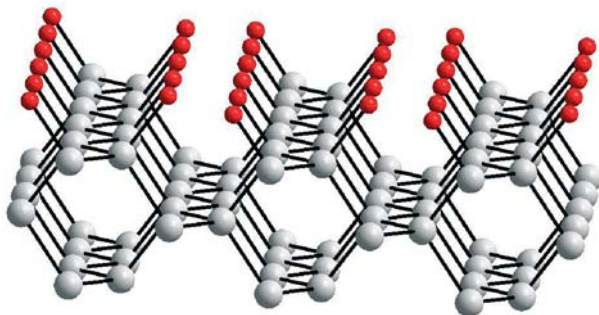


Рисунок 2.7 – Атомна структура поверхні площини (100) кристалічної структури Si

Отже, на гідрогенізованій поверхні кремнію можна виділити такі основні типи груп: ізольовані Si–H (на площинах (111)), два типи близько-розташованих Si–H (напружені димери H–Si–Si–H на площинах (100) та групи Si–H на фрагментах площин (110), в подальшому будемо називати їх віцинальні H–Si–Si–H групи), а також $>\text{SiH}_2$ (на площинах (100)) та $-\text{SiH}_3$ (на площинах (111)) групи. У таблиці 2.1 наведені характеристичні частоти коливань для груп різних типів та відповідні літературні посилання.

Таблиця 2.1 – Характеристичні частоти коливання кремній-гідридних груп

Групи	Площина	$\nu_s, \text{см}^{-1}$	$\nu_{as}, \text{см}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1}$	$\omega, \text{см}^{-1}$
Si–H, ізольовані	(111)	2083,7 [53]	–	–	627 [54]
H–Si–Si–H, віцинальні	(110)	2071 [51; 52]	2088 [51; 52]	–	616 [54]
H–Si–Si–H, напружені	(100)	2088 [49]	2099 [49]	–	–
$>\text{SiH}_2$	(100)	2106 [51; 52]	2115 [51; 52]	912 [54; 55]	662 [54] 667 [55]
$-\text{SiH}_3$	(111)	2135 [51; 52]	2139 [51; 52]	–	–

Віднесення смуг, що спостерігаються у спектрі ПК, до коливань груп різної будови, можна бачити на рис. 2.4. Форма спектру, що спостерігається, свідчить про те, що поверхня пор ПК дійсно може бути представлена як окремі ділянки площин з кристалографічними індексами (100), (110) та (111). Тим не менше, велика різноманітність представлених груп SiH_x вказує на фрактальну будову поверхні ПК, що раніше обговорювалася у роботах [56; 57].

Важливим параметром ПК є значення його пористості (p , % за об'ємом), що відповідає відношенню об'єму пор зразку до його загального об'єму. Знаючи товщину зразка, цю величину можна виміряти гравіметричним методом (через площу та масу зразка) та інтерферометричним методом, розраховуючи значення показника заломлення світла у зразку за періодом синусоїдальної осциляції базової лінії в ІЧ спектрі.

Оскільки ІЧ випромінення падає нормально до поверхні зразку, то:

$$n_{\text{PSi}} = \frac{N_2 - N_1}{2d(\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1)}, \quad (2.2)$$

де n_{PSi} – показник світлозаломлення у зразку, d – товщина зразка, $N_{1,2}$ – номери максимумів осциляцій, $\tilde{\nu}_{1,2}$ – відповідні хвильові числа.

Якщо зразок являє собою оптично-гомогенну багатокомпонентну дисперсну систему, його ефективний показник заломлення (n_a) можна розрахувати, за моделлю Лойєнги – Ландау – Ліфшиця (ЛЛЛ):

$$n_a^{2/3} = \sum_i f_i n_i^{2/3}, \quad (2.3)$$

де n_i – показники заломлення, f_i – об'ємні частки різних компонентів системи, для яких виконується умова: $\sum_i f_i = 1$. На основі вищевказаного було розроблено методика кількісного аналізу

поверхневих груп PSi на основі ІЧ-інтерферометрії [43]. У ділянках прозорості ІЧ-спектрів вільних шарів PSi спостерігається інтерференційна картина – синусоподібні осциляції базової лінії (рис. 2.8). З періоду таких осциляцій та товщини зразка легко встановити n_a . Так, записуючи ІЧ спектри на кожному кроці модифікування зразків, можна встановити їх пористість (p , % об.) та вміст кожного з компонентів, що додалися в ході модифікування.

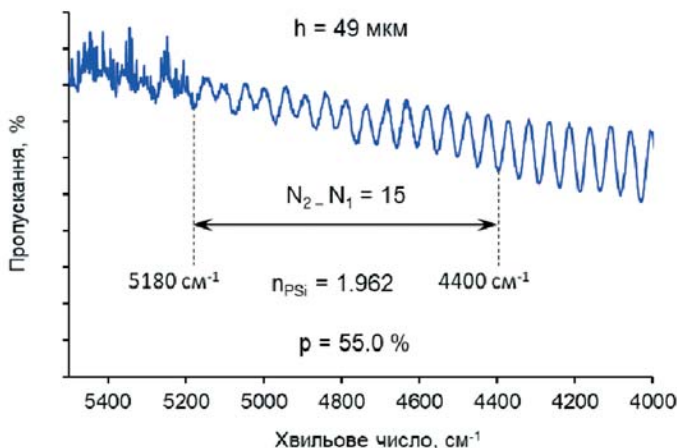


Рисунок 2.8 – Інтерференція
в ІЧ-спектрі ПК (товщина 49 мкм)

Розрахунок пористості цього зразка за значенням показника заломлення у відповідності до моделі ЛЛЛ становить 55,0%, що непогано збігається із величиною, отриманою гравіметричним методом (57,3%). Заповнення пор цього зразка 1-октадеценом призводить до очікуваного збільшення показника заломлення ($n_a = 2,187$). Така величина відповідає зразку з $f_{Si} = 55\%$ та $f_{C_{18}H_{36}} = 43,5\%$, отже, його пори заповнені 1-октадеценом практично повністю, а на залишкове повітря припадає лише 1,5% від об'єму зразка.

2.2 Структура аліфатичних молекулярних нанокристалів в пористому кремнії

Нижче розглядаються властивості матричних композицій на основі пористого кремнію з включеннями на основі 1-октадецену ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$) [58] та ундецевої кислоти $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ [59].

1-октадецен ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$, рис. 2.9а) належить до класу α -олефінів, у яких на одному кінці є метильна група ($-\text{CH}_3$), а на іншому – вінільна ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Молекула 1-октадецену має 18 атомів вуглецю, при охолодженні речовина утворює кристали з випрямлених молекулярних ланцюгів, осі яких перпендикулярні до міжкристалічних площин.

Ундецева кислота ($\geq 96\%$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$, рис. 2.9б) має аліфатичні молекули, з кінцевими вінільними ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) та кислотними ($-\text{COOH}$) групами. Ундецева кислота має 11 атомів вуглецю і утворює кристали з випрямлених молекулярних ланцюгів.

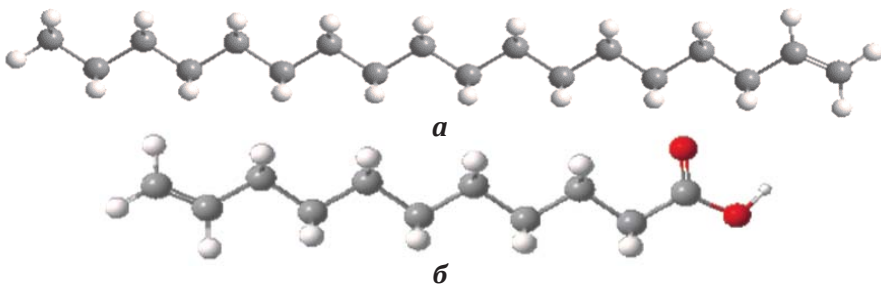


Рисунок 2.9 – Молекула 1-октадецену та ундецевої кислоти

В роботах [60; 61] для об'ємного 1-октадецену і нанокристалів 1-октадецену в порах пористого кремнію $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, за допомогою Дифрактометра ДРОН-3М з трубкою $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$), були отримані залежності інтенсивності дифрагованого рентгєнівського випромінювання від кута дифракції $I(2\theta)$ в інтервалі кутів в $[2\div 35]^\circ$ при температурі -130°C , що значно нижче температури фазових переходів в досліджуваному зразку.

На рентгенівській дифрактограмі об'ємного 1-октадецену (рис. 2.10) спостерігаються рефлекси, які відповідають площинам з індексами Міллера (002), (110), (200). Положення цих рефлексів повністю співпадає з розташуванням максимумів інтенсивності на рентгенограмі нанокристалів 1-октадецену в пористому кремнії. Це свідчить, що кристалічна структура 1-октадецену в нанопорах кремнію не змінилась в порівнянні з об'ємним 1-октадеценом.

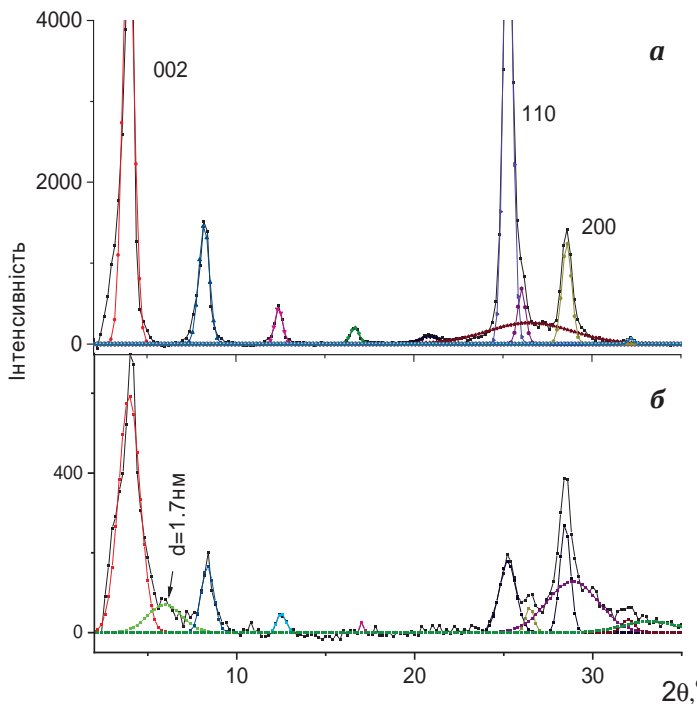


Рисунок 2.10 – Залежності інтенсивності дифрагованого рентгенівського випромінювання для об'ємного 1-октадецену (а) і нанокристалів 1-октадецену в порах пористого кремнію $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ (б) від кута дифракції $I(2\theta)$ в інтервалі кутів в $[2\div 35]^\circ$ при температурі -130°C . Залежності апроксимували розподілом Гауса

Ступінь кристалічності (C_k) 1-октадецену розраховується за інтегральною інтенсивністю розсіяння рентгенівських променів як відношення інтенсивності структурних рефлексів до сумарної інтенсивності розсіяння за вирахуванням фону в діапазоні 2θ $[2\div 35]^\circ$ (рис. 2.10).

Поперечні розміри кристалів 1-октадецену в напрямку нормалі до системи площин (hkl) розраховували за формулою Дебая – Шеррера:

$$B_{hkl} = \frac{k\lambda}{h^* \cos \theta_{hkl}}, \quad (2.4)$$

де $k = 0,94$ – безрозмірний форм-фактор; λ – довжина хвилі; h^* – напівширина рефлексу (hkl); θ_{hkl} – кут дифракції від системи площин (hkl). Отримані значення B_{hkl} для 1-октадецену та ступінь кристалічності C_k представлені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Поперечні розміри кристалів B_{hkl} та ступінь кристалічності для 1-октадецену и 1-октадецену в порах пористого кремнію

	B_{002} , нм	B_{110} , нм	B_{200} , нм	C_k , %
Об'ємний 1-октадецен bulk $C_{18}H_{36}$	12,7	16,5	15,3	88
Нанокристали 1-октадецену PSi/ $C_{18}H_{36}$	6,9	8,9	14,2	80

З табл. 2.2 видно, що в порах розмір нанокристалів 1-октадецену вздовж ланцюга (B_{002}) зменшується удвічі. Зменшився також поперечний розмір кристалітів B_{110} (в напрямку нормалі до площини (110)), в той же час у напрямку нормалі до площини (200) він практично не змінився. При кристалізації 1-октадецену в порах на 8% зменшився ступінь кристалічності. Відмінності структури нанокристалів 1-октадецену в порах кремнію від його структури в об'ємі можливо пояснити за допомогою запропонованої нижче моделі.

Відомо [62], що при кристалізації парафіну C_{17} , структура якого подібна структурі 1-октадецену (що відрізняється тільки наявністю кінцевої вінільної групи), відбувається збільшення густини на 9% внаслідок зменшення об'єму зразка. Припустимо, що такий самий ефект має місце і для 1-октадецену. Тоді при кристалізації в обмеженому просторі циліндричної пори кремнію, повністю заповненої розплавом 1-октадецену, в центрі пори утворюється порожнина циліндричної форми. Центральне розміщення пори визначається тим, що процес кристалізації починається біля стінок пори кремнію і, зростаючи радіально, кристали приєднують до себе молекули з розплаву, залишаючи порожнину в центрі. Це підтверджується появою нового піку на дифрактограмі при $2\theta = 5,9^\circ$ ($d = 1,7$ нм) (рис. 2.10б).

На рис. 2.11 приведена модель структури 1-октадецену в циліндричній порі кремнію в площині пластини Si з орієнтацією (001). Оцінка розмірів центральної пори і товщини пристінкового шару була проведена з використанням результатів табл. 2.2 і наступних міркувань.

Можна вважати, що $D_{Si} = 2Rc + d_0 + 2h_G$, де d_0 - діаметр центральної пори, а h_G - товщина пристінкового шару 1-октадецену, структура якого може відрізнитись від структури кристалу в об'ємі пори внаслідок впливу поверхні пори Si при кристалізації. Враховуючи, що діаметр пори Si $D_{Si} = 20$ нм, поперечний розмір кристаліту $R_c = B_{110} = 8,9$ нм, а величина

$$d_0 \approx D_{Si} \frac{\Delta S}{S} = D_{Si} (\Delta V / V - \Delta c / c) = 20(0,086 - 0,014) = 1,4 \text{ нм}$$

(S - площа елементарної підкомірки), отримаємо, що $h \approx 0,4$ нм. Величина $h \approx 0,4$ нм відповідає Ван-дер-Ваальсовому радіусу молекули 1-октадецену. Площа пристінкового шару складає порядку 7,5% від площі кристалу. Ми вважаємо, що ступінь кристалічності в нанокристалі зменшується за рахунок пристінкового шару.

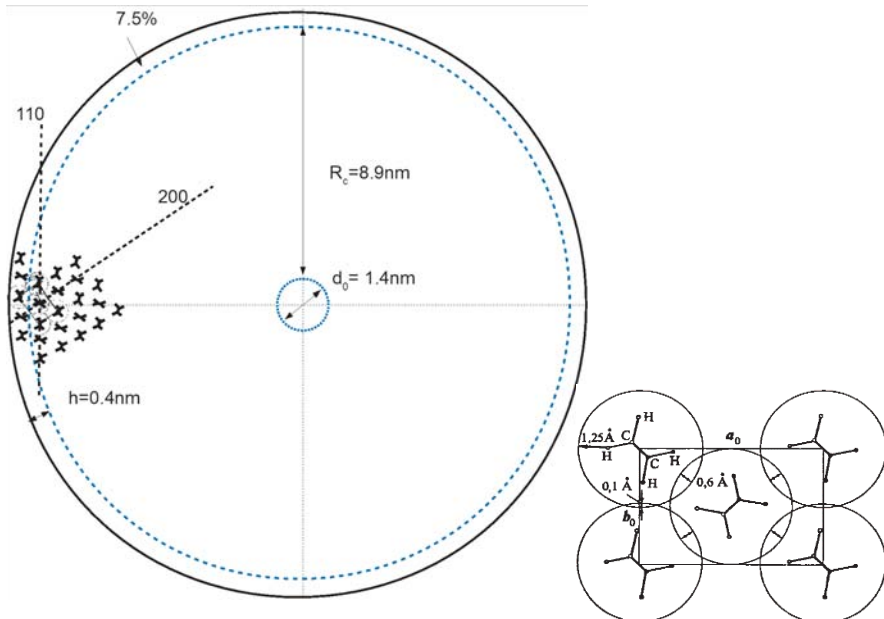


Рисунок 2.11 – Зріз пори пористого кремнію, заповненої нанокристалом 1-октадецену, перпендикулярно її осі

В роботах [60; 63] були отримані залежності інтенсивності дифрагованого рентгенівського випромінювання для об'ємної ундеценової кислоти (bulk $C_{11}H_{20}O_2$) та її нанокристалів в порах пористого кремнію $PSi/C_{11}H_{20}O_2$ (рис. 2.12) від кута дифракції $I(2\theta)$ в інтервалі кутів в $[2\div 35]^\circ$ при температурі $-130^\circ C$, що значно нижче температури фазових переходів в досліджуваному зразку.

З рис. 2.12 та табл. 2.3 видно, що структура підкомірки кристалів ундеценової кислоти залишається орторомбічною, як для нанокристалів, так і для об'ємної ундеценової кислоти. Положення максимуму, що відповідає кристалічній площині (110) зміщується в бік великих кутів, а положення максимуму, що відповідає кристалічній площині (200) – в бік менших кутів для

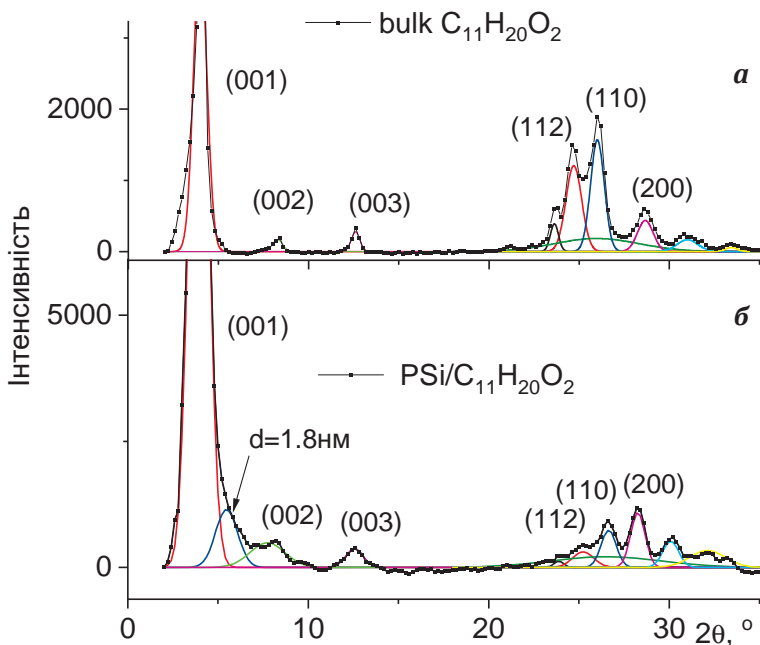


Рисунок 2.12 – Залежності інтенсивності дифрагованого рентгенівського випромінювання для об'ємної ундеценової кислоти (а) і нанокристалів ундеценової кислоти в порах пористого кремнію (б) від кута дифракції $I(2\theta)$ в інтервалі кутів в $[2\div 35]^\circ$ при температурі -130°C . Залежності апроксимували розподілом Гауса

нанокристалів по відношенню до об'ємної ундеценової кислоти. Це свідчить про те, що параметри підкомірки b c для нанокристалів $C_{11}H_{20}O_2$ змінюють свої розміри порівняно з розмірами підкомірки об'ємної $C_{11}H_{20}O_2$. Можна стверджувати, що водневі зв'язки, які виникають між кремнієм та нанокристалом $C_{11}H_{20}O_2$, призводять до зміни структури нанокристалів ундеценової кислоти в пористому кремнії порівняно із її структурою в об'ємній фазі. Такий вплив матриці на структуру нанокристалів не спостерігався для 1-октадецену в пористому кремнії PSi/ $C_{11}H_{20}O_2$, можливо через відсутність між ними водневих зв'язків.

В табл. 2.3. представлені періоди дифракційної ґратки для площин hkl , поперечні розміри кристалітів і ступінь кристалічності для об'ємної ундеценової кислоти та її нанокристалів в порах кремнію.

Таблиця 2.3 – Періоди дифракційної ґратки для площин hkl , поперечні розміри кристалітів і ступінь кристалічності для об'ємної ундеценової кислоти та її нанокристалів в порах кремнію

Sample	(001)		(112)		(110)		(200)		C_k , %
	d , Å	B_{001} , нм	d , Å	B_{112} , нм	d , Å	B_{110} , нм	d , Å	B_{200} , нм	
bulk $C_{11}H_{20}O_2$	25,79	13,4	4,19	10,0	3,98	11,6	3,62	10,1	78
PSi/ $C_{11}H_{20}O_2$	26,12	8,0	4,10	7,2	3,89	10,1	3,67	10,6	70

З табл. 2.3 видно, що в порах розмір кристалітів $C_{11}H_{20}O_2$ вдовж головної осі (B_{001}) зменшується практично у двічі порівняно з розмірами кристалітів в об'ємній $C_{11}H_{20}O_2$. Зменшується також поперечний розмір кристалів B_{110} в напрямку нормалі до площини (110), в той час як в напрямку нормалі до площини (200) він збільшується. При кристалізації $C_{11}H_{20}O_2$ в порах на 8% зменшилась також ступінь кристалічності. Різницю структури $C_{11}H_{20}O_2$ в порах кремнію від її структури в об'ємі можна пояснити за допомогою запропонованої нижче моделі.

При кристалізації $C_{11}H_{20}O_2$ густина збільшується, що при кристалізації в обмеженому об'ємі циліндричної пори кремнію, повністю заповненої розплавом $C_{11}H_{20}O_2$, призводить до утворення порожнини циліндричної форми в центрі. Це підтверджується появою нового піку на дифрактограмі при $2\theta = 2,5^\circ$ ($d = 1,8$ нм) (рис. 2.12). Будемо вважати, що товщина пристінкового шару $C_{11}H_{20}O_2$, структура якого може відрізнитись від структури кристала в об'ємі пори через вплив поверхні Si при кристалізації, відповідає Ван-дер-Ваальсовому радіусу молекули

$C_{11}H_{20}O_2$ [64] і дорівнює $h \approx 0,4$ нм. Тоді площа пристінкового шару, з урахуванням того, що діаметр пори 20 нм і діаметр центральної порожнини $d = 1,8$ нм, становить близько 9% площі кристала. Тому вважаємо, що ступінь кристалічності в $PSi/C_{11}H_{20}O_2$ (табл. 2.3) зменшується порівняно з об'ємною $C_{11}H_{20}O_2$ за рахунок пристінкового шару.

Виходячи з вище зазначеного, можна вважати, що стінки пори пористого кремнію впливають на структуру аліфатичних молекулярних нанокристалів таким чином:

- за слабкої взаємодії між нанокристалом і стінкою кремнію (1-октадецен) утворюються нанокристали, кристалічна структура яких не відрізняється від структури в об'ємі, але зменшується ступінь кристалічності за рахунок меншої впорядкованості пристінкового шару між нанокристалом та кремнієвою матрицею.
- за сильної взаємодії між нанокристалом і стінкою кремнію (ундеценова кислота) утворюються нанокристали, кристалічна структура яких не відрізняється від структури в об'ємі, але зростають розміри кристалічної комірки. Також зменшується ступінь кристалічності за рахунок пристінкового шару між нанокристалом та кремнієвою матрицею.

Такі особливості структури нанокристалів порівняно з об'ємною фазою можуть впливати на фізичні властивості молекулярних нанокристалів в пористому кремнії, зокрема пов'язані з механізмами теплового руху та фазових переходів.

2.3 Фазові переходи в системах аліфатичних молекулярних нанокристалів в пористому кремнії

Відомо, що розмір і форма нанокристалів впливає на їх фізичні властивості [12; 35; 37; 65–67]. Зокрема, при зменшенні розміру нанокристалів спостерігаються зміни температур плавлення та теплоти фазових переходів [23; 68–70]. Нами, при до-

слідженні фазових переходів в пористих нанокompозитах з аліфатичними молекулярними речовинами використовувався динамічний калориметр, який заснований на реєстрації теплового потоку, що надходить до зразка [58].

На рис. 2.13 приведені температурні залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ для 1-октадецену та 1-октадецену в порах пористого кремнію PSi/C₁₈H₃₆, в інтервалі температур (-155...+80) °C, при швидкості нагріву 2 °C/хв [60; 61].

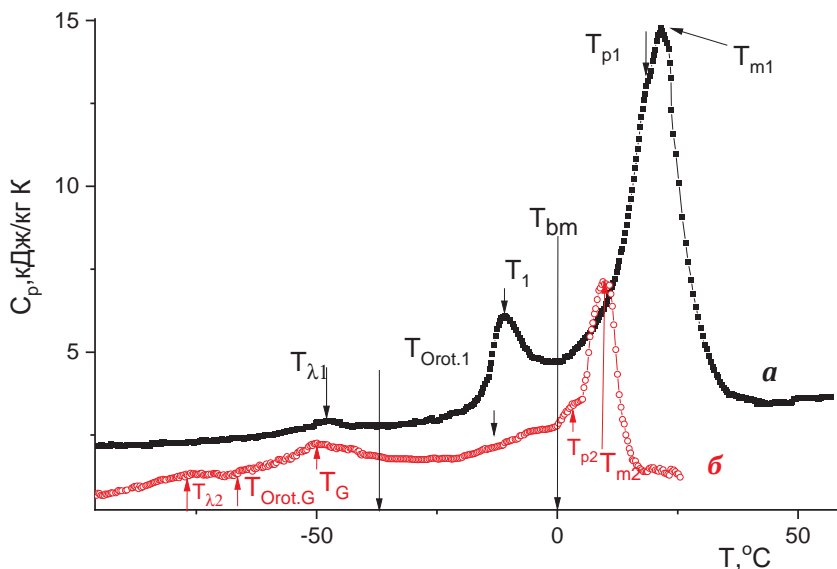


Рисунок 2.13 – Залежності питомих теплоємностей $C_p(T)$ від температури: *a* – об’ємний 1-октадецен (зміщена вгору на 1 кДж/кг К) та *б* – нанокристали 1-октадецену в пористому кремнії Si/C₁₈H₃₆. $T_{Orot.1}$ – початок фазового переходу в твердому стані, T_{bm} – початок плавлення

На залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ для об’ємного 1-октадецену (рис. 2.13) спостерігаються два максимуми при $T_{\lambda 1} = -48$ °C, $T_1 = -6$ °C, та подвійний максимум при $T_{p1} = 18$ °C і $T_{m1} = 21$ °C, відповідно.

На залежності $C_p(T)$ для PSi/C₁₈H₃₆ (рис. 2.13) з'явився новий максимум з початком $T_{Or_{rot.G}} = -60$ °C при $T_G = -50$ °C, а максимумами, що характерні для об'ємного 1-октадецену, змістилися: $T_{\lambda 2} = -75$ °C, $T_{p2} = 3$ °C, $T_{m2} = 10$ °C. Однозначно виділити максимум переходу від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази неможливо.

З приведених залежностей (рис. 2.13) видно, що як температура плавлення, так і температура фазового переходу в твердому стані зміщується в бік низьких температур. Крім цього спостерігається поява нового максимуму, при $T = T_G$, який, можливо, пов'язаний з фазовим переходом в граничному шарі нанокристалів.

Розглянемо залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ від температури для об'ємної ундецевої кислоти (bulk C₁₁H₂₀O₂) та ундецевої кислоти в порах пористого кремнію (PSi/C₁₁H₂₀O₂) в інтервалі температур (-50...+50)°C (рис. 2.14.).

Для об'ємної C₁₁H₂₀O₂ помітне зростання питомої теплоємності відбувається в інтервалі від -20 °C до -10 °C: експериментальна крива лежить вище пунктирної лінії, яка відображає поведінку дебаєвської теплоємності. Це може свідчити про те, що в цьому інтервалі відбувається перехід між ромбічною кристалічною та ромбічною кристалічно-обертальною фазами. Подвійний пік при $T_{m1} = 25$ °C, можливо, пов'язаний з переходом кристалів ундецевої кислоти в гексагональну фазу перед плавленням (так зване ротаційне плавлення).

Для PSi/C₁₁H₂₀O₂ на залежності $C_p(T)$ (рис. 2.14) спостерігається стрибок теплоємності в інтервалі [-20...-12] °C та максимум $T_{m2} = 11$ °C, який пов'язаний з плавленням.

З приведених залежностей (рис. 2.14) видно, що температура плавлення ундецевої кислоти в порах пористого кремнію понизилась на 14 °C, що може бути пов'язано із зменшенням розмірів нанокристалів PSi/C₁₁H₂₀O₂ порівняно з bulk C₁₁H₂₀O₂ та впливом взаємодії стінки пори та нанокристалу [32; 37; 39; 71].

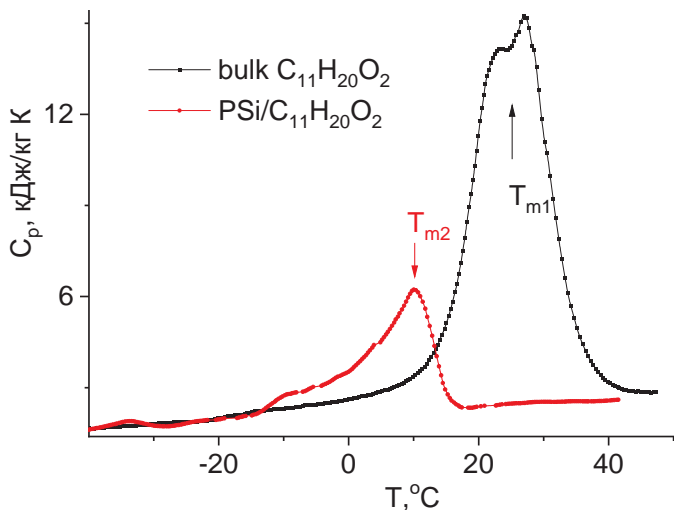


Рисунок 2.14 – Температурна залежність питомої теплоємності $C_p(T)$ об'ємної ундецевої кислоти (bulk $C_{11}H_{20}O_2$) та нанокристалів ундецевої кислоти в порах кремнію (PSi/ $C_{11}H_{20}O_2$)

За допомогою дослідження теплових властивостей кристалів 1-октадецену та ундецевої кислоти як в об'ємі, так і в пористих матрицях кремнію, було визначено температури та теплоти плавлення. Показано, що як температури плавлення, так і температури фазового переходу в твердому стані зміщуються в бік низьких температур при зменшенні розмірів кристалів. Ці дослідження не дали можливості точно визначити температури переходів від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази. Оскільки в ротаційно-кристалічній фазі характер теплового руху молекул буде змінюватись, відповідно будуть змінюватись частоти власних коливань груп атомів в молекулах. Такі зміни можна зареєструвати за допомогою дослідження ІЧ-спектрів в широкому інтервалі температур, результати яких обговорюються в наступних розділах.

2.4 Дослідження фазових переходів нанокристалів в пористому кремнії методом ІЧ-спектроскопії

Під час фазового переходу в речовині змінюється характер теплового руху молекул. Зміну характеру теплового руху можна реєструвати за допомогою різних методів, зокрема за допомогою дослідження ІЧ-спектрів при різних температурах.

В роботі [58] за допомогою ІЧ Фур'є спектрометру Nicolet-Nexus, були одержані ІЧ- спектри поглинання для 1-октадецену при різних температурах (рис. 2.15).

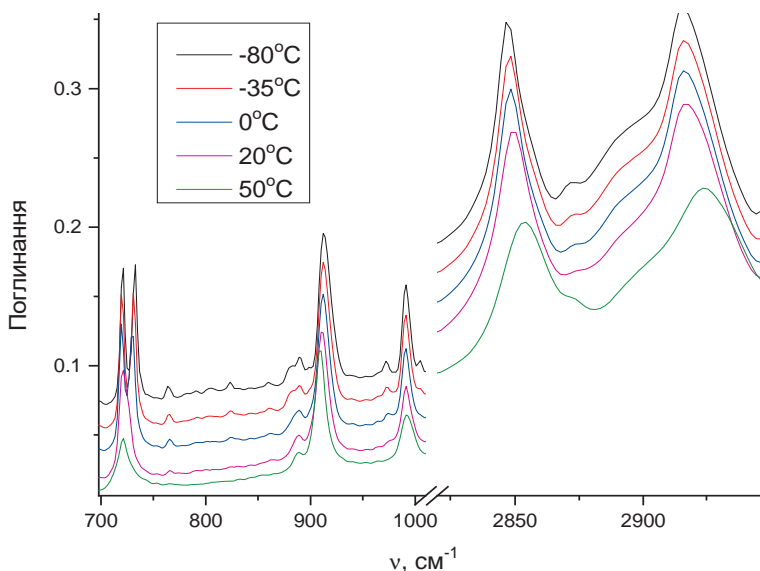


Рисунок 2.15 – Спектри ІЧ-поглинання 1-октадецену при різних температурах

Видно, що спектри ІЧ-поглинання змінюється з температурою. Подібна закономірність спостерігається і для 1-октадецену в пористому кремнії PSi/C₁₈H₃₆ [61]. Розглянемо більш детально смуги поглинання, які є структурно чутливими, тобто змінюють свої параметри в результаті зміни температури.

Структурно-чутливою в ІЧ-спектрах подібних зразків є смуга поглинання, пов'язана з маятниковими коливаннями CH_2 груп в аліфатичному ланцюзі поблизу $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2.16). При температурах, нижчих температур фазового переходу, спостерігається давидівське розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ цієї смуги поглинання (рис. 2.16). Таке розщеплення притаманне лише орторомбічній підкомірці кристала [72].

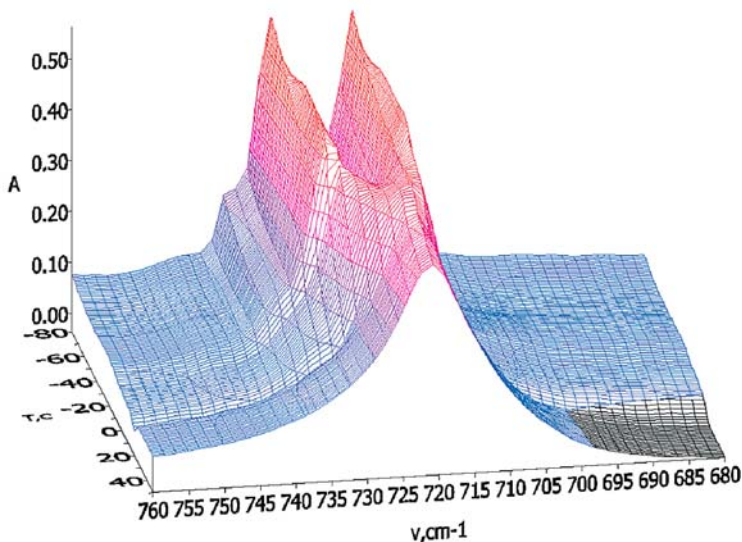


Рисунок 2.16 – Вплив температури на спектр ІЧ-поглинання $\text{Si/C}_{18}\text{H}_{36}$ в області маятникових коливань CH_2 групи

Температурні залежності величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ 1-октадецену та $\text{PSi/C}_{18}\text{H}_{36}$ представлено на рис. 2.17.

Як бачимо з рис. 2.17, в інтервалі температур від -100 °C до -30 °C для об'ємного 1-октадецену $\Delta\nu_{1,2}(T)$ практично не змінюється, а при досягненні початку фазового переходу ($T_{\text{Orot.1}} = -30 \text{ °C}$) величина розщеплення різко зменшується в два етапи від $T_{\text{Orot.1}} = -30 \text{ °C}$ до $T_{\text{bm}} = 0 \text{ °C}$ та від $T_{\text{bm}} = 0 \text{ °C}$ до $T_2 = 18 \text{ °C}$. Давидів-

Розщеплення зникає при $T_2 = 18^\circ\text{C}$ (рис. 2.17), що свідчить про відсутність азимутальної кореляції між обертанням молекул. На нашу думку, 1-октадецен в інтервалі $[18...21]^\circ\text{C}$ перебуває в гексагональній ротаційно-кристалічній модифікації $Or_{rot.2}$. При $T_{m1} = 20^\circ\text{C}$ відбувається процес плавлення кристалів.

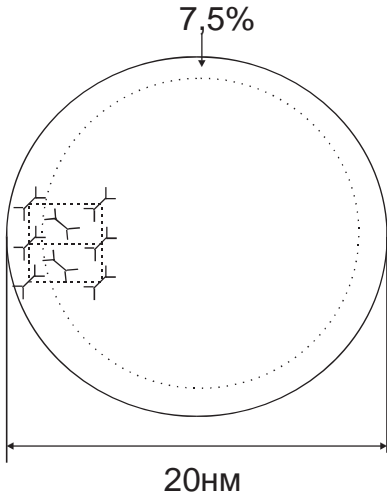


Рисунок 2.18 – Розташування молекул 1-октадецену в порі (зріз пори перпендикулярно до її осі)

Для $PSi/C_{18}H_{36}$ поведінка величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ (рис. 2.17) від температури має такий же характер, як і в об'ємному 1-октадецені, окрім зменшення (на 5,6 %) величини $\Delta\nu_{1,2}(T)$, в інтервалі $T_{Or_{ot.G}} \dots T_{Or_{ot.1}}$. Виходячи з розмірів пори та структури орторомбічної підкомірки кристалів 1-октадецену, а також враховуючи перпендикулярність осі молекули до площини шарів кінцевих груп, можна показати, що в граничному шарі знаходиться 7,5 % від загальної кількості молекул в порі (рис. 2.18). Тому ми вважаємо, що

спадання величини $\Delta\nu_{1,2}(T)$ пов'язане з азимутальною переорієнтацією ланцюгових молекул в граничному шарі. Це підтверджує існування в твердому стані наноструктурованого 1-октадецену орторомбічної ротаційно-кристалічної фази $Or_{rot.G}$ в граничному шарі.

Відомо [72], що чутливими до характеру теплового руху в олефінах є смуги поглинання з $\nu = 996\text{ см}^{-1}$, 912 см^{-1} і 635 см^{-1} , які обумовлені деформаційними коливаннями кінцевої вінільної групи. Ці смуги мають дисперсійну форму і є характеристичними не тільки за їх положенням, але і за інтенсивністю. Відомо також [73], що розширення цих смуг пов'язано з броунівським поворотним рухом вінільних груп.

На рис. 2.19. представлені спектри ІЧ-поглинання для $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ при різних температурах T в області деформаційних коливань кінцевої вінільної групи.

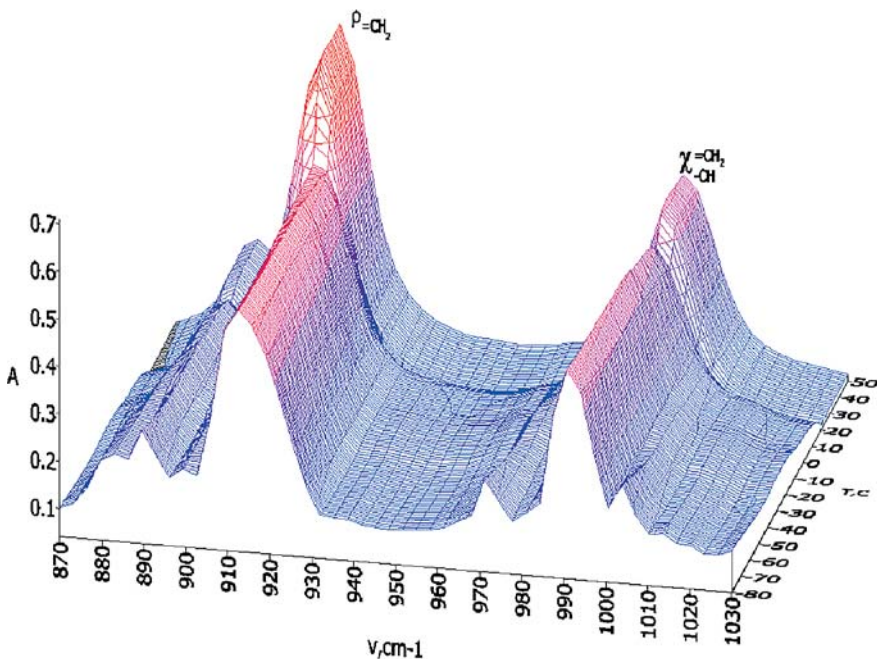


Рисунок 2.19 – Спектри ІЧ-поглинання $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ в області деформаційних коливань кінцевої вінільної групи при різних температурах

На рис. 2.20 наведені температурні залежності півширини смуги поглинання $\Delta v_{1,2}(T)$ при $\nu=996 \text{ cm}^{-1}$ для 1-октадецену і $\text{Si}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, які були отримані шляхом апроксимації їх профілів розподілом Гауса.

Як видно з рис. 2.20, півширина $\Delta v_{1,2}(T)$ слабо залежить від температури (в інтервалі від $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ до $-75 \text{ }^\circ\text{C}$) для $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, що аналогічно поведінці для об'ємного 1-октадецена.

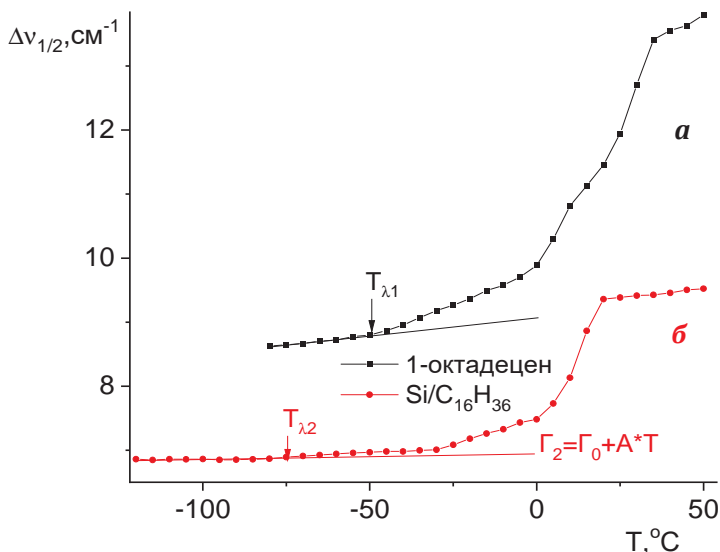


Рисунок 2.20 – Температурні залежності півширини $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги поглинання 996 cm^{-1} для 1-октадецена (а) і $\text{PSi/C}_{18}\text{H}_{36}$ (б)

Згідно з [74; 75] підвищення температури, як правило, призводило до розширення смуг поглинання в ІЧ-спектрах твердих тіл і супроводжувалося загальним зменшенням їх інтегральної інтенсивності. Зміна півширини смуги поглинання в ІЧ-спектрах може бути пов'язана з анізотропією кристалів Γ_1 , їх тепловим розширенням Γ_2 , а також з броунівським поворотним рухом молекул Γ_3 . Відповідно до [73; 74], внесок теплового розширення кристалу, яке пов'язано з ангармонічністю потенційної енергії, у розширення смуги поглинання в кристалі змінюється лінійно з температурою. Такий внесок в температурну залежність півширини $\Gamma(T)$ можна описати функцією

$$\Gamma_2 = \Gamma_0 + A \cdot T, \quad (2.5)$$

де Γ_0 – «залишкова» півширина смуги поглинання, яка не залежить від температури.

Внесок ангармонізму в температурну залежність півширини $\Delta\nu_{1,2}(T)$ можна описати лінійною функцією (2.5) в області при $T < T_{\lambda 2}$ (рис. 2.20). Починаючи з $T_{\lambda 2} = -75$ °С, півширина зростає з температурою, причому нахил A графіку функції (2.5) в інтервалах $[-75\dots-30]$ °С, $[-30\dots0]$ °С та $[0\dots18]$ °С різний. При $T > T_{em2} = 18$ °С (T_{em2} – температура закінчення процесу плавлення) для PSi/C₁₈H₃₆, півширина монотонно зростає з $A = \text{const}$.

Внесок у розширення смуг поглинання в ІЧ-спектрах обумовлений броунівським поворотним рухом молекул (Γ_3). Інтегральна інтенсивність ІЧ-смуг поглинання є функцією проекції похідних дипольного моменту за нормальною координатою $\partial\mu / \partial q_i$ на вісь нерухомих координат спостерігача. При переорієнтації молекули напрямком дипольного моменту цього коливання змінюється, а відповідно і величини $\partial\mu / \partial q_i$ стають випадковою функцією часу[73].

З метою врахування впливу випадкових переорієнтацій на форму ІЧ-спектра поглинання потрібно використовувати функцію кореляції дипольного моменту:

$$\varphi(\tau) = \overline{\mu(t)\mu \times (t + \tau)}. \quad (2.6)$$

Ця функція характеризує часову зміну проекції дипольного моменту на його напрямок в деякий початковий момент часу t , усереднену по всіх початкових орієнтаціях. З огляду на зв'язок між спектром випадкової функції і її функцією кореляції, можна показати, що ширина спектрального коефіцієнта поглинання обумовлена хаотичним поворотним рухом молекул. Відповідно, розширення смуги поглинання пов'язане із середнім часом життя молекули між двома переорієнтаціями τ_{op} співвідношенням:

$$\Gamma_3 = 1 / \pi c \tau_{op}, \quad (2.7)$$

де c – швидкість світла.

Відповідно до теорії Френкеля, середній час релаксації молекули змінюється з температурою за експоненціальним законом:

$$\tau_{op} = \tau_0 \exp(U_{op} / kT), \quad (2.8)$$

де τ_0 – напівперіод обертальних коливань молекули, U_{op} – потенціальний бар'єр, який необхідно подолати молекулі при переорієнтації.

Підставляючи (2.8) в (2.7), отримуємо:

$$\Gamma_3 = \exp(-U_{op} / kT) / \pi c \tau_0. \quad (2.9)$$

Загальну півширину смуги поглинання в ІЧ-спектрі, враховуючи (2.5) та (2.9), можна описати рівнянням:

$$\begin{aligned} \Gamma(T) &= \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 = \\ &= \Gamma_0 + \Gamma_1 + A \cdot T + \exp(-U_{op} / kT) / \pi c \tau_0. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Враховуючи, що в досліджуваних кристалах відсутня анізотропія, тоді $\Gamma_1 = 0$. Використовуючи формулу (2.10) та виділяючи з експериментальної залежності півширини $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги поглинання 996 см^{-1} для 1-октадецену (рис. 2.20) лінійну частину ($\Gamma_3 = \Delta\nu_{1,2}(T) - \Gamma_0 - A \cdot T$), отримуємо:

$$\ln(\Gamma_3) = \text{const} - U_{op} / kT. \quad (2.11)$$

На рис. 2.21 приведено графік залежності $\ln(\Gamma_3)$ від $1/T$ для смуги поглинання $\nu = 996 \text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрі P*Si*/C₁₈H₃₆, яка відповідає деформаційним коливанням винільної групи $\chi_{\text{CH}}^{\text{=CH}_2}$. Для визначення енергії потенціального бар'єру U_{op} використовували Γ_0 , яка дорівнює півширині смуги $\nu = 996 \text{ см}^{-1}$ в спектрі орторомбічної кристалічної модифікації парафінів при $T = -120 \text{ }^\circ\text{C}$ [72].

З рис. 2.21 видно, що на залежності $\ln(\Gamma_3)$ від $1/T$ можна виділити кілька лінійних ділянок, які були використані для розрахунку енергій активації переорієнтації диполя U_{op} , що відповідає коливанню $\chi_{\text{CH}}^{\text{=CH}_2}$. Енергія активації цього процесу для P*Si*/C₁₈H₃₆ (рис. 2.21) в інтервалі $T_{\lambda 2} \div T_{\text{Orot.G}}$ (область температур до переходу в орторомбічну ротаційно-кристалічну фазу

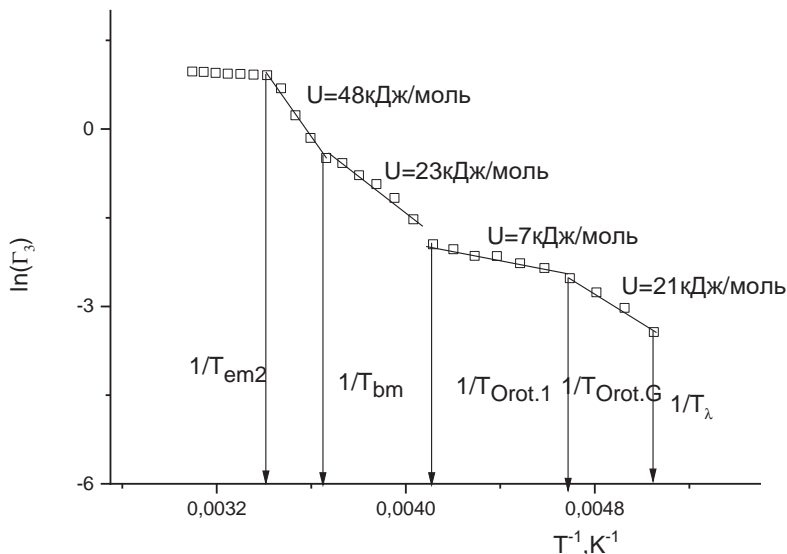


Рисунок 2.21 – Залежність $\ln(\Gamma_3)$ від $1/T$ для смуги поглинання $\nu = 996 \text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрі для $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$

$Or_{rot.G}$ в граничному шарі), становить 21 кДж/моль, в інтервалі $T_{Orot.G} \div T_{Orot.1}$ (область температур до переходу в орторомбічну ротаційно-кристалічну фазу Or_{rot}) – 7 кДж/моль, в інтервалі $T_{Orot.1} \div T_{bm}$ (область температур до початку плавлення) – 23 кДж/моль, в інтервалі $T_{bm} \div T_{em2}$ (область температур до кінця плавлення) – 48 кДж/моль. Тому можна сказати, що характер теплового руху кінцевої винільної групи відрізняється в цих температурних областях.

Подібно до 1-октадецену, в ІЧ-спектрах ундеценової кислоти структурно-чутливою є смуга поглинання, пов'язана з маятниковими коливаннями CH_2 груп в області $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$. При температурах, нижчих температур фазового переходу, в об'ємній ундеценовій кислоті (bulk $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$) спостерігається розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ цієї смуги $\rho(\text{CH}_2)$ (рис. 2.22), яке притаманне лише орторомбічній підкомірці кристалу [72].

При підвищенні температури спостерігається зближення двох піків, а в області температури фазового переходу – їх злиття в один (рис. 2.22). Розділення двох максимумів і визначення величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}$ в області $\nu = 720\text{см}^{-1}$ проводилось шляхом апроксимації профілів піків розподілом Фойгта.

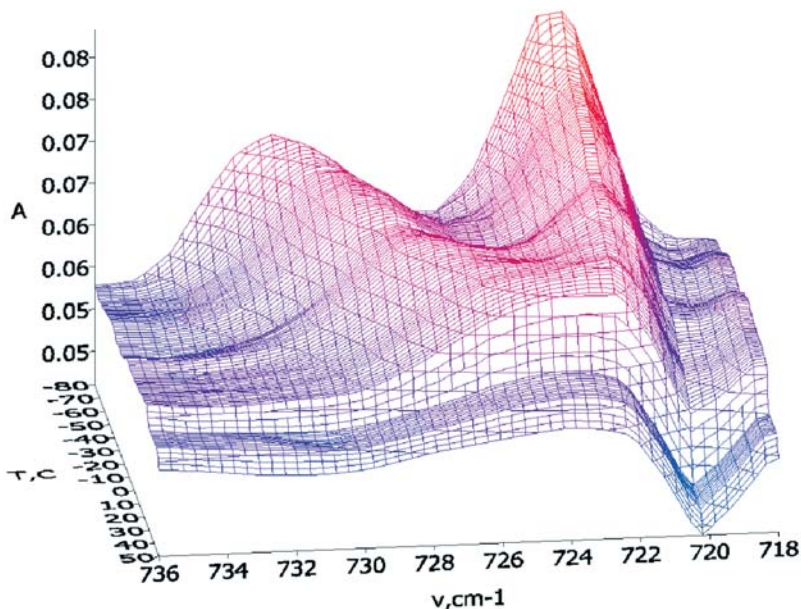


Рисунок 2.22 – Залежність поглинання ІЧ-випромінювання для об'ємної ундеценової кислоти (bulk $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$) від температури T та хвильового числа ν в області 720см^{-1}

Температурні залежності величини розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ для bulk $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ представлено на рис. 2.23. Як бачимо, в інтервалі температур від -120°C до -30°C $\Delta\nu_{1,2}(T)$ монотонно спадає, а при досягненні температури початку фазового переходу ($T_{\text{Orot.1}} = -30^{\circ}\text{C}$) величина розщеплення різко зменшується в два етапи від $T_{\text{Orot.1}} = -30^{\circ}\text{C}$ до -5°C та від $T_{\text{bm1}} = 15^{\circ}\text{C}$ до 35°C .

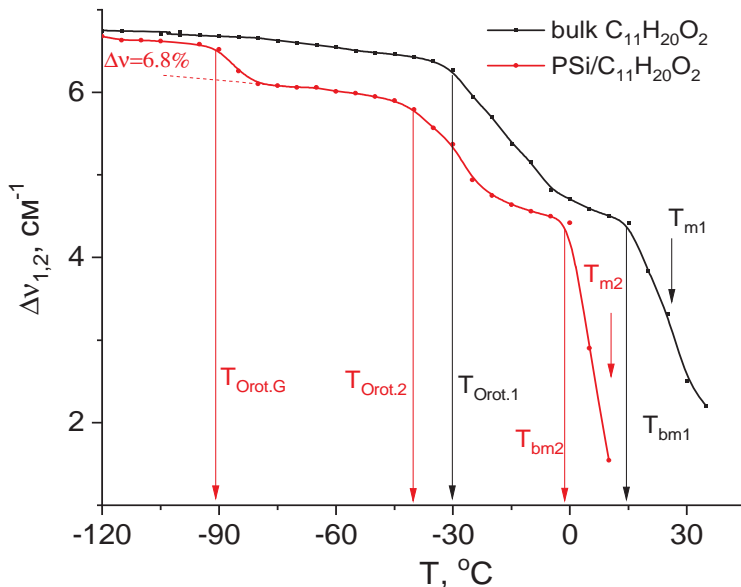


Рисунок 2.23 – Залежність величини розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ від температури для bulk $C_{11}H_{20}O_2$ та PSi/ $C_{11}H_{20}O_2$

Температурну залежність величини розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ для ундеценової кислоти в порах пористого кремнію (PSi/ $C_{11}H_{20}O_2$) також представлено на рис. 2.23. Як бачимо, в інтервалі температур від $-120\text{ }^\circ\text{C}$ до $-90\text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta\nu_{1,2}(T)$ монотонно спадає, а при досягненні температури початку фазового переходу ($T_{Orot.G} = -90\text{ }^\circ\text{C}$) величина розщеплення різко зменшується в три етапи від $T_{Orot.G} = -90\text{ }^\circ\text{C}$ до $-80\text{ }^\circ\text{C}$, від $T_{Orot.2} = -40\text{ }^\circ\text{C}$ до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ та від $T_{bm2} = -5\text{ }^\circ\text{C}$ до $10\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким чином, для PSi/ $C_{11}H_{20}O_2$ поведінка величини розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ (рис. 2.23) від температури має такий же характер, як і для bulk $C_{11}H_{20}O_2$, окрім спадання на 6,8% величини $\Delta\nu_{1,2}(T)$ в інтервалі $T_{Orot.G} \dots -80\text{ }^\circ\text{C}$.

В попередньому розділі було показано, що на граничний шар (пристінковий шар між нанокристалом і стінкою товщиною в

одну молекулу $C_{11}H_{20}O_2$) припадає 9% молекул від кількості молекул в порі. Тому ми вважаємо, що спадання величини $\Delta\nu_{1,2}(T)$ в області $T_{Or_{rot.G}}$ пов'язане з азимутальною переорієнтацією ланцюгових молекули в граничному шарі. Це підтверджує існування в твердому стані $PSi/C_{11}H_{20}O_2$ орторомбічної ротаційно-кристалічної фази в граничному шарі. Спадання залежності $\Delta\nu_{1,2}(T)$ в області $T_{Or_{rot.2}} = -50$ °C можна пов'язати із збільшенням відстані між осями ланцюгових молекул, в результаті чого стає можливою їх азимутальна переорієнтація. Це підтверджує існування в $PSi/C_{11}H_{20}O_2$ орторомбічної ротаційно-кристалічної фази $Or_{rot.2}$.

Відомо[72], що на деформаційні коливання кінцевої вінільної групи ($-CH=CH_2$) $\chi_{CH}^{=CH_2}$ в аліфатичних олігомерах, які обумовлюють смугу поглинання при 996 см^{-1} , впливає характер теплового молекулярного руху. Ця смуга має дисперсійну форму і є характеристичною за інтенсивністю.

На рис. 2.24 приведені температурні залежності півширини смуги поглинання $\Delta\nu_{1,2}(T)$ в ІЧ-спектрах при 996 см^{-1} для bulk $C_{11}H_{20}O_2$ та $PSi/C_{11}H_{20}O_2$ [63]. Профіль піку апроксимувався розподілом Гауса.

При температурах, нижчих -50 °C, значення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ для bulk $C_{11}H_{20}O_2$ зростає з підвищенням температури досить повільно. Починаючи з $T_{01} = -50$ °C, півширина для bulk $C_{11}H_{20}O_2$ зростає з температурою, причому нахили залежності $\Delta\nu_{1,2}(T)$ різні в інтервалах $[-50\dots-30]$ °C, $[-30\dots-10]$ °C, $[-10\dots0]$ °C та $[0\dots40]$ °C. Після 40 °C півширина монотонно зростає з температурою.

При температурах, нижчих -80 °C, значення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ для $PSi/C_{11}H_{20}O_2$ зростає з підвищенням температури досить повільно. Починаючи з $T_{02} = -80$ °C півширина зростає з температурою, причому швидкості зростання різні в інтервалах $[-80\dots-50]$ °C, $[-50\dots-40]$ °C, $[-40\dots-10]$ °C та $[-10\dots+30]$ °C. Після 30 °C півширина монотонно зростає з постійною швидкістю.

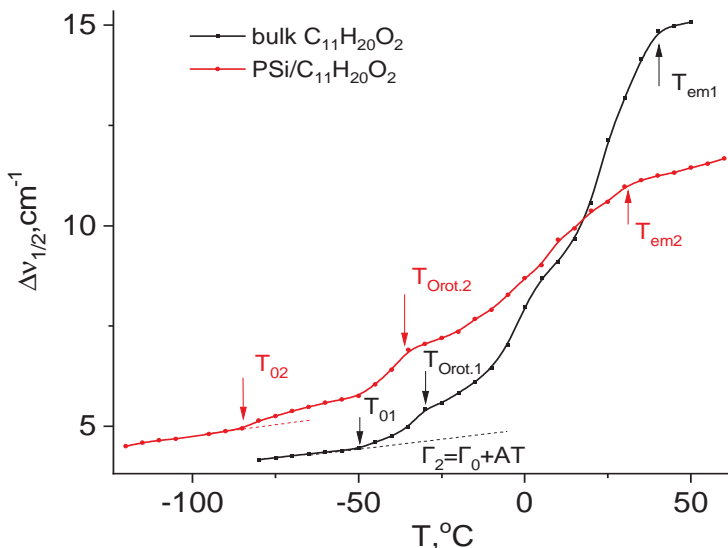


Рисунок 2.24 – Температурна залежність півширини $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги 996 см^{-1} ІЧ-спектрів для $\text{bulk C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ та $\text{PSi/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$

Враховуючи формулу (2.10), можна з експериментальних залежностей $\Delta\nu_{1,2}(T)$ для $\text{bulk C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ та $\text{PSi/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ виділити величину $\Gamma_3 = \Delta\nu_{1,2}(T) - \Gamma_0 - A \cdot T$ та побудувати залежності $\ln(\Gamma_3)$ від $1/T$.

На рис. 2.25 наведені залежності $\ln(\Gamma_3)$ від $1/T$ для смуги поглинання 996 см^{-1} в ІЧ-спектрі $\text{bulk C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ і $\text{PSi/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

Як видно з рис. 2.25, залежності $\ln(\Gamma_3)$ від $1/T$ мають певні лінійні ділянки, з яких можна визначити енергії активації U (формула 2.11) переорієнтації диполя $\chi_{\text{CH}}^{\text{=CH}_2}$, які вказані на рис. 2.25. Поведінка залежностей $\ln(\Gamma_3)$ від $1/T$ подібна для $\text{bulk C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ та $\text{PSi/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, за виключенням поведінки в інтервалі температур $T_{O1} \div T_{O2}$. В цьому інтервалі спостерігається додаткова лінійна ділянка на залежності $\ln(\Gamma_3)$ від $1/T$ для $\text{PSi/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, яка відсутня для об'ємної $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ми вважаємо,

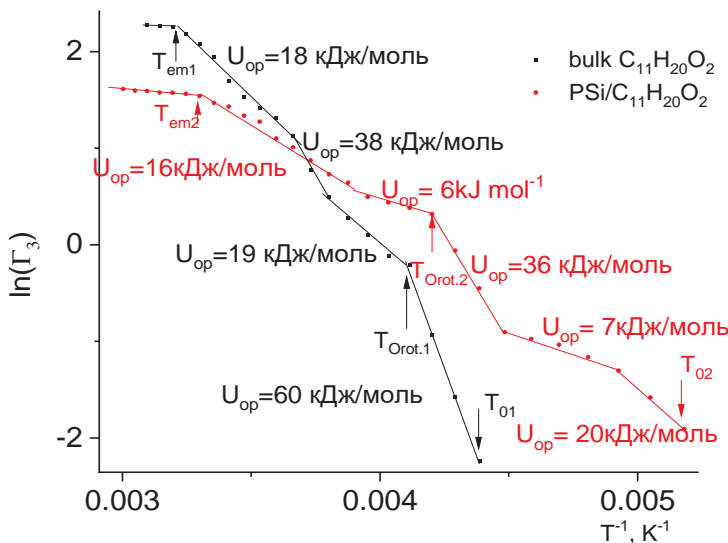


Рисунок 2.25 – Залежність логарифму $\ln(\Gamma_3)$ від $1/T$ для смуги поглинання 996 см^{-1} в ІЧ-спектрі bulk $C_{11}H_{20}O_2$ і PSi/ $C_{11}H_{20}O_2$

що ця особливість пов'язана з наявністю граничного шару в PSi/ $C_{11}H_{20}O_2$, в якому відбуваються переорієнтації диполя $\chi_{CH_2}^{=CH_2}$. Енергії переорієнтації диполів $\chi_{CH_2}^{=CH_2}$ для PSi/ $C_{11}H_{20}O_2$ мають менші значення, ніж для bulk $C_{11}H_{20}O_2$. Це підтверджує висновки, зроблені вище на основі результатів структурних досліджень (розділ 2.1), про утворення кристалічної структури $C_{11}H_{20}O_2$ в PSi/ $C_{11}H_{20}O_2$, яка відрізняється від bulk $C_{11}H_{20}O_2$ та має меншу густину.

Відомо [72], що в ІЧ-спектрах карбонових кислот залежно від температури суттєво змінюється смуга непоплщинного деформацийного коливання $\rho(OH)$ в області 950 см^{-1} , яка пов'язана з коливаннями карбоксильної групи.

На рис. 2.26 представлені температурні залежності різниці положення $\rho(OH)$ для bulk $C_{11}H_{20}O_2$ і PSi/ $C_{11}H_{20}O_2$. Профіль смуг в ІЧ-спектрах був апроксимований розподілом Гауса.

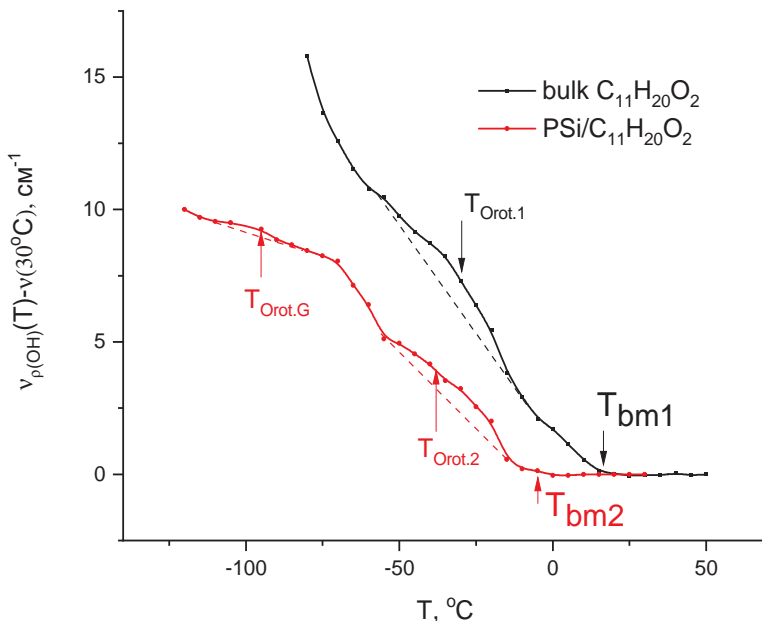


Рисунок 2.26 – Залежність різниці положення смуги неплосинного деформаційного коливання $\nu(\text{OH})$ від температури та положення цієї смуги при 30 °C для $\text{bulk C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ і $\text{PSi/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$

Видно (рис. 2.26), що в інтервалі низьких температур для $\text{bulk C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ і $\text{PSi/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ зміщення смуги $\nu(\text{OH})$ має складний характер, а при досягненні T_{bm} положення смуги в спектрі залишається майже незмінним. Зміна поведінки температурної залежності положення смуги $\nu(\text{OH})$ для $\text{PSi/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ відрізняється від смуги для $\text{bulk C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ тільки в області $T_{Orot.G}$. Ця особливість на температурній залежності положення смуги $\nu(\text{OH})$ для $\text{PSi/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ пов'язана з граничним шаром.

Зміщення смуги $\nu(\text{OH})$ пов'язане із дисоціацією циклічних димерів. Виходячи з цього можна зробити висновок, що при температурі T_{bm1} для $\text{bulk C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ та T_{bm2} для $\text{PSi/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ відбувається розрив водневих зв'язків в димерних кільцях.

Таким чином, використання ІЧ-спектрів, одержаних при різних температурах, дозволило підтвердити наявність фазового переходу від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази $Or_{rot.G}$ в граничному шарі в нанокристалах 1-октадецену та ундеценової кислоти в пористому кремнії.

В наступному розділі ІЧ-спектри були використані для встановлення характеру теплового руху в цих системах в різних фазових станах.

2.5 Механізми теплового руху при фазових переходах в нанокристалах

Проведені дослідження структурних, теплофізичних та спектроскопічних властивостей молекулярних нанокристалів 1-октадецену та ундеценової кислоти в матриці пористого кремнію при різних температурах дозволяють запропонувати механізми теплового руху в цих системах на основі уявлень про існування та послідовність фазових перетворень в полікристалічних об'ємних 1-октадецені [76] та ундеценовій кислоті [59].

2.5.1 Механізми теплового руху в нанокристалах 1-октадецену

При $T < -75$ °С нанокристали 1-октадецену в пористому кремнії мають орторомбічну підкомірку, осі молекул в якій перпендикулярні до площини шарів кінцевих груп. При нагріванні до $T_{\lambda 2} = -75$ °С починається так званий λ – процес, який в 1-октадецені відбувається при $T_{\lambda 1} = -48$ °С (рис. 2.13) [58]. Він пов'язаний із збільшенням вільного об'єму в області кінцевої винільної групи, внаслідок чого з'являється можливість переорієнтації диполя, який відповідає коливанню $\chi_{CH_2}^{=CH_2}$ в ІЧ-спектрі (смуга поглинання при 996 см⁻¹) з величиною енергії активації 21 кДж/моль (рис. 2.21).

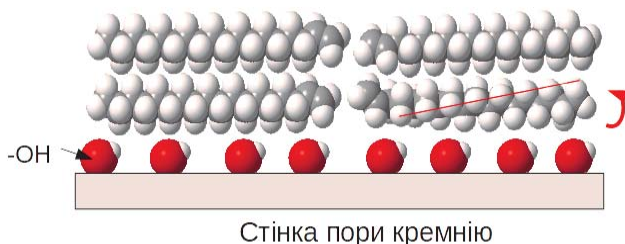


Рисунок 2.27 – Схематичне зображення кристалу 1-октадецену біля стінки пори пористого кремнію з поверхневими -ОН групами

При досягненні температури $T_{Orot.G} = -60$ °C (рис. 2.13) відбувається фазовий перехід в граничному шарі (рис. 2.27) від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази, в якій спостерігається зменшення величини давидовського розщеплення (рис. 2.17) і, відповідно, збільшення відстані між молекулами. В роботах [21; 58; 77; 78] представлений огляд існуючих молекулярних механізмів переорієнтації молекул з аліфатичним ланцюгом. Зокрема, в цих роботах запропоновані уявлення про механізм азимутальної переорієнтації аліфатичних молекул у кристалах, який пов'язаний із утворенням та рухом специфічних локальних топологічних дефектів – топологічних солітонів (ТС). Проходячи вздовж молекули, ТС можуть змінювати її орієнтацію [79–82]. У роботах [83; 84] методом молекулярної динаміки досліджено утворення локальних топологічних дефектів у нескінченному ланцюгу кристалічного поліетилену при підвищенні температури внаслідок теплових коливань ланцюга. Показано, що теплові коливання призводять до утворення лише одного типу ТС, які відповідають стиску (розтягуванню) на половину періоду ланцюга з одночасним закручуванням на 180° . Така модель розглядалася для нескінченного ланцюга, а молекула 1-октадецену має лише 18 атомів вуглецю. Як вважає автор [85], солітони можуть зароджуватись в результаті локального зовнішнього впливу. Якщо такий вплив здійснюється на кінці молекулярного ланцюга,

імовірність зародження ТС є найбільшою. Це твердження базується на врахуванні авторами стійкості ТС. Тому можна припустити, що для олігомерних систем, що складаються з аліфатичного ланцюга, солітони збуджуються на кінцевій метильній групі $-CH_3$, яка, як відомо з досліджень ЯМР-спектрів [86], в кристалах алканів може переорієнтуватися за досить низьких температур і тому здатна виступити як джерело збурення під впливом температури.

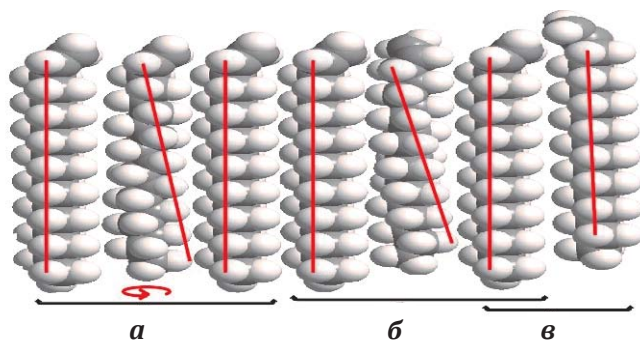


Рисунок 2.28 – Схематичне зображення кристалу 1-октадецену:
а – зародження топологічного солітону; *б* – спроба переорієнтації
вінільної групи топологічним солітоном; *в* – наслідок проходження
топологічного солітону вздовж молекули

Ми вважаємо, що зменшення величини давидівського розщеплення є наслідком появи у молекулах ТС. Топологічні солітони, які зародилися на кінцевих метильних групах $-CH_3$ молекул у граничному шарі, проходять вздовж молекули та намагаються переорієнтувати кінцеву вінільну групу (рис. 2.28а). Проходження топологічного солітону призводить до зменшення енергії активації (7 кДж/моль, рис. 2.21), яка необхідна для переорієнтації диполя (смуга поглинання при 996 см^{-1}). Із зростанням температури зростає енергія солітону. При цьому, якщо енергія ТС менша за таку енергію активації, відбувається відбиття ТС від вінільної групи (рис. 2.28б). При подальшому зрос-

танні температури (рис. 2.28в) енергія ТС стає достатньою для її переорієнтації молекул в граничному шарі.

При досягненні температури $T_{Oror.1} = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2.13) в об'ємній області наноструктурованого 1-октадецену (рис. 2.11) відбувається фазовий перехід від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази, при якому спостерігається зменшення величини давидівського розщеплення (рис. 2.17). На метильних групах зароджуються топологічні солітони, які, проходячи вздовж молекули, відбиваються від подвійного зв'язку вінільної групи, не переорієнтовуючи її.

Таке відбиття відбувається поки енергія топологічних солітонів не стає достатньою для переорієнтації вінільної групи, тобто до температури $T_{bm} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{bm} – початок плавлення, рис. 2.13). При цій температурі топологічні солітони починають переорієнтувати вінільні групи і трансляти молекули з кристала. При цьому зменшується величина давидовського розщеплення $\Delta v_{1,2}(T)$ (рис. 2.17). Спостерігається також збільшення величини енергії активації (48 кДж/моль, рис. 2.21) переорієнтації диполя, що відповідає коливанням атомів вінільної групи (смуга поглинання при 996 см^{-1}), якій заважає сусідній шар молекул. Трансляція молекул з кристала призводить до плавлення.

2.5.2 Механізми теплового руху в нанокристалах ундеценової кислоти у пористому кремнії

Важливу роль в формуванні кристалів ундеценової кислоти відіграють водневі зв'язки, які виникають між кінцевими групами $-\text{COOH}$ [87]. Ці зв'язки об'єднують молекули кислоти в димери (рис. 2.29а). В двошаровому кристаліті димери утворюють витягнуті транс-ізомерні ланцюжки. Осі молекул в шарах розташовані паралельно одна одній. Обидві зовнішні поверхні двошарових кристалів ундеценової кислоти утворені кінцевими вінільними групами $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Вони визначають взаємозв'язок

між подвійними шарами молекул, який є набагато слабшим, ніж водневій зв'язки всередині шару.

При температурі $-130\text{ }^\circ\text{C}$ в порах пористого кремнію існують нанокристали ундеценової кислоти, структура яких відрізняється від кристалів в bulk $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Густина цих нанокристалів менша за густину кристалів bulk $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, що пов'язано з виникненням водневих зав'язків між поверхнею пор та нанокристалами $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

При нагріванні нанокристалів ундеценової кислоти ($\text{PSi}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$) до $T_{\text{Orot.G}} = -90\text{ }^\circ\text{C}$ зменшується величина розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги поглинання в ІЧ-спектрі при $\nu = 720\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2.23). Це свідчить про можливість переорієнтації диполя, який відповідає коливанню $\chi_{\text{CH}}^{\text{=CH}_2}$ з величиною енергії активації 20 кДж/моль (рис. 2.25). Крім цього, в ІЧ-спектрі змінюється положення смуги неплосинного деформаційного коливання $\rho(\text{OH})$ в області 950 cm^{-1} (рис. 2.26). Ці особливості можна пов'язати з фазовим переходом в граничному шарі від кристалічної фази до ротаційно-кристалічної фази [61].

В області $T_{\text{Orot.2}} = -40\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається фазовий перехід від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази в $\text{PSi}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$. При цьому зменшується величина розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги $\nu = 720\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2.23), і енергія активації переорієнтації диполя, який відповідає коливанню $\chi_{\text{CH}}^{\text{=CH}_2}$, зменшується до величини 6 кДж/моль (рис. 2.25). Також змінюється положення смуги неплосинного деформаційного коливання $\rho(\text{OH})$ в області 950 cm^{-1} (рис. 2.26). Ми вважаємо, що ці зміни відбуваються в результаті зародження в молекулах ундеценової кислоти топологічного солітону, який, зародившись на кислотній групі після розриву димерного кільця (рис. 2.29а), рухається вздовж осі молекули (рис. 2.29б) до вінільної групи та намагається її переорієнтувати (рис. 2.29в). При температурах $T < T_{\text{bm2}}$ енергії топологічних солітонів недостатньо для пере-

орієнтації вінильної групи. Разом з тим солітони зменшують величину енергії активації, яка необхідна для переорієнтації диполя, що відповідає коливанню $\chi_{\text{CH}_2}^{\text{=CH}_2}$. (смуги 996 cm^{-1}), до 6 кДж/моль (рис. 2. 25). При цьому, ТС, відбиваючись від вінильної групи та повертаючись назад, призводять до того, що кінцеві кислотні групи знову утворюють димерні кільця. Тому частота неплосинних деформаційних коливань $\rho(\text{OH})$ продовжує залежати від температури (рис. 2.26).

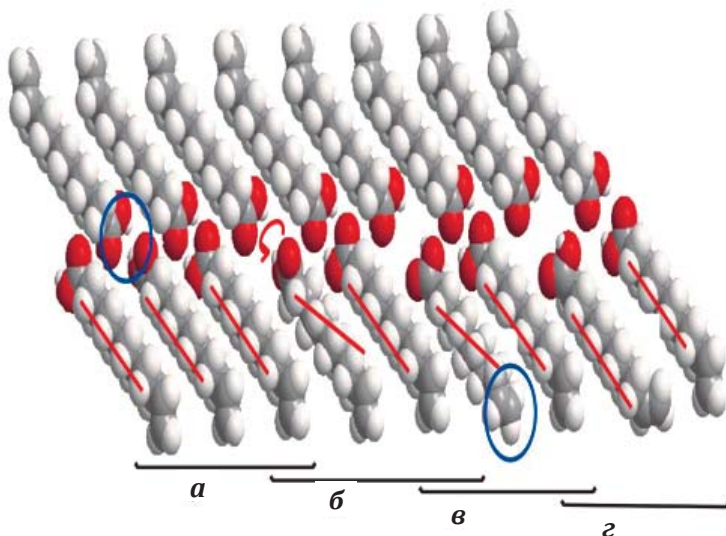


Рисунок 2.29 – Схематичне зображення кристала ундеценової кислоти в орторомбичній ротаційній фазі:

- a* – розрив водневих зв'язків в димері; *b* – зародження ТС;
- v* – спроба переорієнтації вінильної групи з наступним відбиттям ТС;
- z* – трансляція молекули топологічним солітоном

При досягненні температури $T_{bm2} = -5$ °С топологічні солітони переорієнтовують вінильну групу з трансляцією її вздовж довгої осі молекули (рис. 2.29*z*). В зв'язку з цим зменшується

азимутальна кореляція між сусідніми молекулами та починає різко спадати розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ (рис. 2.23). Внаслідок трансляції кислотні групи молекул, що утворювали димери, розходяться на більшу відстань і тому частота неповерхнинних деформаційних коливань групи $-\text{OH}$ вже не залежать від температури ($\Delta\nu_{\rho(\text{OH})}(T)$, рис. 2.26). При трансляції кінцева вінільна група переміщується з поверхні кристаліту в міжкристалітний простір, величина енергії активації переорієнтації диполя, що відповідає коливанню $\chi_{\text{CH}}^{\text{=CH}_2}$. (смуга поглинання при 996 см^{-1}), стає рівною 16 кДж/моль (рис. 2.25) внаслідок взаємодії з сусіднім двошаровим кристалітом. Внаслідок трансляції топологічними солітонами молекул ундеценової кислоти з кристалу відбувається плавлення при $T_{m2} = 11 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2.14).

Таким чином, в аліфатичних молекулярних нанокристалах відбувається перехід від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційної-кристалічної фази в граничному шарі, який відсутній для об'ємних зразків. Фазові переходи в аліфатичних молекулярних нанокристалах спостерігаються при нижчих температурах, ніж в об'ємній фазі.

Механізм теплового руху в молекулярних нанокристалах ідентичні механізмам в об'ємній фазі цих речовин.

Висновки розділу 2

1. При слабкій взаємодії між нанокристалом і стінкою кремнію (1-октадецен) утворюються нанокристали, кристалічна структура яких не відрізняється від структури в об'ємі, але зменшується ступінь кристалічності за рахунок меншої впорядкованості пристінкового шару між нанокристалом та кремнієвою матрицею.
2. При сильній взаємодії між нанокристалом і стінкою кремнію (ундеценова кислота) утворюються нанокристали, кристалічна структура яких не відрізняється від структури в об'ємі, але зростають розміри кристалічної

комірки. Також зменшується ступінь кристалічності за рахунок пристінкового шару між нанокристалом та кремнієвою матрицею.

3. В молекулярних нанокристалах (1-октадецену, ундеценової кислоти) оточених твердою матрицею кремнію з'являється перехід в граничному шарі, який пов'язаний з фазовим переходом від кристалічної фази до ротаційно-кристалічної фази. Цей перехід не спостерігається для молекулярних кристалів (1-октадецену, ундеценової кислоти).
4. Механізм теплового руху в молекулярних нанокристалах (1-октадецену, ундеценової кислоти) ідентичні
5. механізмам в об'ємній фазі цих речовин тільки вони спостерігаються при нижчих температурах.

Розділ 3

МОЛЕКУЛЯРНІ НАНОКРИСТАЛИ В СИЛІКАГЕЛЯХ: СТРУКТУРА, ТЕПЛОВИЙ РУХ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ

3.1 Силікагель та методи його функціоналізації

Для дослідження структурних переходів в кристалах, утворених аліфатичними ланцюгами молекул, рух яких обмежений жорстким оточенням, необхідно було обрати жорстку матрицю, яка має регульовані розміри пор та варіабельний склад поверхневих функціональних груп.

На нашу думку, зручним в якості такої матриці є силікагель, оскільки силікагелі з різними розмірами пор та питомою площею поверхні виготовляються промисловістю, а гідрофільні силанольні ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) групи силікагелю є активними у реакції силанізування, що дозволяє функціоналізувати поверхню SiO_2 різноманітними органічними фрагментами.

3.1.1 Матеріали, методики та методи дослідження

Для дослідження було обрано силікагелі KSK 2.5 та KSS 4 (виробництва CPCP) та Silica gel 60 (фракція 0,063–0,2 мм), United Chemical Technologies, США. Слід відзначити, що силікагелі KSK 2.5 та KSS 4 являють собою склоподібні кульки діаметром від 1 до 4 мм коричневого кольору, що зумовлено домішками оксиду заліза. Тому перед проведенням будь-яких дослідів з ними зразки KSK 2.5 та KSS 4 подрібнювали у фарфоровій ступці, виділяючи фракцію 0,1–0,35 мм шляхом просіювання зразків через сита відповідного розміру. Для видалення домішок іонів металів одержані частинки силікагелів кип'ятили зі зворотнім холодильником в 70% нітратній кислоті протягом 4-х годин.

Охолоджені зразки промивали декілька разів деіонізованою водою методом декантації, з метою видалення маленьких пилоподібних частинок силікагелю, а потім додатково промивали на скляному фільтрі для видалення залишків кислоти (до нейтральної реакції промивних вод). Потім зразки просушували протягом 12 годин при температурі 110 °С. При очистці Silica gel 60 обмежувалися його промиванням від пилу деіонізованою водою та висушуванням.

Модифікування зразків силікагелю за реакцією силанізування здійснювали за наступною схемою. Зразок нагрівали на повітрі до 200 °С протягом 4 годин і після охолодження суспендували в о-ксилолі (5 мл ксилолу на 1 г зразка), попередньо абсолютизованому перегонкою над натрієм. До реакційної суміші додавали кремнійорганічну сполуку (триметилхлорсилан (TMS), $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ або октадецилтрихлорсилан, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-SiCl}_3$) у кількості 1 ммоль/г силікагелю. Реакційну суміш нагрівали (до 110 °С для TMS та до 135 °С для $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-SiCl}_3$) протягом 15 годин, після чого промивали в екстракторі Сокслета спочатку о-ксилолом, а потім – етанолом. Одержані зразки висушували на повітрі при 110 °С.

Зразки функціоналізованих силікагелів із порами, заповненими довголанцюговими аліфатичними сполуками (1-октадецен та 10-ундеценова кислота), готували наступним чином. Названі сполуки розчиняли у гексані, співвідношення між сполукою та силікагелем бралось у розрахунок, щоб об'єм сполуки становив 75–80% від об'єму пор силікагелю, визначеного за адсорбцією азоту (див нижче). До гексанових розчинів додавали зразки силікагелю, перемішували та обробляли протягом 5 хв в ультразвуковій ванні Elmasonic P30H у режимі «Degas», для видалення залишків повітря з пор зразків. Потім зразки у відкритих стаканах залишали при кімнатній температурі, періодично перемішуючи. Після випарювання основної кількості гексану їх висушували на повітрі при температурі 90 °С, отримуючи сипучі порошки, що являли собою силікагелі з порами, заповненими нететрами 1-октадеценом або 10-ундеценовою кислотою.

Для проведення ІЧ-спектральних досліджень зразки ретельно перетирали і пресували у таблетки без наповнювача, методика запису спектрів детально описана у розділі 2.

Низькотемпературні ізотерми ад/десорбції азоту реєстрували при 77 К на високовакуумному адсорбційному приладі Sorptomatic 1990.

Перед записом ізотерми зразок вакуумували у ампулі приладу при 120 °С. Подальша обробка ізотерм за допомогою стандартного ПО, наданого з приладом, дозволяла визначити наступні морфологічні характеристики матеріалів: питому поверхню (F_{BET} , м²/г) за методом Брунауера – Еммета – Теллера (БЕТ), загальний питомий об'єм пор (V_s , см³/г) при $p/p_0 = 0,98$, об'єм мікропор (V_{micro} , см³/г) за методом *t-plot* та розподіли пор за розмірами з адсорбційної та десорбційної гілок ізотерми за методом Баррета – Джойнера – Халенди (ВЖН). Відзначимо, що за моделлю «пляшкоподібних пор» значення, отримані з адсорбційної частини ізотерми, відповідають розмірам порожнин, а з десорбційної – розмірам входів в пори [88].

Термогравіметричні дослідження у діапазоні температур 20–800 °С проводили на дериватографі Q-1500 D системи Паулік – Паулік – Ердей (Угорщина) при атмосферному тиску з використанням відкритих платинових тиглів та Al₂O₃ як еталона порівняння. Швидкість нагрівання 10 град./хв., наважка зразку 100–200 мг.

3.1.2 Функціональні групи на поверхні силікагелів

Згідно до літературних даних [89], поверхня немодифікованого силікагелю вкрита силанольними ($\equiv\text{Si-OH}$) групами різних типів та хімічно неактивними силосановими (Si-O-Si) групами. Взаємодія поверхневих силанольних груп із кремнійорганічними сполуками, що містять активні «якірні» угруповання $\equiv\text{Si-X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, OCH_3 , тощо) має назву «силанізування» і широко використовується для одержання різноманітних функціоналізованих силікагелів. Реакції силанізування, що призводять до

утворення $\text{SiO}_2\text{-TMS}$ та $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$, можуть бути проілюстровані схемами 1 та 2 відповідно (рис. 3.1).

Схема 1

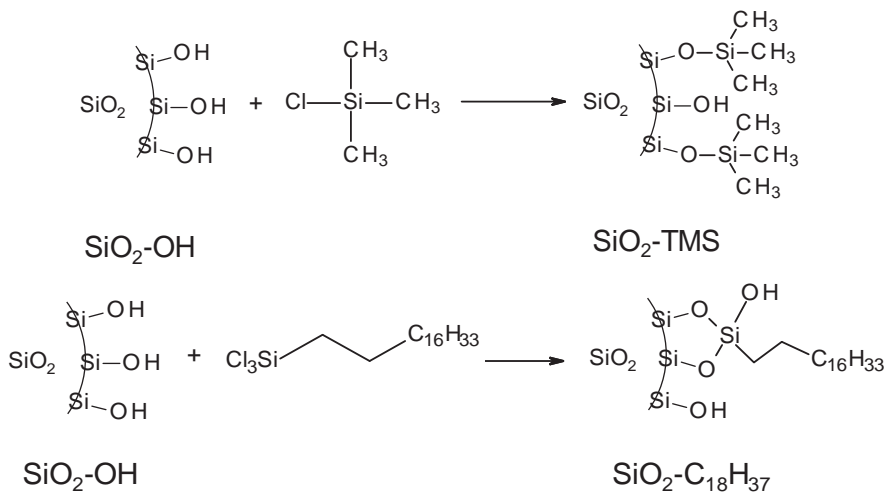


Схема 2

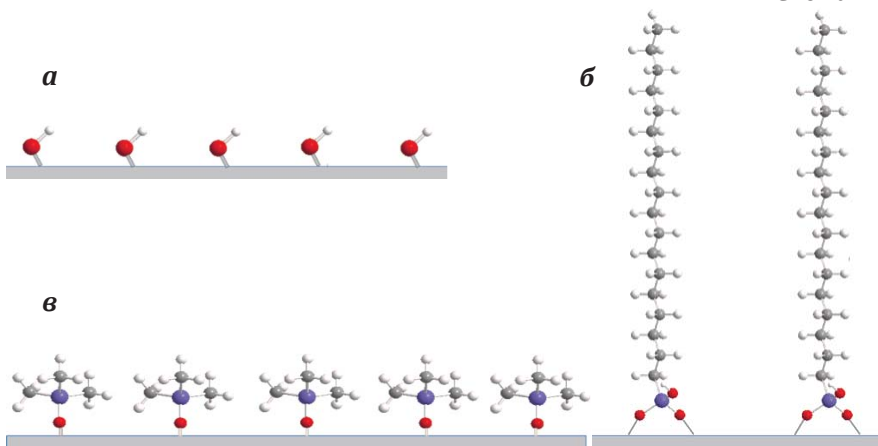


Рисунок 3.1 – Реакції силанізування, що призводять до утворення $\text{SiO}_2\text{-TMS}$ (схема 1) та $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ (схема 2). Групи на поверхні силікагелю $\text{SiO}_2\text{-OH}$ (а), $\text{SiO}_2\text{-TMS}$ (б) та $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ (в)

Слід відзначити, що завдяки досить великим розмірам молекул активних силанів повного заміщення поверхневих силанольних груп силікагелів не відбувається, і поверхня $\text{SiO}_2\text{-TMS}$ та $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ містить значну кількість залишкових силанольних груп. При цьому доступ молекул адсорбатів до цих силанольних груп є утрудненим, внаслідок чого поверхня $\text{SiO}_2\text{-TMS}$ та $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ є значною мірою гідрофобною.

ІЧ спектри вихідного та модифікованих силікагелів можна бачити на рис. 3.2. На прикладі цих спектрів розглянемо віднесення основних смуг поглинання, які спостерігаються у спектрах. Смуги при 2384, 2349 та 668 cm^{-1} відносяться до коливань CO_2 , а вузькі малоінтенсивні шумоподібні смуги в діапазонах 3000–4000 та 1300–2000 cm^{-1} – до коливань молекул води, що присутні у газовій фазі. Такі артефактні смуги можуть мати додатну або від’ємну інтенсивність, вони присутні практично у будь-якому ІЧ спектрі, і в подальшому не обговорюються.

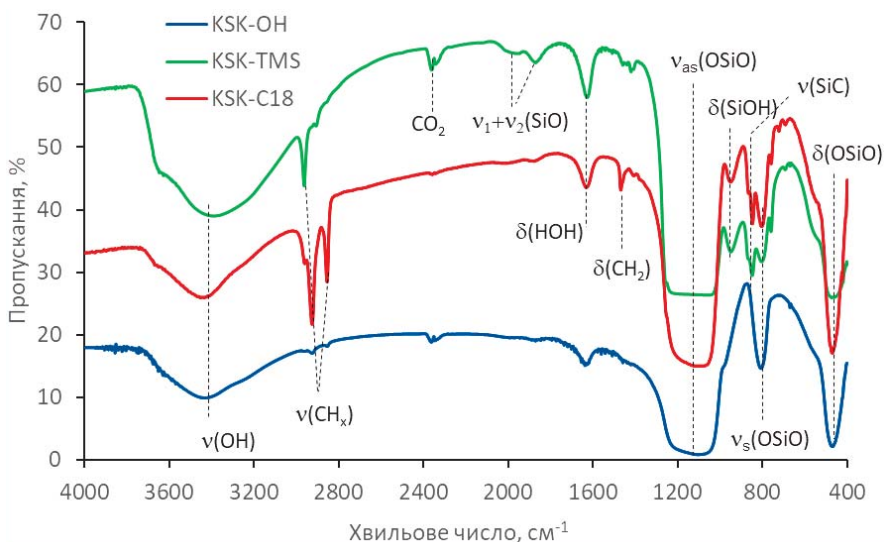


Рисунок 3.2 – ІЧ спектри силікагелю KSK 2.5 та одержаних на його основі модифікованих зразків

У спектрах зразків на основі силікагелів найінтенсивніша смуга у спектрі ($1000\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ на рис. 3.2) відноситься до асиметричних валентних коливань зв'язків $\nu_{as}(\text{OSiO})$, що входять до складу кремній-кисневих тетраедрів. Симетричні валентні $\nu_s(\text{OSiO})$ та деформаційні $\delta(\text{OSiO})$ коливання цих же фрагментів можна спостерігати при 810 та 470 см^{-1} відповідно. Відносно малоінтенсивні смуги при 1870 та 1980 см^{-1} відносяться до складених частот коливань каркасу SiO_2 . Широка смуга з максимумом поглинання близько 3450 см^{-1} відноситься до валентних коливань воднево-зв'язаних гідроксильних груп $\nu(\text{OH})$, що відносяться як до поверхневих силанольних груп, так і фізично-адсорбованої води. Наявність адсорбованої на поверхні води зумовлює появи смуги деформаційних коливань її молекул $\delta(\text{HOH})$ при 1635 см^{-1} , а деформаційні коливання силанольних груп $\delta(\text{SiOH})$ проявляються при 955 см^{-1} ; для немодифікованого зразка KSK 2.5 –OH ця смуга частково перекривається зі смугою $\nu_{as}(\text{OSiO})$. Закріплення органічних фрагментів в ході силанізування підтверджується появою характеристичних для них смуг поглинання. Для триметилсилільних груп це асиметричні та симетричні валентні коливання ($\nu_{as}(\text{CH}_3)$ при 2964 см^{-1} та $\nu_s(\text{CH}_3)$ при 2912 см^{-1}), асиметричні та симетричні деформаційні коливання ($\delta_{as}(\text{CH}_3)$ – дві смуги при 1425 та 1450 см^{-1} , $\delta_s(\text{CH}_3)$ при 1257 см^{-1}) метильних груп, валентні коливання зв'язків Si–C ($\nu(\text{SiC})$ при 855 см^{-1}) та малоінтенсивні смуги при 759 та 692 см^{-1} , які, зокрема спостерігаються у спектрі гексаметилдिसилоксану, а отже, відносяться до триметилсилільних груп.

Октадецильні групи зумовлюють появу смуг валентних ($\nu_{as}(\text{CH}_3)$ при 2960 , $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ при 2925 та $\nu_s(\text{CH}_2)$ при 2855 см^{-1}), деформаційних ($\delta(\text{CH}_2)$ при 1465 см^{-1}) та маятникових ($\rho(\text{CH}_2)$ при 723 см^{-1}) коливань, типових для довгих алкільних ланцюжків, смуга поглинання $\nu(\text{SiC})$ при 855 см^{-1} та малоінтенсивні смуги при 759 та 692 см^{-1} , які у спектрі вихідного силікагелю були відсутні. Слід відзначити, що при охолодженні зразків

$\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ до низьких температур смуга $\rho(\text{CH}_2)$ при 723 см^{-1} не розщеплюється, отже, поверхневі октадецильні ланцюги не утворюють впорядкованих поверхневих структур.

В цілому, результати ІЧ-спектрального дослідження функціоналізованих силікагелів підтверджують проходження модифікації згідно схемам 1 та 2 (рис. 3.1) і наявність на поверхні модифікованих силікагелів як цільових органічних, так і залишкових силанольних груп.

3.1.3 Морфологічні характеристики вихідних та функціоналізованих силікагелів

Дослідження ізотерм низькотемпературної ад/десорбції азоту є універсальним інструментом дослідження їх морфологічних характеристик, зокрема питомої поверхні, об'єму пор, їх середнього діаметру та розподілів за розмірами.

Ізотерми ад/десорбції азоту для вихідних та модифікованих силікагелів наведені на рис. 3.3, *а-в*.

Відповідно до класифікації IUPAC [90], всі ці ізотерми відносяться до типу IV з петлями гістерезису типу H2. Така форма ізотерм є типовою для пористих адсорбентів нерегулярної морфології, що побудовані, як більш чи менш щільні агрегати первинних наночастинок варіабельного розміру; оскільки силікагелі у промисловості одержують із розчинів силікатів за зольгель процедурою, їх морфологія саме така.

Отримані за моделлю ВJН розподіли пор за розмірами є досить широкими (рис. 3.4, *а-в*), що підтверджує нерегулярну будову досліджуваних зразків. Положення максимумів розподілу закономірно зменшується у рядах $\text{KSK 2.5} > \text{Silica gel 60} > \text{KSS 4}$ та $\text{SiO}_2\text{-OH} > \text{SiO}_2\text{-TMS} > \text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$, що відображає відмінності у будові різних силікагелів та зростання розміру закріплених на поверхні органічних груп відповідно.

Морфологічні параметри силікагелів, розраховані з ізотерм, представлені в таблиці 3.1. Слід відзначити, що об'єм мікропор (V_{micro}) для всіх досліджених зразків дорівнював нулю в межах

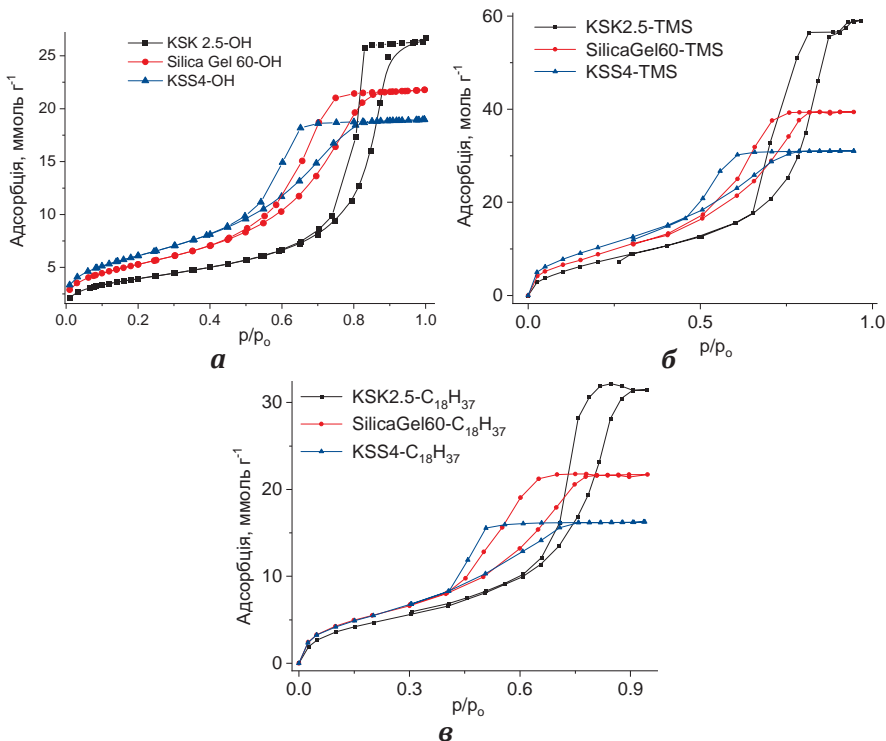


Рисунок 3.3 – Ізотерми ад/десорбції азоту досліджуваних силікагелів: а – KSK 2.5 –OH, Silica gel 60 –OH та KSS 4 –OH; б – модифіковані силікагелі KSK 2.5 –TMS, Silica gel 60 –TMS та KSS 4 –TMS; в – модифіковані силікагелі KSK 2.5 –C₁₈H₃₇, Silica gel 60 –C₁₈H₃₇ та KSS 4 –C₁₈H₃₇

похибки експерименту. Отже, молекулярно-ситовий ефект для цих зразків відсутній і весь об'єм пор в них доступний для введення досліджуваних молекул.

Оскільки розподіли пор за розмірами є досить широкими, використання такої величини, як положення максимуму розподілу, для оцінки середнього розміру пор не є коректним. Для такої оцінки у літературі звичайно використовують значення

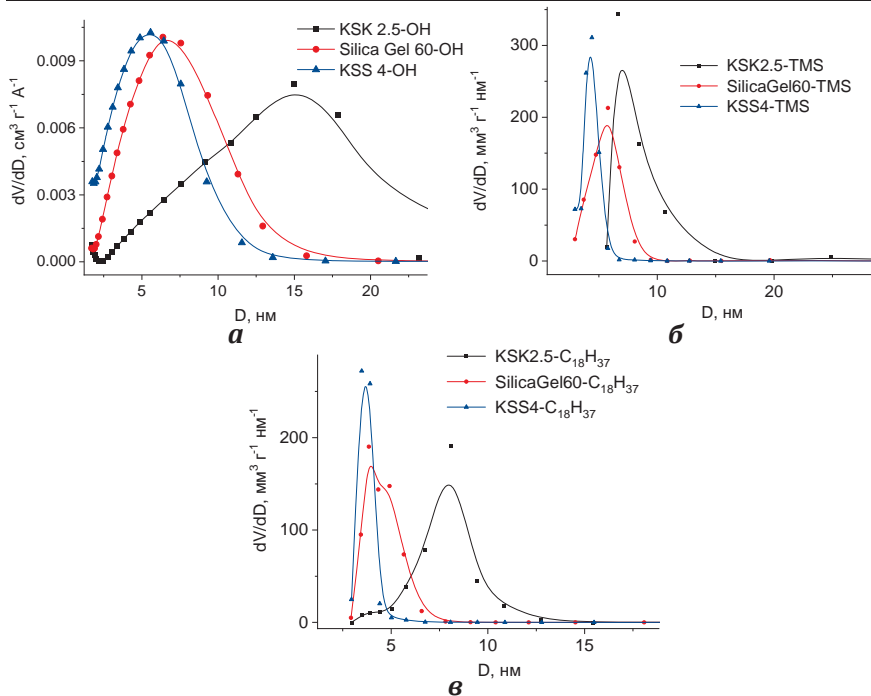


Рисунок 3.4 – Розподіл пор за розмірами в силікагелях:
 а – KSK 2.5 –OH, Silica gel 60 –OH та KSS 4 –OH; б – модифіковані
 силікагелі KSK 2.5 –TMS, Silica gel 60 –TMS та KSS 4 –TMS;
 в – модифіковані силікагелі KSK 2.5 – $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, Silica gel 60 – $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$
 та KSS 4 – $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$

середнього діаметру пор за моделлю БЕТ (D_{BET}). Його розраховують за формулою $D_{BET} = nV_s/F_{BET}$, де n – коефіцієнт, величина якого відповідає різній геометрії пор і дорівнює: 2 – для щілинноподібних пор, 4 – циліндричних та 6 – сферичних пор. Нагадаємо, що силікагелі мають досить складну агрегаційну морфологію, а отже, їх пори, що утворюють зв'язану тривимірну сітку, мають складну неправильну форму. Тому припущення про циліндричну (як і будь яку іншу) геометрію пор силікагелю і присвоєння коефіцієнту n того чи іншого значення носить значною

Таблиця 3.1 – Морфологічні параметри силікагелів

Силікагель	V_s , см ³ /Г	F_{BET} , м ² /Г	D_{BET} , нм	F_{BET}/V_s , нм ⁻¹
KSK 2.5 –ОН	0,926	328	11,92	0,354
Silica gel 60 –ОН	0,755	426	7,10	0,563
KSS 4 –ОН	0,658	490	5,37	0,744
KSK 2.5 –TMS	0,914	307	11,92	0,340
Silica gel 60 –TMS	0,610	368	6,62	0,600
KSS 4 –TMS	0,480	414	4,64	0,860
KSK 2.5 –C ₁₈ H ₃₇	0,487	186	10,58	0,381
Silica gel 60 –C ₁₈ H ₃₇	0,336	217	6,18	0,647
KSS 4 –C ₁₈ H ₃₇	0,252	223	4,51	0,880

V_s – питомий об'єм пор при $p/p_0 = 0,98$, F_{BET} – питома площа поверхні з моделі BET , $D_{BET} = 4V_s/F_{BET}$ – середній діаметр пор за моделлю циліндричних пор

мірою штучний характер. Тому для опису силікагелю, як жорсткої матриці, всередині пор якої відбуватиметься плавлення речовини, ми вводимо додатковий параметр F_{BET}/V_s (табл. 3.1), який має розмірність зворотної довжини, може бути розрахований безпосередньо з експериментальних даних і не залежить від значення штучного коефіцієнту n . Відзначимо, що для моделі циліндричних пор $F_{BET}/V_s = 4/D_{BET}$.

З табл. 3.1 можна бачити, що величини об'ємів пор (V_s) та їх середніх розмірів (D_{BET}) зменшуються у рядах KSK 2.5 > Silica gel 60 > KSS 4 та SiO₂-ОН > SiO₂-TMS > SiO₂-C₁₈H₃₇. Ці зміни відображають відмінності у будові різних силікагелів та заповнення об'єму пор органічними групами при модифікуванні. Питома площа поверхні (F_{BET}) теж зменшується в ряду SiO₂-ОН > SiO₂-TMS > SiO₂-C₁₈H₃₇, завдяки як приросту маси зразків внаслідок введення органічних груп, так і завдяки «згладжуванню» поверхні при модифікуванні.

3.2 Визначення вмісту органічних сполук в порах силікагелів та закріплених на поверхні функціональних груп методом термічного аналізу

Метод термогравіметрії (ТГ) дозволяє отримати температурні залежності втрати маси досліджуваних зразків (рис. 3.5, а-в) [91].

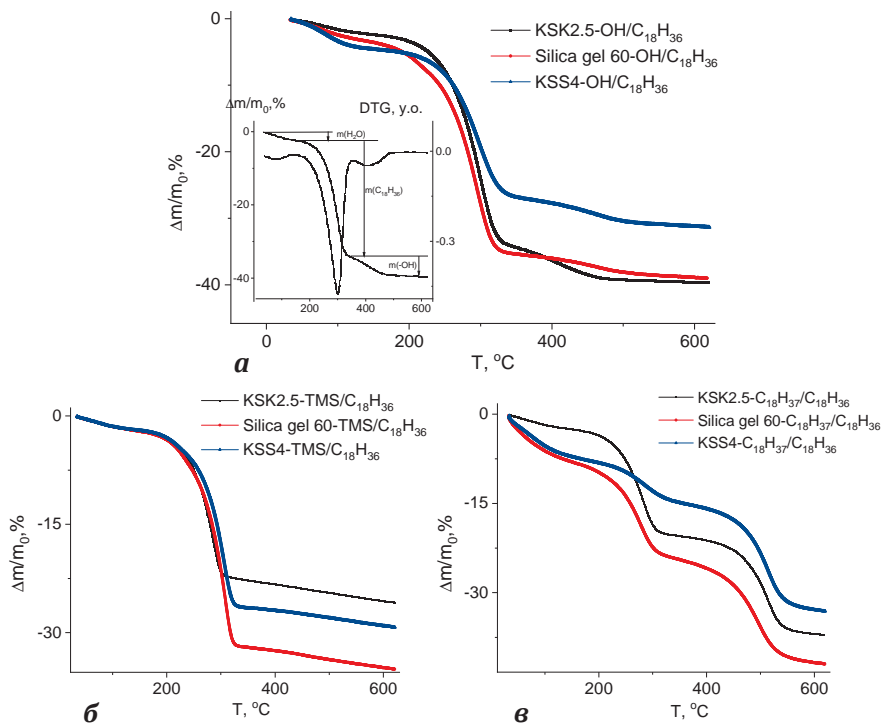


Рисунок 3.5 – Температурні залежності втрати маси досліджуваних силікагелів: а – KSK 2.5 –OH/C₁₈H₃₇, Silica gel 60 –OH/C₁₈H₃₇ та KSS 4 –OH/C₁₈H₃₇. На вставленому рисунку представлені залежності втрати маси та похідної від втрати маси для KSK 2.5/C₁₈H₃₇; б – модифіковані силікагелі KSK 2.5 –TMS/C₁₈H₃₇, Silica gel 60 –TMS/C₁₈H₃₇ та KSS 4 –TMS/C₁₈H₃₇; в – модифіковані силікагелі KSK 2.5 –C₁₈H₃₇/C₁₈H₃₇, Silica gel 60 –C₁₈H₃₇/C₁₈H₃₇ та KSS 4 –C₁₈H₃₇/C₁₈H₃₇

На цих залежностях можна бачити три чіткі температурні інтервали втрати маси зразками: 100–200 °С, 200–350 °С та 350–600 °С. На нашу думку, ці інтервали відносяться відповідно до десорбції фізично-адсорбованої води, яка накопичується під час приготування та зберігання зразків, випаровуванні органічних речовин (1-октадецен або 10-ундеценова кислота) з пор силікагелів та фінальній деструкції поверхневих груп (–ОН, –TMS або –C₁₈H₃₇). Розраховані з ТГ-кривих масові частки води ($\omega(\text{H}_2\text{O})$), органічних речовин ($\omega(\text{C}_{18}\text{H}_{36})$ або $\omega(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2)$) та поверхневих груп ($\omega(-R)$) в одержаних зразках наведені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Масовий вміст компонентів в зразках SiO₂/C₁₈H₃₆ отриманих з залежностей втрати мас (точність визначення маси ±0,1%)

	$\Delta m(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2)/m_0, \%$	$\Delta m(-R)/m_0, \%$
KSK 2.5 –ОН/C ₁₁ H ₂₀ O ₂	38,7	5
Silica gel 60 –ОН/C ₁₁ H ₂₀ O ₂	35,1	3,4
KSS 4 –ОН/C ₁₁ H ₂₀ O ₂	31,9	4,3
KSK 2.5 –TMS/C ₁₁ H ₂₀ O ₂	43,3	3,3
Silica gel 60 –TMS/C ₁₁ H ₂₀ O ₂	34,9	2,3
KSS 4 –TMS/C ₁₁ H ₂₀ O ₂	31,7	3,2
KSK 2.5 –C ₁₈ H ₃₇ /C ₁₁ H ₂₀ O ₂	31,6	18,2
Silica gel 60 –C ₁₈ H ₃₇ /C ₁₁ H ₂₀ O ₂	27,3	15,6
KSS 4 –C ₁₈ H ₃₇ /C ₁₁ H ₂₀ O ₂	14,9	20,4

Були досліджені матриці заповнені ундеценовою кислотою SiO₂–R/C₁₁H₂₀O₂ (рис. 3.6) [92]. Це дало змогу виділити відносні вклади у втрату маси зразку з масою m_0 : 1) ундеценової кислоти $\Delta m(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2)/m_0$; 2) поверхневих груп (–ОН, –TMS, –C₁₈H₃₇) $\Delta m(-R)/m_0$ з поверхні силікагелю. Відносний масовий вміст компонент $\Delta m/m_0$ приведений в таблиці 3.3.

Існує інший, більш складний алгоритм розрахунку цих вкладів [93], але для порівняльної оцінки ми використали більш простий.

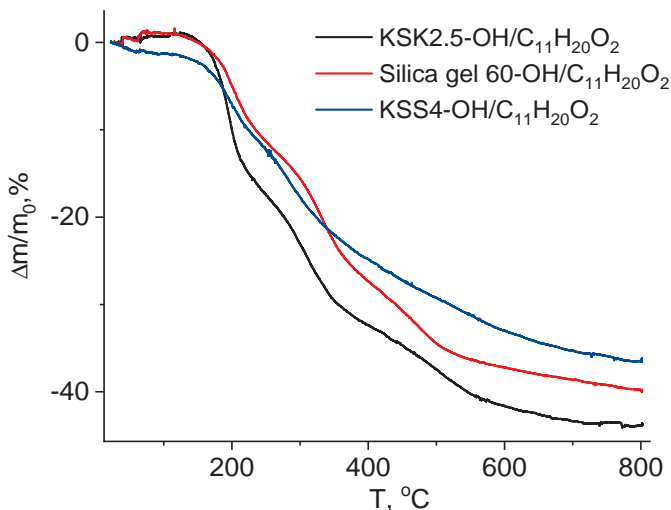


Рисунок 3.6 – Температурні залежності відносної втрати маси досліджуваних $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$

Таблиця 3.3 – Масовий вміст компонентів в зразках $\text{SiO}_2/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ отриманих з залежностей втрати мас (точність визначення маси $\pm 0,1\%$)

	$\Delta m(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2)/m_0, \%$	$\Delta m(-R)/m_0, \%$
KSK 2.5 -OH/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	38,7	5
Silica gel 60 -OH/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	35,1	3,4
KSS 4 -OH/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	31,9	4,3
KSK 2.5 -TMS/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	43,3	3,3
Silica gel 60 -TMS/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	34,9	2,3
KSS 4 -TMS/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	31,7	3,2
KSK 2.5 - $\text{C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	31,6	18,2
Silica gel 60 - $\text{C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	27,3	15,6
KSS 4 - $\text{C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	14,9	20,4

3.3 Структура аліфатичних молекулярних нанокристалів в порах силікагелів з різною поверхневою функціоналізацією

Структура нанокристалів аліфатичних молекул, які утворюються в пористих матрицях може відрізнятися від структури їх об'ємних кристалів. Це може бути пов'язано з впливом стінок матриці. Тому потрібно провести дослідження як кристалів об'ємного, так і нанокристалів 1-октадецену та ундеценної кислоти в пористих матрицях.

3.3.1 Структура 1-октадецену в порах силікагеля

На рис. 3.7 та рис. 3.8 представлені залежності рентгеновських дифрактограм для 1-октадецена в порах силікагеля KSK 2.5 –ОН, Silica gel 60 –ОН та KSS 4 –ОН отримані за допомогою Дифрактометра ДРОН-3М [92].

Для 1-октадецена в порах силікагеля спостерігаються максимуми, які відповідають площинам (110), (200), а максимуми для площини (002) не спостерігаються. Відсутність максимуму на малих кутах встановлено також для нонадекану в порах Vycor glass в роботі [94]. Автори цієї роботи його відсутність пов'язують з структурою поверхні пор Vycor glass.

Положення максимумів для об'ємного 1-октадецена, які відповідають площинам (110) та (200) повністю співпадають з максимумами рентгеновських дифрактограми для 1-октадецена в порах KSK 2.5 –ОН, Silica gel 60 –ОН та KSS 4 –ОН (рис. 3.8). Це свідчить про те, що кристалічна підкомірка 1-октадецена в порах силікагеля не змінилась, але спостерігається нерегулярне зміщення молекул 1-октадецена вздовж вісі c .

Поперечні розміри кристалів 1-октадецену в порах силікагелю в напрямку нормалі до системи площин розраховували за формулою Дебая – Шеррера. Залежність розмірів B від F/V представлені на рис. 3.9. З рис. 3.9 видно, що в порах поперечні розміри кристалів 1-октадецена B_{110} (в напрямку нормалі до

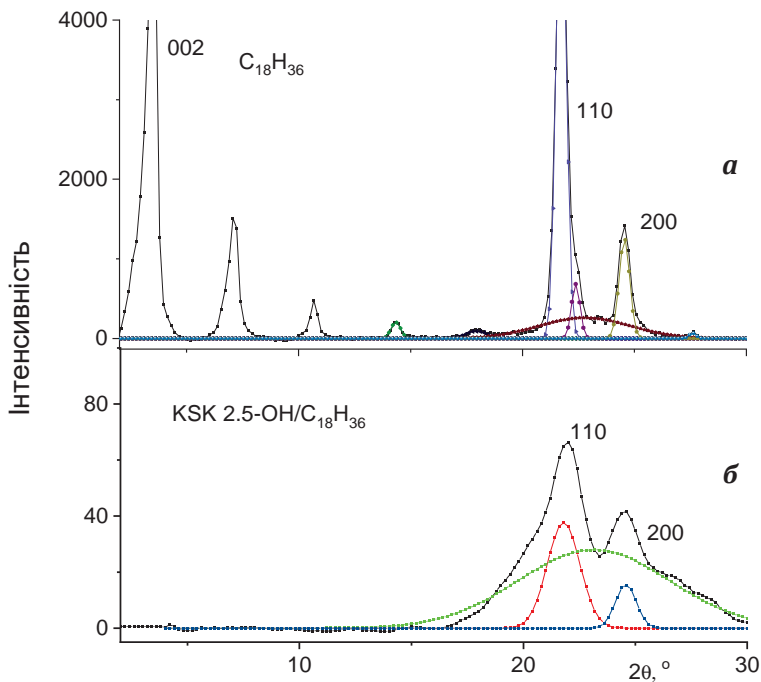


Рисунок 3.7 – Рентгенівські дифрактограми для 1-октадецена (а) та 1-октадецена в порах силікагеля KSK 2.5 –ОН (б) за температури -130°C . Залежності апроксимовані розподілами Гауса

площини (110)) та B_{200} (в напрямку нормалі до площини (200)) зменшуються з зменшенням розмірів пор.

На рис. 3.10 представлені залежності рентгенівських дифрактограм для 1-октадецена в порах силікагелі з хімічно модифікованими поверхнями. З рис. 3.10 видно, максимуми які відповідають площинам (110) та (200) присутні в нанокристалах 1-октадецену розміщеного в матрицях з хімічно модифікованими поверхнями.

Розглянемо більш детально вплив розміру пор модифікованих матриць на структуру нанокристалів 1-октадецену.

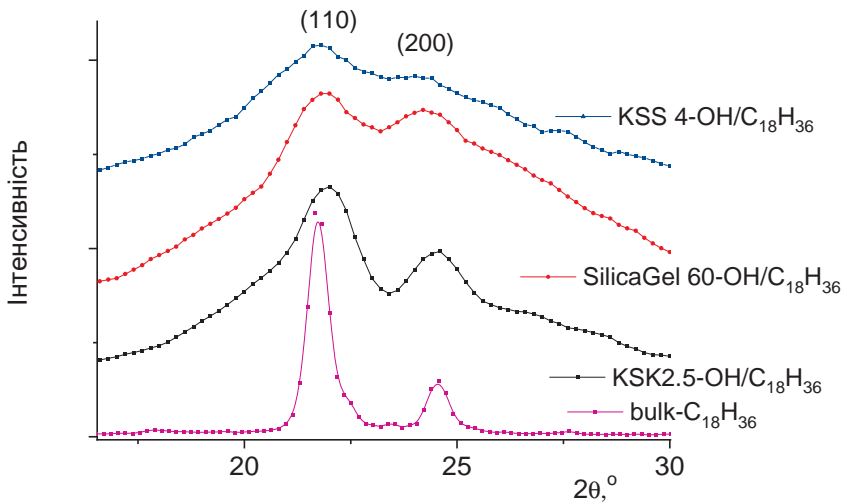


Рисунок 3.8 – Рентгенівські дифрактограми для 1-октадецена в порах силікагелів KSK 2.5 –OH, Silica gel 60 –OH та KSS 4 –OH за температури -130°C

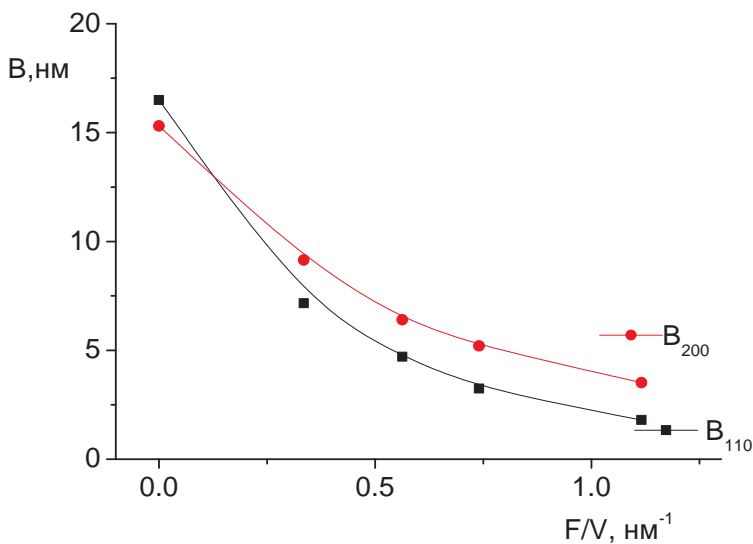


Рисунок 3.9 – Залежність поперечних розмірів кристалітів B для 1-октадецена в порах силікагелю від F/V

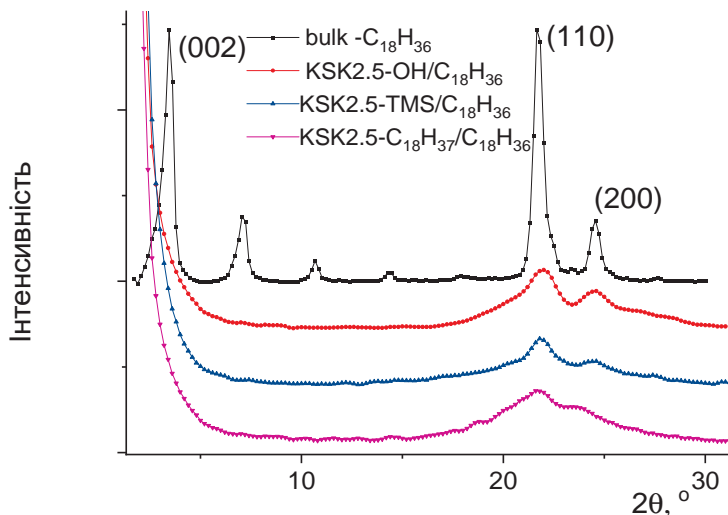


Рисунок 3.10 – Рентгенівські дифрактограми для об'ємного 1-октадецена та 1-октадецена в порах силікагелів з різними модифікованими поверхнями за температури $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рис. 3.11 представлені залежності рентгенівських дифрактограм для 1-октадецена в порах модифікованих силікагелів KSK 2.5 –TMS, Silica gel 60 –TMS та KSS 4 –TMS, поверхня яких модифікована триметилхлорсиланом (–TMS). Спостерігаються максимуми, які відповідають площинам (110), (200), а максимуми для площини (002) не спостерігаються. Положення максимумів для 1-октадецена в порах модифікованих силікагелів KSK 2.5 –TMS, Silica gel 60 –TMS та KSS 4 –TMS, які відповідають площинам (110) та (200) повністю співпадають з максимумами рентгенівських дифрактограм для об'ємного 1-октадецена (рис. 3.11). Це свідчить про те, що кристалічна підкомірка 1-октадецена в порах силікагелів модифікованих –TMS не змінилась, але спостерігається нерегулярне зміщення молекул 1-октадецена вздовж вісі c .

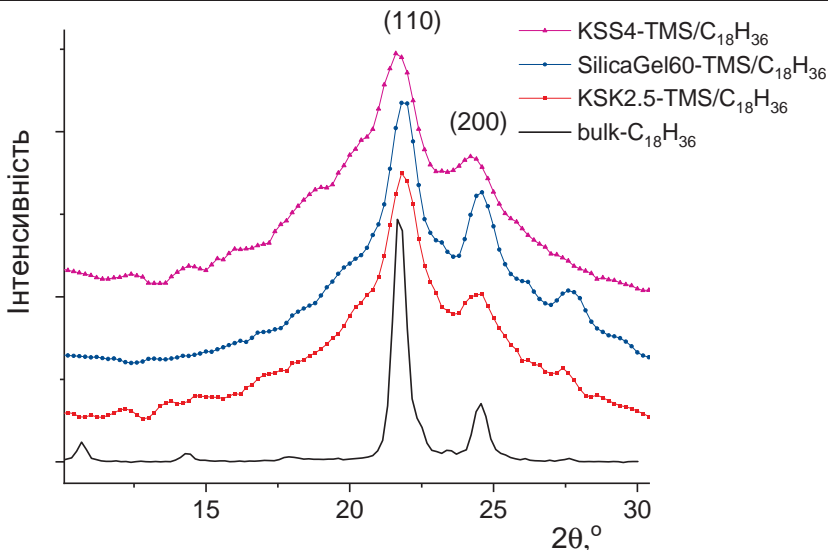


Рисунок 3.11 – Рентгенівські дифрактограми для об'ємного 1-октадецена та 1-октадецена в порах силікагелів, модифікованих –TMS за температури -130°C

Отримані залежності рентгенівських дифрактограм для 1-октадецена в порах модифікованих силікагелів KSK 2.5 –C₁₈H₃₇, Silica gel 60 –C₁₈H₃₇ та KSS 4 –C₁₈H₃₇, поверхня яких модифікована октадецилтрихлорсиланом (SiO₂–C₁₈H₃₇) (рис. 3.12). Спостерігаються максимуми, які відповідають площинам (110) і (200), а максимуми для площини (002) не спостерігаються. Положення максимумів для 1-октадецена в порах модифікованих силікагелів KSK 2.5 –C₁₈H₃₇, Silica gel 60 –C₁₈H₃₇ та KSS 4 –C₁₈H₃₇, які відповідають площинам (110) та (200) повністю співпадають з максимумами інтенсивності дифрагованого випромінювання для об'ємного 1-октадецена (рис. 3.12). Це свідчить про те, що кристалічна підкомірка 1-октадецена в порах силікагелів, поверхня яких модифікована –C₁₈H₃₇ групами, не змінилась, але спостерігається нерегулярне зміщення молекул 1-октадецена вздовж вісі *c*.

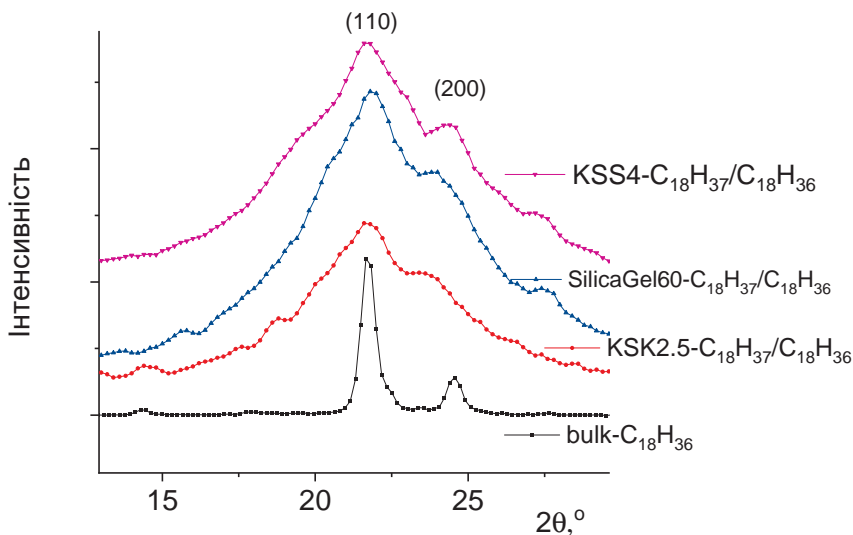


Рисунок 3.12 – Рентгенівські дифрактограми для об'ємного 1-октадецена та 1-октадецена в порах силікагелів, модифікованих октадецилтрихлорсиланом (SiO₂-C₁₈H₃₇) за температури -130 °С

Аналізуючи вплив обмеженого простору нанопор силікагелю структуру нанокристалів 1-октадецена, на основі уявлень про 1-октадецен в об'ємній фазі, можна стверджувати, що як в пористій матриці з силікагелю, так і в об'ємі, 1-октадецена кристалізується з орторомбічною під коміркою, але змінюються розміри кристалітів. При цьому, спостерігається відмінність, а саме, в кристалітах 1-октадецену утворених в пористій матриці з силікагелю, відсутній дальній порядок вздовж осей ланцюга. Більш детально причину відсутності великого періоду розглянемо в п. 3.3.3.

3.3.2 Структура ундеценової кислоти в порах силікагелю

На рис. 3.13 представлені рентгенограми для KSK 2.5 -R/C₁₁H₂₀O₂ при температурі -50 °С. Видно, що для зразків KSK 2.5 -R/C₁₁H₂₀O₂ відсутні максимуми, що відповідають вели-

кому періоду кристалу, тобто (001), (002), (003). Максимуми які відповідають площинам (110) та (200) для KSK 2.5 -R/C₁₁H₂₀O₂ зміщені в бік малих кутів та відстань між ними зменшилась в порівнянні з відповідними максимумами для об'ємної ундеценової кислоти. Тобто, можна стверджувати, що при -50 °C зразки SiO₂-R/C₁₁H₂₀ мають орторомбічну підкомірку і знаходяться в орторомбічній ротаційно-кристалічній фазі [92; 94], але при цьому структура підкомірки така ж, як і у об'ємної ундеценової кислоти.

Отже, розміщення ундеценової кислоти в порах силікагелів призвело до нерівномірного зсуву молекул вздовж кристалічної осі *c*, в той час як не спостерігається вплив матриці на структуру підкомірки (підкомірка залишається орторомбічною). Більш детально причину відсутності великого періоду розглянемо в п. 3.3.3.

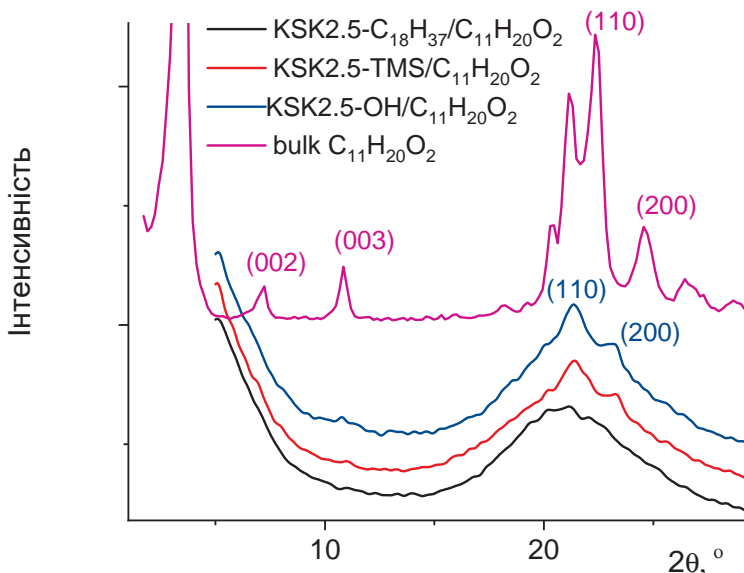


Рисунок 3.13 – Рентгенівські дифрактограми для об'ємної ундеценової кислоти та ундеценової кислоти в порах силікагелів KSK 2.5 -OH, KSK 2.5 -TMS та KSK 2.5 -C₁₈H₃₇OH за температури -50 °C

3.3.3 Двомірно- та тримірнопорядкована кристалічна структура систем з ланцюгових молекул в жорсткому оточенні пористого кремнію та силікагелю

Як відомо [95], для статистичного опису розташування частинок, які складають систему, вводиться функція густини:

$$\rho = \rho(x, y, z), \quad (3.1)$$

де x, y, z – координати частинок.

Для кристалів вона є троякоперіодичною функцією з періодами, рівними періодам кристалічної ґратки.

В роботі [95] також показана можливість існування кристалічних систем, для яких функція ρ залежить від двох координат:

$$\rho = \rho(x, y). \quad (3.2)$$

Функції (2.2) відповідає двовимірна кристалічна структура, в якій частинки розташовані невпорядкованим чином уздовж прямих, паралельних осі z . Зазначена функція є двоякоперіодичною: точки перетину згаданих прямих з площиною, перпендикулярній осі z , утворюють двовимірну ґратку.

Для об'ємного 1-октадецену та 1-октадецену в пористому кремнії $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, спостерігається трьомірнопорядкована кристалічна структура, а для 1-октадецену в порах силікагелю $\text{KSK } 2.5/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ (та всіх інших силікагелях) – двомірнопорядкована. Це підтверджують рентгеноструктурні дослідження зразків (рис. 3.14), які отримані за допомогою Дифрактометра ДРОН-3М. Проведемо дослідження двовимірнопорядкованої кристалічної структури, утвореної ланцюговими молекулами 1-октадецену в порах твердої матриці і розглянемо можливий механізм виникнення таких структур [64].

Для об'ємного 1-октадецена дифракційні максимуми, які спостерігаються при $2\theta = 3,5^\circ, 21,7^\circ, 24,5^\circ$, відповідають системам площин (200), (110), (200), а максимуми при 2θ рівних $3,5^\circ$,

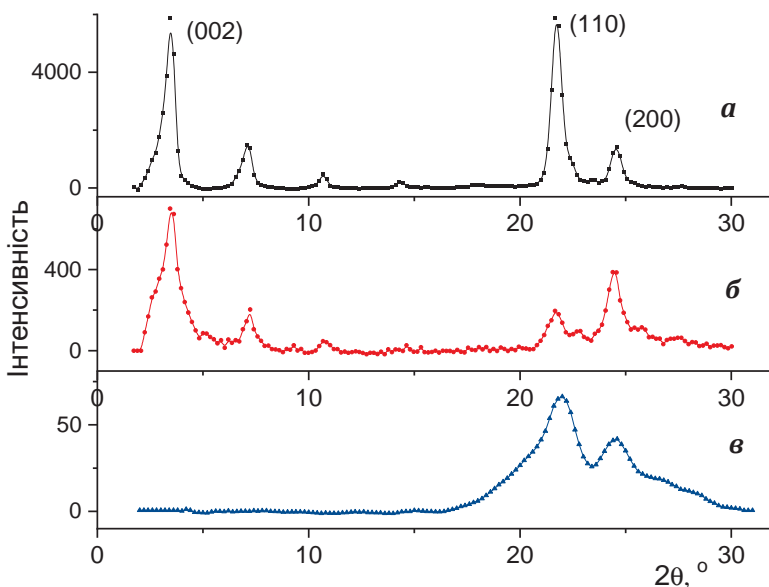


Рисунок 3.14 – Рентгенівські дифрактограми за температури -130°C :
а – об’ємний 1- октадецен;
б – 1-октадецен в порах пористого кремнію $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$;
в – 1-октадецен в порах силікагелю $\text{KSK 2.5 -OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$

$7,1^\circ$, $10,7^\circ$, $14,4^\circ$ и $17,9^\circ$ це дифракційні максимуми 1-го, 2-го, 3-го, 4-го і 5-го порядку для систем площин (200), рис. 3.14. Для значення кута $2\theta = 3,5^\circ$ формула Брегга дає значення періоду вздовж осі c , що дорівнює 2,5 нм. Для ланцюгових молекул вісь c – це вісь ланцюга. Відповідно структуру кристалу 1-октадецену схематично можна представити рис. 3.15а.

Як видно з рис. 3.14, дифракційні максимуми, які відповідають площинам (200) зберігаються для системи $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ і зникають для системи $\text{KSK 2.5 -OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$. Це означає, що тривимірнопорядкована кристалічна структура 1-октадецена зберігається в системі $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ і замінюється на двовимірнопорядковану для системи $\text{KSK 2.5 -OH}/\text{C}_{18}\text{H}_3$ (рис. 3.15).

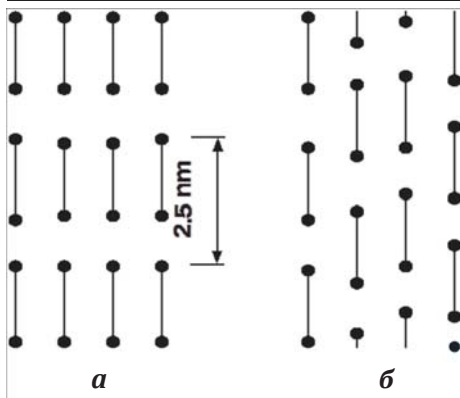




Рисунок 3.15 – Схеми кристалічних структур 1-октадецену:

a – тривимірновпорядкована,
б – двовимірновпорядкована.

Молекули 1-октадецену схематично позначені у вигляді гантель , де  символом позначені кінцеві групи

Конфігурація пор в твердих матрицях систем $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ і $\text{KSK 2.5 -OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ різна (рис. 3.16). Тверда матриця система $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ – це кремнієва пластина з товщиною 300 мкм, пронизана наскрізними отворами-порами (рис. 3.16*a*). Перетин отворів площинами, паралельними поверхні пластини, є плоскі фігури неправильної форми, а лінія, що з'єднує центри цих перетинів, вигнута. Ідеалізуючи ситуацію, будемо вважати, що ці перетини мають форму кола з діаметром $D = 20$ нм, а сам отвір є круговий циліндр.

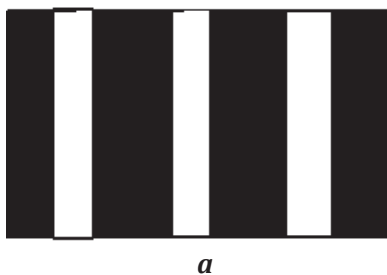


Рисунок 3.16 – Схема розташування порожнин в твердій матриці:
a – система $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, *б* – система $\text{KSK 2.5 -OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$

Схема розташування порожнин у твердій матриці системи $\text{KSK 2.5 -OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ зображена на рис. 3.16*б*. Тут порожнини є просторові фігури неправильної форми, які з'єднуються каналами.

Спрощуючи зображену схему і маючи на увазі, що в системі PSi/C₁₈H₃₆ ідеалізованої моделлю пор є круговий циліндр, для пор в системі KSK 2.5 -OH/C₁₈H₃₆ також прийемо модель кругового циліндра (рис. 3.17б), вважаючи, що діаметр його основи і висота однакові і рівні $H = 12$ нм (табл. 3.1). Однак, якщо для системи PSi/C₁₈H₃₆ циліндр є відкритим, то для системи KSK 2.5 -OH/C₁₈H₃₆ циліндр виявляється закритим (якщо виключити з розгляду канали).

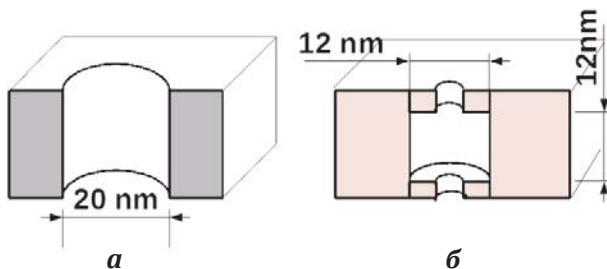


Рисунок 3.17 – Ідеалізована модель пор:
а – система PSi/C₁₈H₃₆, б – система KSK 2.5 -OH/C₁₈H₃₆

Поверхню пори будемо вважати абсолютно гладкою. При такому допущенні мінімум енергії буде досягнутий при повному контакті ланцюга з поверхнею пори. У разі, коли поверхню пори можна вважати плоскою, тобто, коли виконується умова $l \ll r$ (l – довжина ланцюга витягнутої конфігурації, r – радіус кривизни поверхні), всі розташування ланцюга, що мають витягнуту конфігурацію, рівноімовірні. Ситуація змінюється, коли попередня нерівність не виконується, тобто коли поверхню пори вже не можна вважати плоскою.

Проаналізуємо, під яким кутом до осі циліндра можуть розташовуватися ланцюги 1-октадецену, що контактують з поверхнею циліндра. Розглянемо два граничних випадки: коли ланцюг спрямований вздовж осі циліндра (рис. 3.18а) і коли ланцюги розташовуються в площині, перпендикулярній до осі циліндра (рис. 3.18б).



Рисунок 3.18 – Розташування ланцюга в порі:
 а – вздовж осі циліндра;
 б – в площині, перпендикулярній осі циліндра

На рис. 3.18а поперечні перетини ланцюгів зображені колами. На рис. 3.18б, ланцюг зображений вигнутим прямокутником. Як видно з рис. 3.18а, при розташуванні ланцюгів вздовж осі, вони не деформуються – змінюється тільки відстань між ними.

Позначимо через h середню відстань між ланцюгами в не деформованому стані. На рис. 3.18а цю відстань позначено через AB . Після деформації, як це показано на рис. 3.18а, відстань між ланцюгами стає рівною AC .

Геометричний розрахунок для деформації між ланцюгового зв'язку $\Delta h = AC - AB$ дає оцінку:

$$\Delta h \approx \frac{1}{2} \frac{h^2}{D}. \quad (3.3)$$

При такій деформації, збільшення енергії міжланцюгового зв'язку становить:

$$\Delta W = \frac{1}{2} K (\Delta h)^2. \quad (3.4)$$

Виразивши через C_1 відстань між ланками уздовж ланцюга, для збільшення питомої енергії ΔA , отримуємо оцінку

$$\Delta A = \frac{\Delta W}{C_1 h^2}. \quad (3.5)$$

Підставивши в рівняння (3.5), рівняння (3.3) і (3.4) маємо:

$$\Delta A = \frac{1}{8} \frac{K}{C_1} \left(\frac{h}{D} \right)^2. \quad (3.6)$$

Розраховане по дифракційним максимумам, які відповідають площинам (110) і (200), за допомогою формули Брегга середнє значення $h = 3,9 \text{ \AA}$. Як відомо[96], енергія розриву між ланцюгового зв'язку U_1 , по порядку величини, складає 10^{-20} Дж.

Використовуючи оцінку $K \sim \frac{U_1}{h^2}$ отримаємо $K \sim 0,07 \text{ Н/м}$.

Хребет в ланцюзі є вуглецевий зигзаг, для якого $C_1 = 1,27 \text{ \AA}$.

Підставляючи числові значення величин в рівняння (3.6), отримаємо $\Delta A = 0,3 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Розташовуючись в площині, перпендикулярній осі циліндра, ланцюг вигинається (рис. 3.18б). Розрахуємо питому енергію вигину ланцюга:

$$\Delta A_1 = \frac{W_1}{lh^2}, \quad (3.7)$$

де W_1 – енергія вигину всього ланцюга, lh^2 – об'єм ланцюгу.

Як відомо [97], енергія вигину балки, яка в нашому випадку, є моделлю ланцюгу, рівна:

$$W_1 = \frac{M^2}{2EJ} l, \quad (3.8)$$

де M – вигинаючий момент, E – модуль пружності в напрямку осі ланцюгу, J – момент інерції поперечного перерізу ланцюга.

Для згинального моменту і моменту інерції J записуємо відомий вираз:

$$M = \frac{EJ}{R}, \quad (3.9)$$

де в попередньо прийнятих позначеннях $R = D/2$.

$$J = \frac{h^4}{12}. \quad (3.10)$$

Підставляючи в рівняння (3.7) вирази (3.8)–(3.10), отримуємо:

$$\Delta A_1 = \frac{1}{24} E \left(\frac{h}{R} \right)^2. \quad (3.11)$$

Приймаючи значення $E = 2 \cdot 10^{11}$ Па згідно [98], отримуємо, що $\Delta A_1 \approx 1.3 \cdot 10^7$ Па. Так як ΔA_1 на два порядки перевищує ΔA_1 , ланцюгу енергетично вигідно розташуватися на поверхні циліндричної пори вздовж осі циліндра. При цьому утворюється тривимірнопорядкована структура, зображена на рис. 3.15а яка спостерігається для системи PSi/C₁₈H₃₆.

Таким чином, ланцюг не розташовується перпендикулярно до осі пори, оскільки в такому положенні ланцюг зазнає вигину. Останній є наслідком того, що в нашому випадку поперечний переріз пори наближено представляється у вигляді кола. Однак, вказане розташування ланцюгів не є загальним правилом. У разі, коли поперечний переріз пори має вигляд багатокутника, ланцюги, як це показано в [99] можуть розташовуватися перпендикулярно до осі пори на плоских гранях, з яких складається поверхня пори. Очевидно, що така ситуація можлива тільки в разі, коли довжина ланцюга менше або дорівнює розміру грані.

З теорії кристалізації [100], відомо, що кристалізація в порах починається з поверхні. Ріст кристалів відбувається в напрямку перпендикулярному поверхні. Ця обставина ускладнює утворення бездефектної кристалічної решітки поблизу лінії зламу поверхні пори.

Дійсно, розглянемо, лінії, по яким основи циліндра в моделі пори, зображеній на рис. 3.17б, перетинаються з його бічною поверхнею. В перерізі, проведеному через вісь циліндра, ці лінії проходять через точки *C* і *D* (рис. 3.19).

На рис. 3.19 *CD* – утворююча циліндра, лінії *CM* та *DN* розташовані на основах циліндра.

Торцеві поверхні циліндра – плоскі. Тому, при побудові першого шару, ланцюги розташовуються паралельно цим поверхням (*CM* і *DN* на рис. 3.19а). Одночасно виникає перший шар на циліндричній поверхні, де ланцюги розташовуються паралельно утворюючим (*CD* рис. 3.19а)

Після того, як на поверхнях пори в процесі кристалізації розташовується перший шар ланцюгів (рис. 3.19а), починається будівництво другого шару. Прагнучи утворити ідеальну ґратку, зображену на рис. 3.15а, молекули намагаються розташуватися в точності над молекулами першого шару. Так, наприклад, молекула 2 повинна була розташуватися над молекулою 1 (рис. 3.19б), але в цьому їй заважає молекула 3, і молекула 1 змушена зміщуватись в напрямку, паралельному поверхні пори (рис. 3.19в), даючи початок другого шару, в якому молекули вже не повторюють позицій молекул першого шару (рис. 3.19в). Це відбувається, як для поверхні *CM*, так і для поверхні *DN* (рис. 3.19в).

З рис. 3.19в видно, що утворена в результаті кристалізації структура не є ідеальною ґраткою. У цій структурі виникає безлад в напрямку осі *c*. Порівнюючи рис. 3.19в і 3.15б, приходимо до висновку, що утворилася структура, яка є двовірнопорядкованою кристалічною структурою.

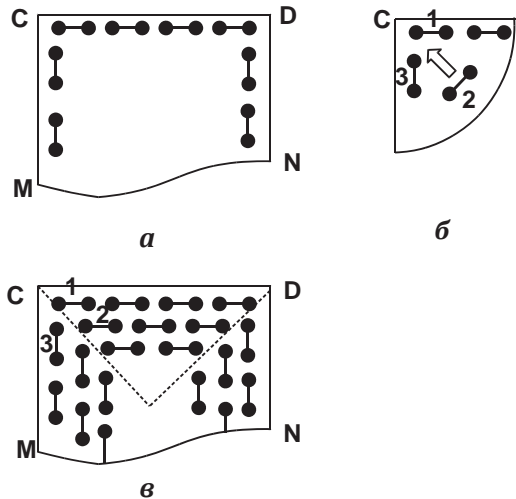


Рисунок 3.19 – Утворення двовірнопорядкованої кристалічної структури в процесі кристалізації. Молекули 1-октадецену схематично позначені у вигляді гантель $\bullet\text{---}\bullet$, де \bullet – позначені кінцеві групи

Запропонований механізм утворення двомірновпорядкованої кристалічної структури, пояснює основний результат виконаного експерименту, а саме: в системі $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ двомірновпорядкована кристалічна структура не виникає через те, що на відміну від системи $\text{KSK 2.5 -OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ поверхня пор системи $\text{PSi}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ не містить зламів.

Підсумуємо. Розташовуючись в порах твердої матриці, ланцюгові молекули можуть утворювати як двовимірновпорядковану, так і тривимірновпорядковану кристалічну структуру, яку вони формують у великому об'ємі. Двомірновпорядкована структура відрізняється від трьомірновпорядкованої тим, що в ній зникає періодичність в напрямку кристалографічної осі, вздовж якої орієнтуються ланцюги, які зміщені один відносно одного безладним чином, в той час, як в напрямку інших кристалографічних осей періодичність зберігається.

Двомірновпорядкована структура виникає в тому випадку, коли поверхня пори містить різкі злами. При кристалізації на ділянках поверхні, що примикають до лінії зламу, відбувається зростання кристалітів. Напрямок зростання направлений по нормалі до поверхні. Згадані ділянки нахилені по відношенню один до одного, тому кристали, що ростуть на цих ділянках створюють при своєму зростанні перешкоди один одному (рис. 3.19в). Ця обставина і створює умови, що кристалічна структура виявляється двомірновпорядкованою.

3.4 Фазові переходи в системах аліфатичних молекулярних нанокристалів в матриці силікагелів

При зменшенні розмірів кристалітів 1-октадецену температури фазових переходів в ньому будуть також зменшуватись (п. 1.4.1). Окрім цієї обставини на ці температури буде також впливати структура стінок та хімічна будова поверхні

пор (п. 1.4.1). Тому потрібно визначити температури та теплоти фазових переходів, щоб визначити закономірності в їх залежностях від розмірів та хімічної будови поверхонь пор.

3.4.1 Фазові переходи в кристалах 1-октадецену в оточенні силікагелю

За допомогою DSC Q200, були одержані температурні залежності теплового потоку для об'ємного 1-октадецену та 1-октадецену в порах силікагелю $\text{SiO}_2\text{-R}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ (рис. 3.20–3.22) [32].

Для об'ємного 1-октадецену показано, що при нагріванні його полікристалів в околі $T_{\text{Orot}} = 267$ К відбувається фазовий перехід від орторомбічної-кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази [58]. Це фазовий перехід I роду в твердій фазі. В подальшому, відбувається плавлення полікристалів 1-октадецену в околі $T^{(B)} = 293$ К.

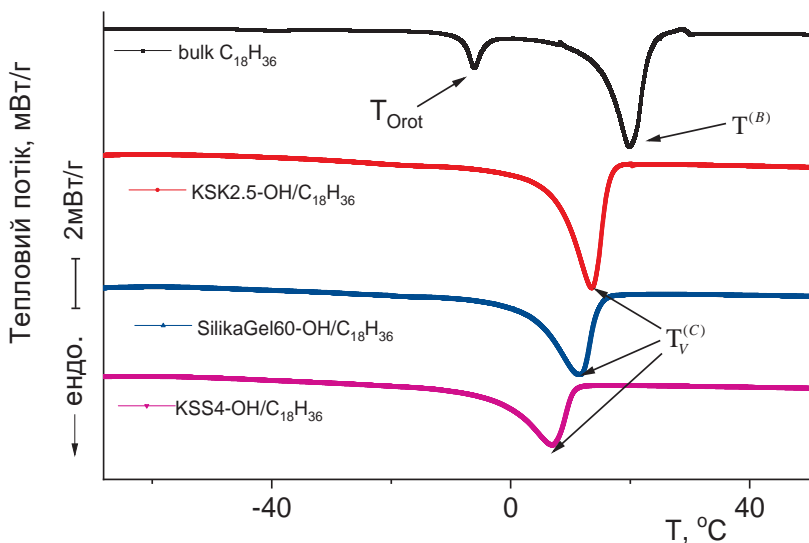


Рисунок 3.20 – Температурні залежності теплового потоку для досліджуваних зразків $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$

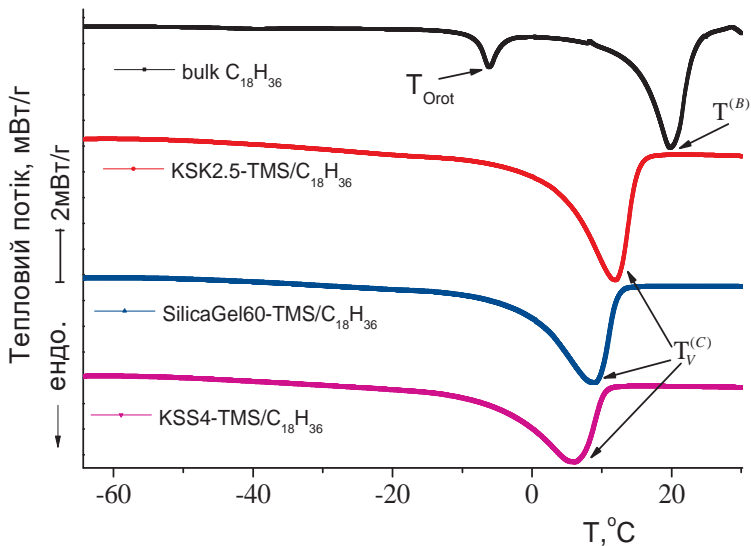


Рисунок 3.21 – Температурні залежності теплового потоку для досліджуваних зразків $\text{SiO}_2\text{-TMS/C}_{18}\text{H}_{36}$

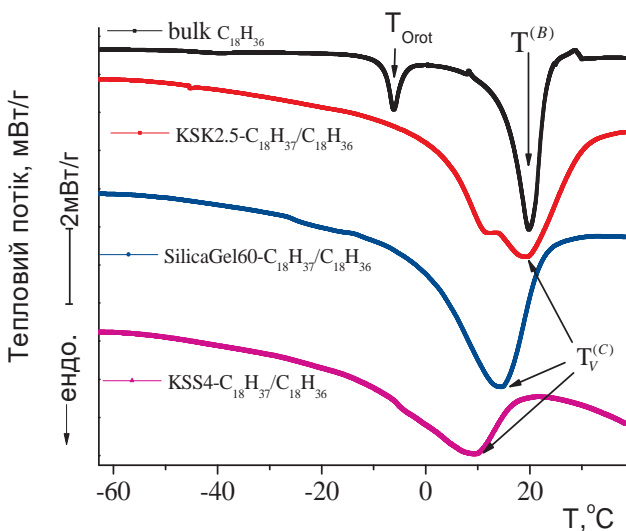


Рисунок 3.22 – Температурні залежності теплового потоку для досліджуваних зразків $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$

При дослідженні температурних залежностей теплового потоку для 1-октадецену в різних пористих матрицях силікагелю (рис. 3.20–3.22) спостерігалися такі ж фазові переходи, як і для об'ємного 1-октадецену. Причому, перехід в твердому стані з T_{Orob} для 1-октадецену в різних пористих матрицях силікагелю слабо виражений і потребує додаткових методів дослідження для встановлення імовірного значення температури. На відміну від першого переходу, плавлення зразків в пористій матриці виражено більш чітко.

Експериментально були визначені значення температур плавлення 1-октадецену в різних матрицях силікагелю $T_V^{(C)}$ та питомі теплоти плавлення фазових переходів λ (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Значення температур плавлення $T_V^{(C)}$ 1-октадецену в різних матрицях силікагелю $SiO_2-R/C_{18}H_{36}$ та питомі теплоти плавлення фазових переходів λ (точність визначення температури $\pm 0,1$ К, теплоти $\pm 0,5$ кДж/кг)

Зразок	$F/V, \text{нм}^{-1}$	$T_V^{(C)}, \text{К}$	$\lambda, \text{кДж/кг}$
bulk $C_{18}H_{36}$	0	293	159,5
KSK 2.5 –OH/ $C_{18}H_{36}$	0,354	286,56	142,1
Silica gel 60 –OH/ $C_{18}H_{36}$	0,563	284,51	131,0
KSS 4 –OH/ $C_{18}H_{36}$	0,879	279,90	122,0
KSK 2.5 –TMS/ $C_{18}H_{36}$	0,335	284,88	118,1
Silica gel 60 –TMS/ $C_{18}H_{36}$	0,603	281,82	106,2
KSS 4 –TMS/ $C_{18}H_{36}$	0,861	280,04	103,1
KSK 2.5 – $C_{18}H_{37}/C_{18}H_{36}$	0,381	292,07	176,0
Silica gel 60 – $C_{18}H_{37}/C_{18}H_{36}$	0,647	287,29	167,0
KSS 4 – $C_{18}H_{37}/C_{18}H_{36}$	0,880	281,74	136,0

З проведених досліджень видно, що при зменшенні розміру пор (зростанні параметра F/V , табл. 3.4) температури плавлення нанокристалів 1-октадецену зменшуються. При цьому, модифі-

кація стінок пор групами –TMS призводить до пониження температури плавлення порівняно з порами на стінках яких –ОН групи. І навпаки, модифікація стінок пор групами –C₁₈H₃₇ призводить до підвищення температури плавлення нанокристалів 1-октадецена.

За допомогою DSC були отримані температурні залежності теплового потоку для об'ємного (bulk) C₁₁H₂₀O₂ (рис. 3.23) і всіх досліджуваних зразків SiO₂–R/C₁₁H₂₀O₂. (рис. 3.24).

На температурній залежності теплового потоку для ундеценової кислоти (bulk C₁₁H₂₀O₂) спостерігається максимум $T^{(B)}$, який відповідає плавленню кристалів ундеценової кислоти (рис. 3.23). При дослідженні температурних залежностей теплового потоку для ундеценової кислоти в різних пористих матрицях силікагелю (рис. 3.24) спостерігалися такі ж максимуми плавлення, як і для об'ємної ундеценової кислоти. При зменшенні розміру пор площа максимуму зменшується і його положення зміщується до низьких температур.

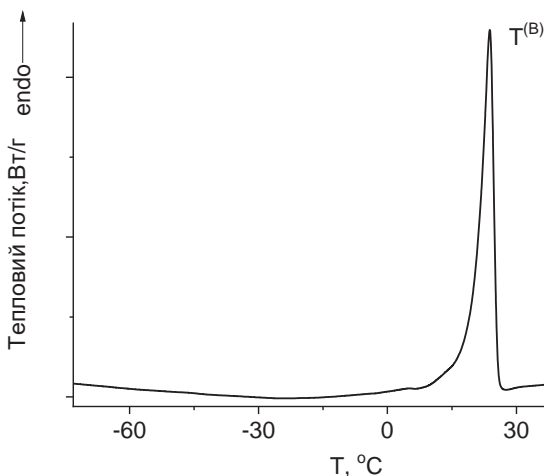


Рисунок 3.23 – Температурні залежності теплового потоку для ундеценової кислоти bulk C₁₁H₂₀O₂

Р О З Д І Л 3 · Молекулярні нанокристали в силікагелях:
структура, тепловий рух та фазові переходи

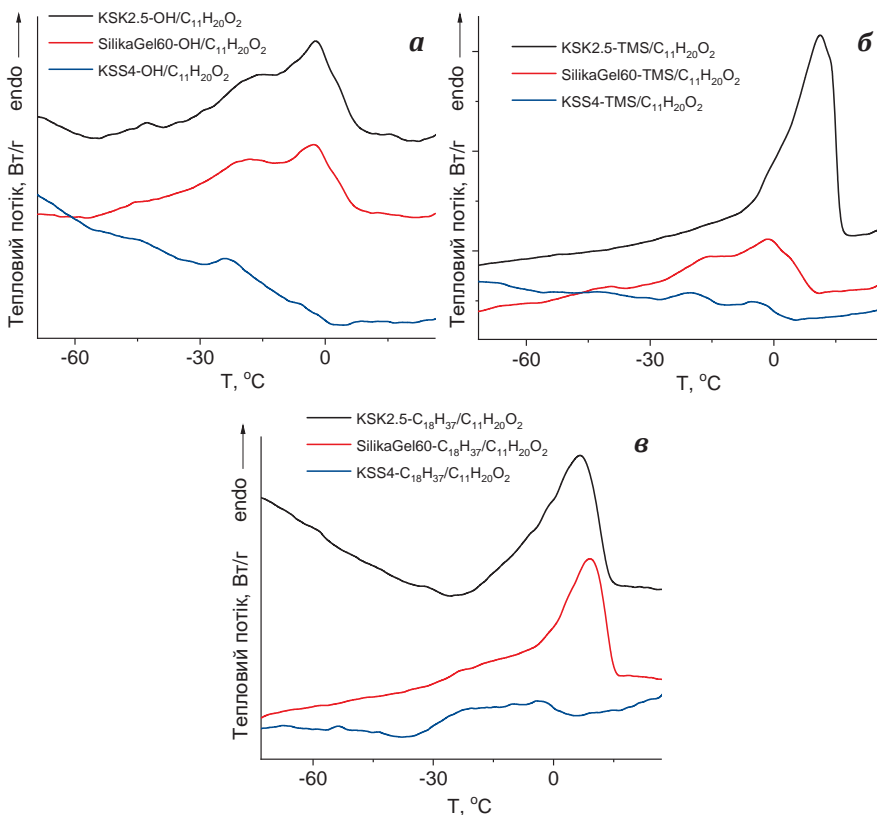


Рисунок 3.24 – Температурні залежності теплового потоку
для **a** – SiO₂-OH/ C₁₁H₂₀O₂, **б** – SiO₂-TMS/C₁₁H₂₀O₂
та **в** – SiO₂-C₁₈H₃₇/ C₁₁H₂₀O₂

З експерименту були визначені температури плавлення ундеценової кислоти в різних матрицях силікагелю $T_V^{(C)}$ та питомі теплоти плавлення λ (табл. 3.5). Для розрахунку питомої теплоти плавлення нанокристалів ундеценової кислоти потрібно врахувати їх масову частку $(\Delta m(C_{11}H_{20}O_2))/m_0$, табл. 3.2) від загальної маси зразка.

Таблиця 3.5 – Температури плавлення $T_V^{(C)}$ нанокристалів ундеценової кислоти в різних матрицях силікагелю $\text{SiO}_2\text{-R/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ та теплоти фазових переходів λ нанокристалів ундеценової кислоти на 1 кг ундеценової кислоти ($\Delta T = \pm 0,1 \text{ K}$, $\Delta \lambda = \pm 3 \text{ кДж/кг}$)

	$F/V, \text{ нм}^{-1}$	$T, \text{ K}$	$\lambda, \text{ кДж/кг}$
bulk $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	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
Silica gel 60 –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

3.5 Дослідження фазових переходів нанокристалів в силікагелях методом ІЧ-спектроскопії.

Як вже зазначалося, в попередньому параграфі, перехід в твердому стані від орторомбічної кристалічної фази до орторобічної ротаційно-кристалічної фази для 1-октадецену та ундеценової кислоти в різних пористих матрицях силікагелю, слабо виражений, і потребує додаткових методів дослідження для встановлення імовірного значення температури цього переходу. Тому були проведені дослідження систем методом ІЧ-спектроскопії при різних температурах.

При нагріванні нанокристалів 1-октадецену в оточенні силікагелю спостерігаються зміни смуг (рис. 3.25): в області 720 см^{-1} , яка відповідає маятниковим коливаннями групи $-\text{CH}_2$ ($\Delta\nu_{1,2}$), в

області 908 см^{-1} – яка відповідає деформаційним коливанням подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\nu_{\rho(\text{=CH}_2)}$, а в областях 2845 см^{-1} та 2929 см^{-1} – валентним симетричним $\nu_{s(\text{-CH}_2)}$ та антисиметричним $\nu_{as(\text{-CH}_2)}$ коливанням $-\text{CH}$ груп [72].

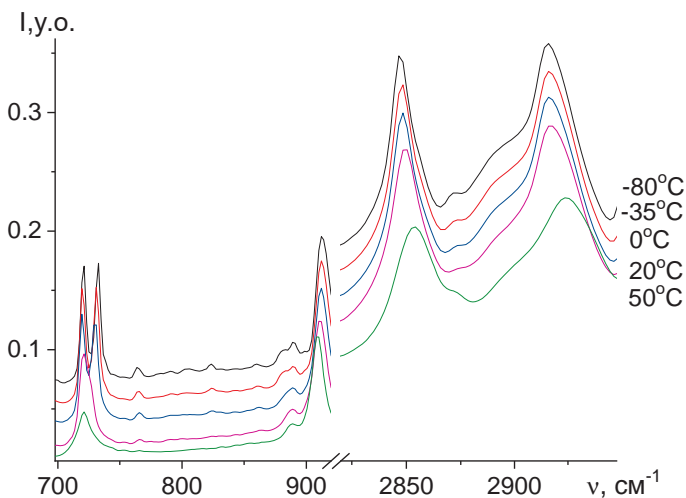


Рисунок 3.25 – ІЧ-спектри пропускання для нанокристалів 1-октадецену в оточенні силікагелю при різних температурах

В області $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$ спостерігається розщеплення смуги маятниковим коливаннями групи $-\text{CH}_2$ для нанокристалів 1-октадецену в оточенні силікагелю. Його поведінка аналогічна поведінці розщеплення смуги маятниковим коливаннями групи $-\text{CH}_2$ для кристалів 1-октадецену (рис. 3.26). При підвищенні температури спостерігається зближення двох піків, та в околі фазового переходу – їх злиття в один. Для розділення двох максимумів і визначення величини $\Delta\nu_{1,2}$ в області $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$ апроксимували профілі піків розподілом Фойгта.

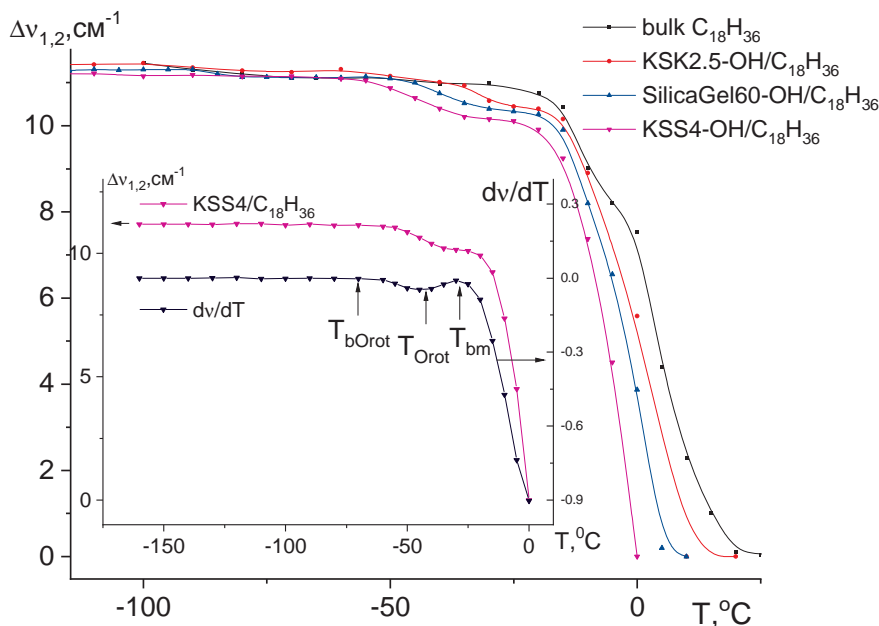


Рисунок 3.26 – Температурна залежність величини розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги маятникових коливань CH_2 груп в околі $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$ для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях.

На вкладеному рисунку зображена температурна залежність величини розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги маятникових коливань CH_2 груп, в околі $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$, для KSS 4 -OH/ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ та температурна залежність похідної величини розщеплення смуги маятниковими коливаннями CH_2 груп dv / dT , для KSS 4 -OH/ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$

Температурні залежності величини розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги маятникових коливань CH_2 груп в околі $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$ об'ємного 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях силікагелю $\text{SiO}_2\text{-}R/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, представлено на рис. 3.26–3.28 [71]. Для визначення температур фазових переходів були побудовані залежності похідної розщеплення dv/dT від температури. Типова залежність dv/dT для KSS 4 -OH/ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ представлена на рис. 3.26.

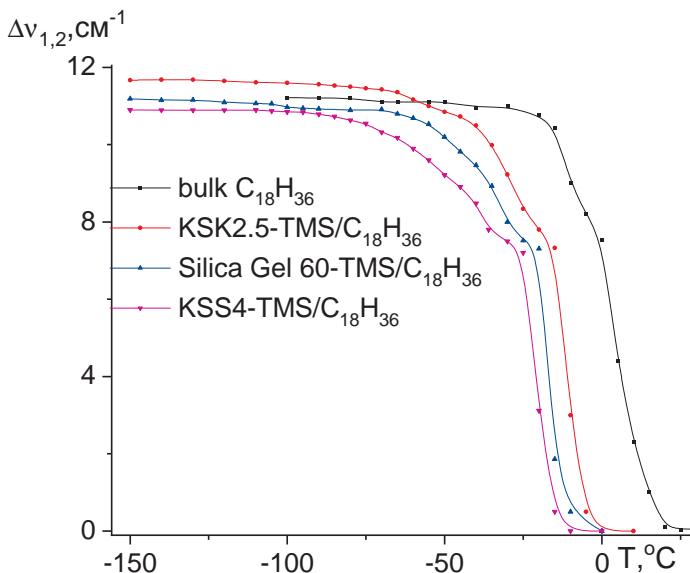


Рисунок 3.27 – Температурна залежність величини розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги маятникових коливань CH_2 груп в околі $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$ для об'ємного 1-октадецену та 1-октадецену в матрицях силікагелю $\text{SiO}_2\text{-TMS/C}_{18}\text{H}_{36}$

З рис. 3.26-3.28 видно, що в інтервалі температур від $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ до T_{bOror} $\Delta\nu_{1,2}(T)$ практично не змінюється, а при досягненні початку фазового переходу в твердому стані (T_{bOror}), величина розщеплення різко зменшується в два етапи: від T_{bOror} до T_{bm} та від T_{bm} до T_m . Можна зробити висновок, що при охолодженні до $-150 \text{ }^\circ\text{C}$, об'ємний 1-октадецен та 1-октадецен в різних матрицях кристалізувалися з орторомбічною симетрією під коміррки Or_{crys} . При досягненні початку фазового переходу T_{bOror} , відбувається фазовий перехід до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази Or_{rot} . Цей перехід супроводжується частковим зменшенням величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$, бо частково втрачається азимутальна кореляція між молекулами

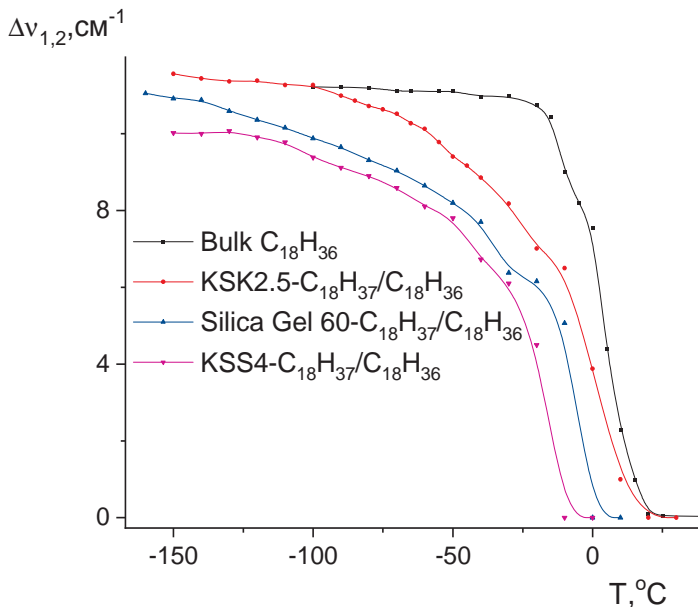


Рисунок 3.28 – Температурна залежність величини розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги маятникових коливань CH_2 груп в околі $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$ для об'ємного 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях силікагелю $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$

1-октадецену. При досягненні T_{bm} величина розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ різко зменшується до нуля, це говорить про те, що остаточно втрачається азимутальна кореляція між молекулами, тобто в зразку відбувається – плавлення.

На рис. 3.29 та рис. 3.30 представлені залежності зміщення смуги симетричних $\nu_{s(-\text{CH}_2)}$ та антисиметричних $\nu_{as(-\text{CH}_2)}$ валентних коливань від положення цієї смуги при $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ для всіх досліджуваних зразків. На цих залежностях спостерігаються декілька перегинів, які співпадають з температурами фазових переходів. Для детального аналізу температурних залежностей положення смуги симетричних та антисиметричних валентних коливань будувалися залежності похідної положення коливань

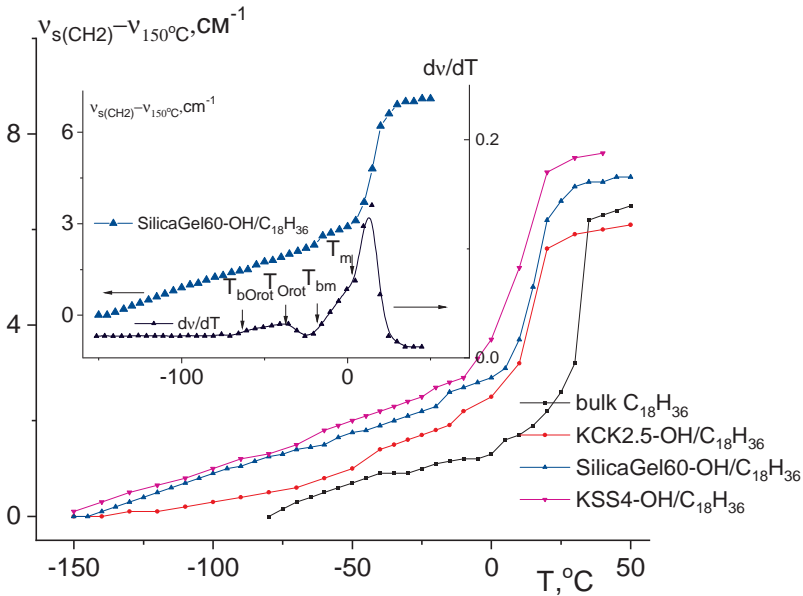


Рисунок 3.29 – Температурна залежність зміщення смуги симетричних валентних коливань $\nu_{s(-CH_2)}$ від положення цієї смуги (при -150°C) для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях. На вкладеному рисунку представлена температурна залежність зміщення смуги симетричних валентних коливань $\nu_{s(-CH_2)}$ від положення цієї смуги при -150°C для Silica gel 60 –OH/ $C_{18}H_{36}$, та температурна залежність похідної зміщення смуги симетричних валентних коливань dv/dT для Silica gel 60 –OH/ $C_{18}H_{36}$

dv/dT від температури, які приведені для зразка Silica gel 60 –OH/ $C_{18}H_{36}$ на рис. 3.29, та для KSK 2.5 –OH/ $C_{18}H_{36}$ – на рис. 3.30. На цих залежностях спостерігається два максимуми, перший з яких пов'язаний з фазовим переходом в твердому стані, а другий з процесом плавленням. Для всіх інших зразків спостерігається також два фазові переходи, температури яких спадають із зменшенням розмірів пор.

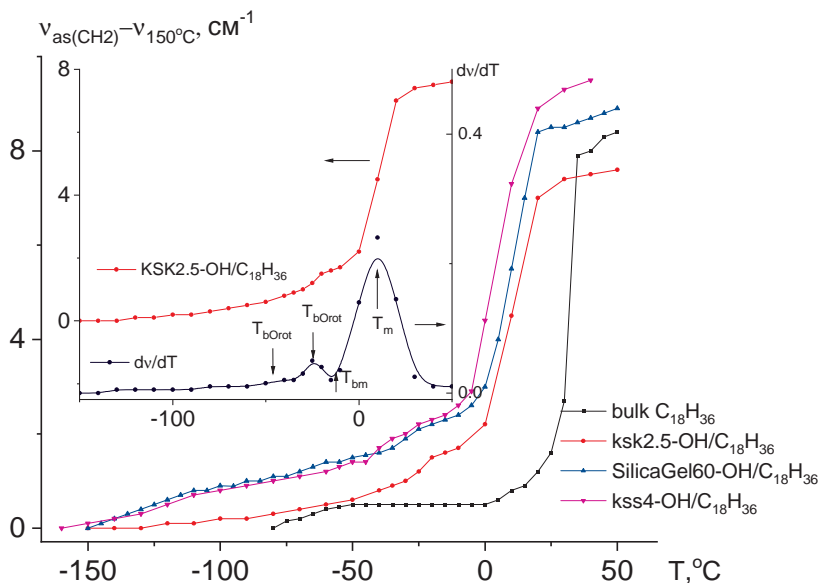


Рисунок 3.30 – Температурна залежність зміщення смуги антисиметричних валентних коливань $V_{as(-CH_2)}$ від положення цієї смуги (при $-150\text{ }^\circ\text{C}$) для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях. На вкладеному рисунку представлена температурна залежність зміщення смуги антисиметричних валентних коливань $V_{as(-CH_2)}$ від положення цієї смуги (при $-150\text{ }^\circ\text{C}$) для KSK 2.5 –OH/ $C_{18}H_{36}$, та температурна залежність похідної зміщення смуги антисиметричних валентних коливань dv/dT для KSK 2.5 –OH/ $C_{18}H_{36}$ матриці

Відомо [72], що найбільш придатними для вивчення характеру молекулярного руху в олефінах є смуга 912 cm^{-1} , зумовлена деформаційними коливаннями атомів кінцевої винільної групи. Були побудовані температурні залежності зміщення деформаційних коливанням подвійного зв'язку $-CH=CH_2$ $\nu_{\rho(=CH_2)}$ від положення цієї смуги (при $-150\text{ }^\circ\text{C}$) для 1-октадецену та

1-октадецену в різних матрицях (рис. 3.31–3.33). Також, для детального з'ясування температур фазових переходів 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях, було побудовано температурні залежності похідної зміщення смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$ dv/dT , та представлені на рис. 3.31 для KSK 2.5 $-\text{OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$.

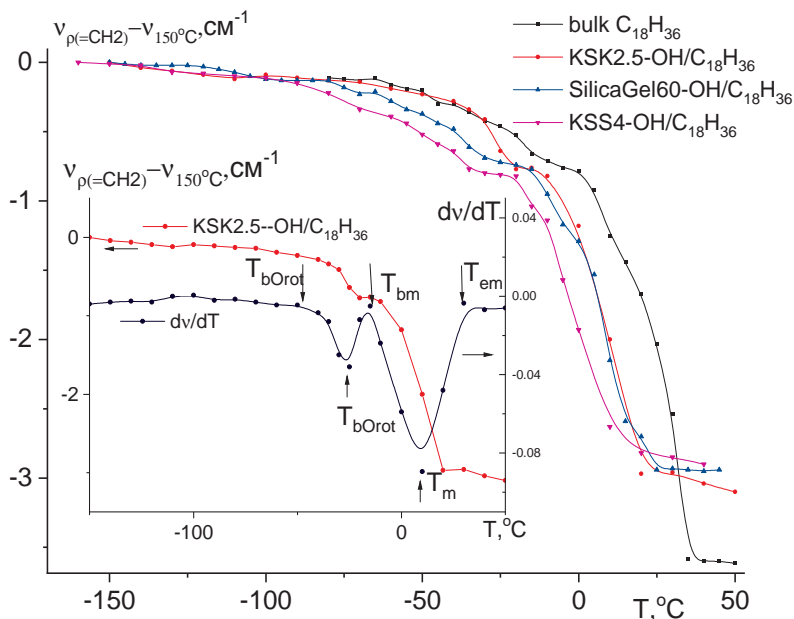


Рисунок 3.31 – Температурна залежність зміщення смуги деформаційних коливанням подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$ $v_{p(=\text{CH}_2)}$ від положення цієї смуги (при -150°C) для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях. На вкладеному рисунку представлена температурна залежність зміщення смуги деформаційних коливанням подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$ $v_{p(=\text{CH}_2)}$ від положення цієї смуги (при -150°C) для KSK 2.5 $-\text{OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, та температурна залежність похідної зміщення смуги деформаційних коливанням подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$ dv/dT ,

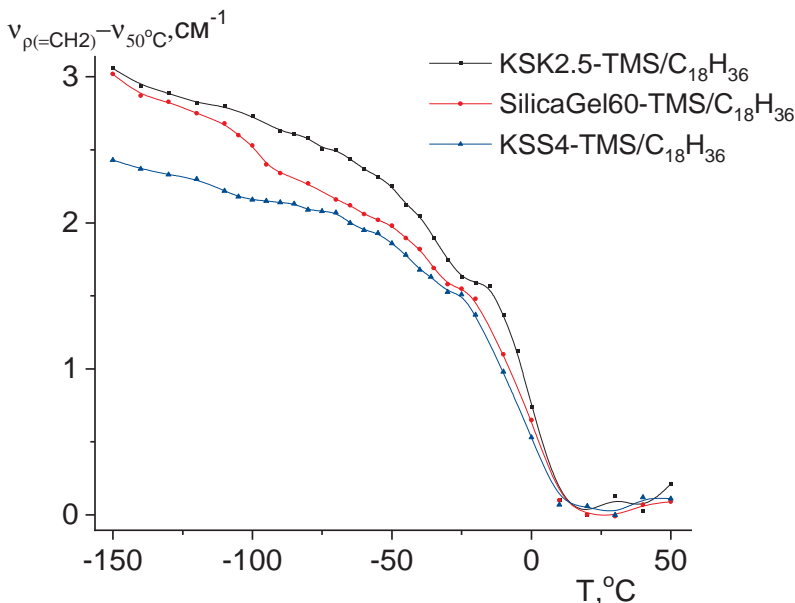


Рисунок 3.32 – Температурна залежність зміщення смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$ $v_{\rho(=\text{CH}_2)}$ від положення цієї смуги (при 50°C) для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях $\text{SiO}_2\text{-TMS/C}_{18}\text{H}_{36}$

З рис. 3.31–3.33 видно, що в інтервалі температур від -100°C до T_{bOrot} $v_{\rho(=\text{CH}_2)}$ криві практично не змінюється, а при досягненні початку фазового переходу (T_{bOrot}) величина різко зменшується в два етапи від T_{bOrot} до T_{bm} та від T_{bm} до T_m . Також, в цих же інтервалах, спостерігаються два мінімуми на залежностях похідної зміщення смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Для всіх інших зразків спостерігається (також) два фазові переходи, температури яких спадають з зменшенням розмірів пор.

Відомо [101], що також придатними для вивчення характеру молекулярного руху в аліфатичних ланцюгах є смуга 1378 cm^{-1} , зумовлена парасольковими коливаннями кінцевої метильної

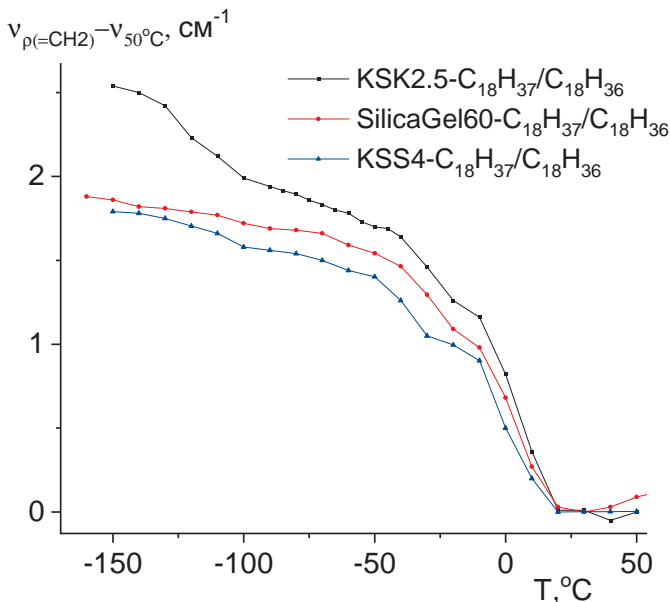


Рисунок 3.33 – Температурна залежність зміщення смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\nu_{\rho(=\text{CH}_2)}$ від положення цієї смуги (при 50 °C) для 1-октадецену та 1-октадецену в матрицях $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$

групи. Були побудовані температурні залежності зміщення смуги парасолькових коливань кінцевої метильної групи $-\text{CH}_3$ $\nu_{\delta(-\text{CH}_3)}$ від положення цієї смуги (при -150 °C) для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях (рис. 3.34). Видно (рис. 3.34), що в інтервалі температур від -150 °C до T_{bOrot} $\nu_{\delta(-\text{CH}_3)}$ спостерігається максимум, а при досягненні початку фазового переходу (T_{bOrot}) положення смуги починає різко зростати від T_{bOrot} до T_{bm} . При досягненні максимального значення T_{bm} положення смуги парасолькових коливань кінцевої метильної групи спадає з мінімумом при T_m . В подальшому спостерігається монотонне зростання положення смуги.

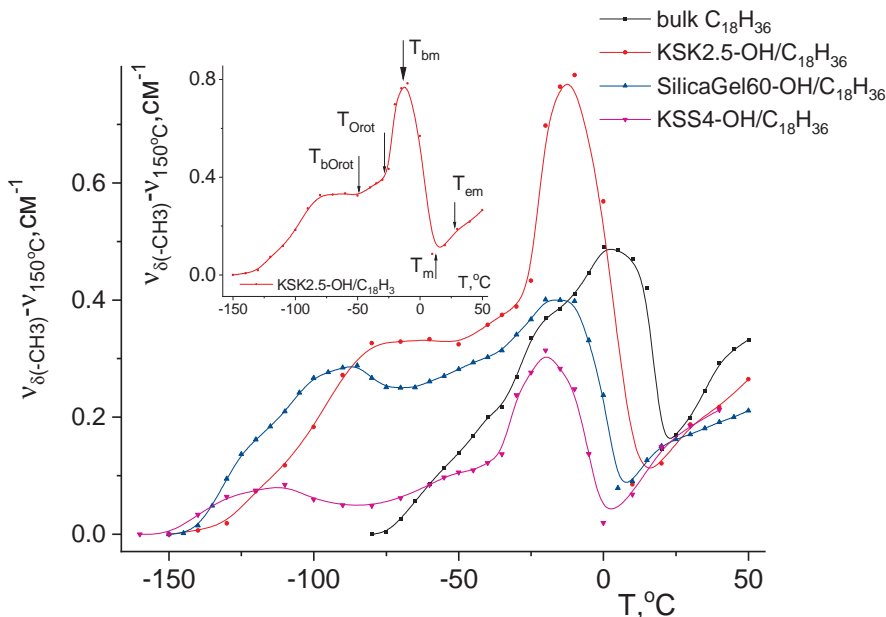


Рисунок 3.34 – Температурна залежність зміщення смуги парасолькових коливань кінцевої метильної групи $-CH_3$ $v_{\delta(-CH_3)}$ від положення цієї смуги при $-150^\circ C$ для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях. На вкладеному рисунку представлена температурна залежність парасолькових коливань кінцевої метильної групи $-CH_3$ $v_{\delta(-CH_3)}$ від положення цієї смуги (при $150^\circ C$) для KSK 2.5 $-OH/C_{18}H_{36}$

Таким чином, застосування температурних досліджень ІЧ спектрів, на відміну від теплофізичних досліджень, дало можливість визначити температури переходів від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази в нанокристалах 1-октадецену в різних матрицях силікагелів (рис. 3.35).

Показано (рис. 3.35), що залежність температур переходів до ротаційно-кристалічної фази має такий же характер, як залежність температур плавлення від розміру та хімічної будови пор.

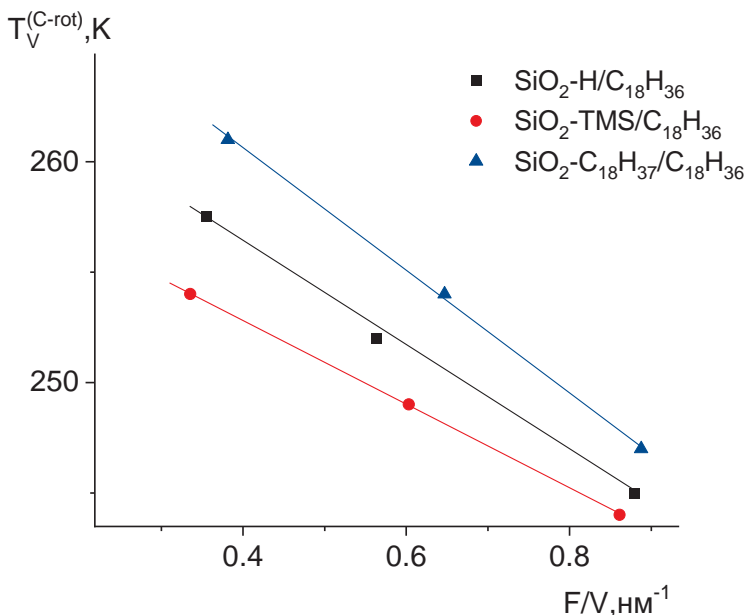


Рисунок 3.35 – Залежність температури твердофазного переходу від орторомбічної кристалічної фази Or_{crys} до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази Or_{rot} для об'ємного 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях силікагелю $\text{SiO}_2\text{-R/C}_{18}\text{H}_{36}$ від оберненого розміру пор F/V

А саме, при зменшенні розміру пор (зростанні параметра F/V) температури переходів до ротаційно-кристалічної фази нанокристалів 1-октадецену зменшуються. При цьому, модифікація стінок пор групами -TMS призводить до пониження цих температур порівняно з порами на стінках яких -OH групи. І навпаки, модифікація стінок пор групами $\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ призводить до підвищення температур переходів до ротаційно-кристалічної фази нанокристалів 1-октадецена.

Отримані ІЧ-спектри за різних температур для ундеценової кислоти та ундеценової кислоти в порах силікагелю [63]. На ІЧ-спектрах для ундеценової кислоти є характерними смуги

маятникових коливань $\rho(\text{CH}_2)$ близько 720 см^{-1} , а також смугу деформаційних коливань $-\text{OH}$ карбоксильної групи $\rho(\text{OH})$ близько 950 см^{-1} . Також в областях 2845 см^{-1} та 2929 см^{-1} є характерними смуги валентних симетричних $\nu_{s(-\text{CH}_2)}$ та антисиметричних $\nu_{as(-\text{CH}_2)}$ коливань $-\text{CH}$ груп.

Для визначення давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги 720 см^{-1} кожного зі зразків, розщеплені піки було апроксимовано за допомогою двох функцій Войгта. Як для об'ємної ундицевої кислоти, так і для ундецевої кислоти в пористій матриці силікагелю, відстань між вершинами піків зменшується зі збільшенням температури, а при температурі фазового переходу спостерігається злиття піків.

На рис. 3.36 приведені ІЧ-спектри при різних температурах в області маятникових коливань для зразку Silica gel 60/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

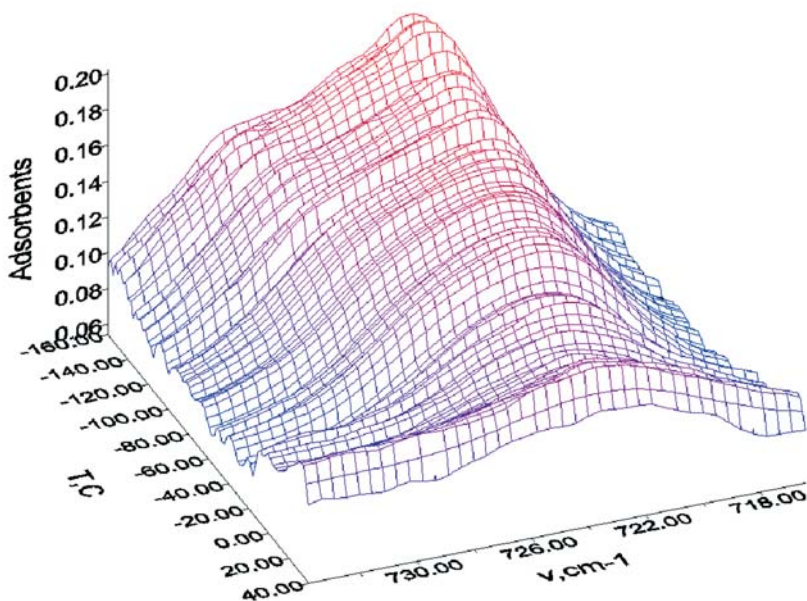


Рисунок 3.36 – ІЧ-спектри при різних температурах в області маятникових коливань для зразку Silica gel 60/ $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$

Отримані температурні залежності давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ для ундеценової кислоти в різних порах наведено на рис. 3.37. Як видно з рисунку, температура початку фазового переходу зміщується у бік нижчих температур зі зменшенням розміру пор.

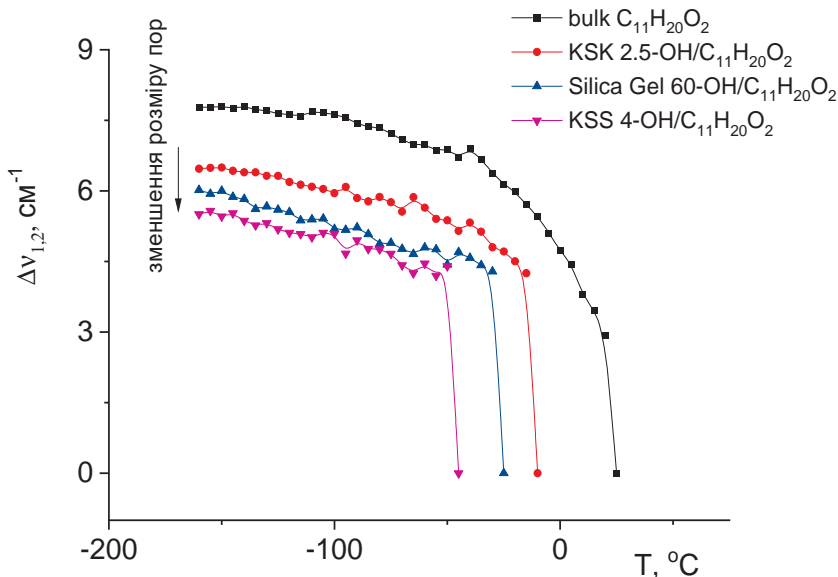


Рисунок 3.37 – Температурні залежності давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ для ундеценової кислоти в різних порах

Температура, при якій зникає давидівське розщеплення, зміщується в бік нижчих температур зі зменшенням розміру пор. Для об'ємної ундеценової кислоти та зразків KSK 2.5/C₁₁H₂₀O₂, Silica gel 60/C₁₁H₂₀O₂ та KSS 4/C₁₁H₂₀O₂ ці значення дорівнюють 20 °С, -15 °С, -30 °С та -50 °С відповідно.

Для визначення температурної залежності деформаційних коливань -ОН груп в околі 950 см⁻¹ ІЧ-спектри було апроксимовано функцією Гауса. Отримані температурні залежності положення піку деформаційних коливань -ОН груп показано на рис. 3.38.

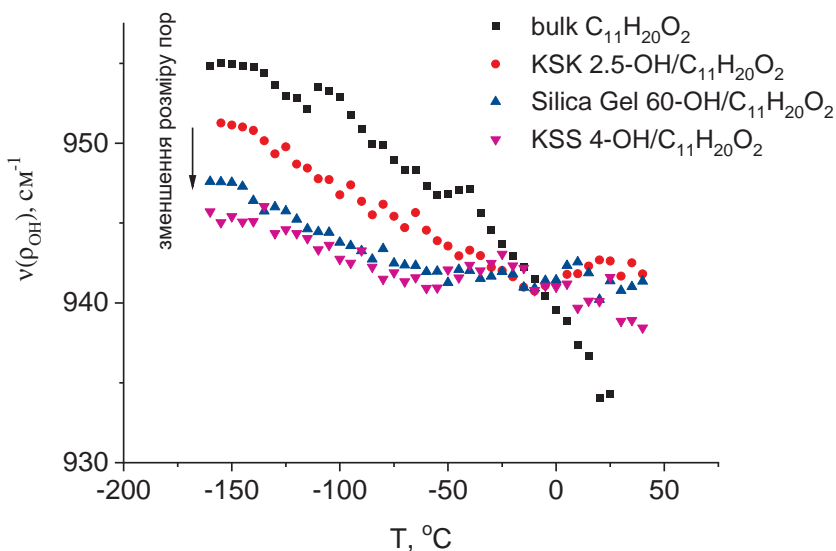


Рисунок 3.38 – Температурна залежність положення смуги деформаційних коливань OH груп для об’ємної ундеценової кислоти, та ундеценової кислоти обмеженої нанопористих матрицях силікагелів

Частота деформаційних коливань OH груп для кожного зі зразків при досяганні температури, яка відповідає температурі зникнення давидівського розчеплення, виходить на плато (рис. 3.38).

Визначення температурних залежностей частот симетричних та не симетричних CH_2 коливань відбувалося за допомогою апроксимації профіля піку Гаусом.

Отримані результати для CH_2 симетричних та CH_2 антисиметричних коливань показано на рис. 3.39 та рис. 3.40 відповідно.

Для симетричних коливань CH_2 груп спостерігається збільшення частоти коливань зі зменшенням розміру пор. Температурна поведінка досліджуваних зразків має перегин, який з’являється при температурі, близькій до температурі плавлення T_m (див п. 3.4.).

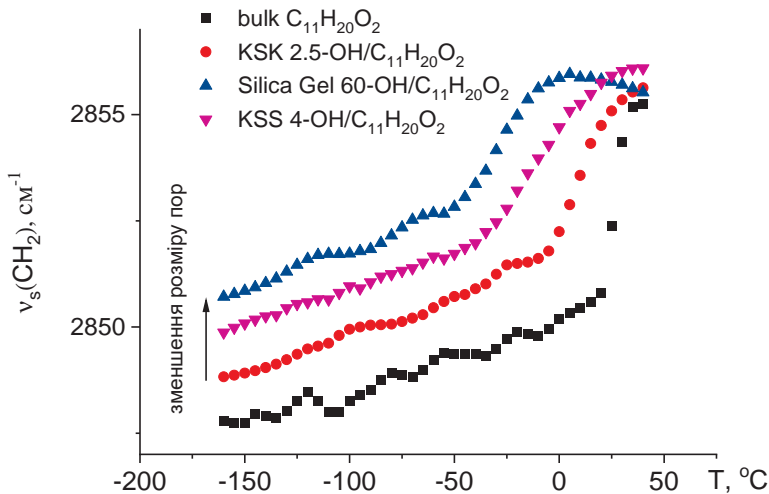


Рисунок 3.39 – Температурна залежність симетричних CH_2 коливань об'ємної ундеценової кислоти, та ундеценової кислоти обмеженої нанопористою матрицею силікагелю

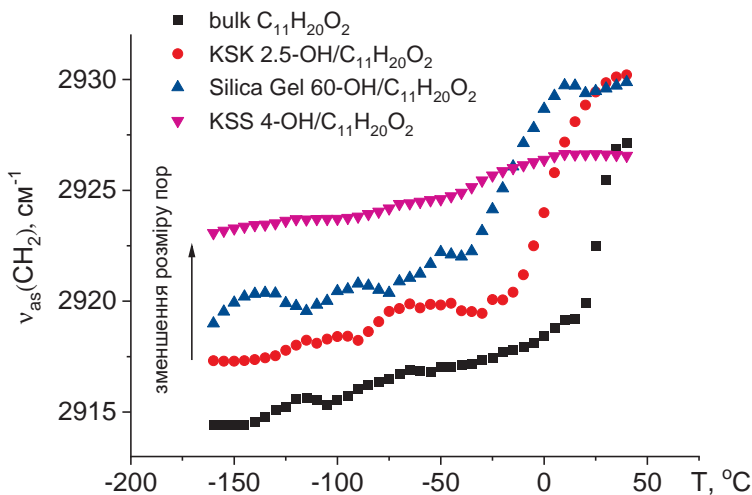


Рисунок 3.40 – Температурна залежність антисиметричних CH_2 коливань об'ємної ундеценової кислоти, та ундеценової кислоти обмеженої нанопористою матрицею силікагелю

Це дозволяє зробити висновок, про те, що точкою перегину являється температура плавлення для кожного зі зразків. При зменшенні розміру пор, температура плавлення зміщується з бік нижчих температур та дорівнює 20 °С, -15 °С, -40 °С та -55 °С для об'ємної ундициленової кислоти, KSK 2.5/ C₁₁H₂₀O₂, Silica gel 60/ C₁₁H₂₀O₂ та KSS 4/ C₁₁H₂₀O₂ відповідно.

У випадку антисиметричних коливань СН₂ груп температурна залежність об'ємної ундеценової кислоти має характер аналогічний до температурної залежності симетричних СН₂ коливань. Температура при якій відбувається перегин збігається для обох випадків і знаходиться в околі 20 °С. Поведінка зразків, які знаходяться в умовах обмеженого простору, у цих двох випадках також подібна. Точка перегину при антисиметричних СН₂ коливаннях для кожного з даних зразків зміщується у бік нижчих температур зі зменшенням розміру пор, та знаходиться в околі -20 °С, -35 °С та -50 °С для KSK 2.5/C₁₁H₂₀O₂, Silica gel 60/ C₁₁H₂₀O₂ та KSS 4/C₁₁H₂₀O₂ відповідно.

Отже, ІЧ-спектри при різних температурах надали змогу визначити температури фазових переходів в нанокристалах 1-октадецену та ундеценової кислоти. Проаналізуємо залежності цих температур від розміру пор в наступному параграфі.

3.6 Залежності температури та теплоти плавлення нанокристалів від ефективного оберненого розміру пор (F/V)

За звичай, в літературі будують залежність температури фазового переходу $T_V^{(C)}$ включень від оберненого радіусу пор. Тобто, як правило [15; 18; 23; 102], використовують ідеалізовану модель, в якій включення є сферами однакового розміру, не з'єднані між собою (рис. 3.41а).

Реальні системи містять включення довільної форми (рис. 3.41б). Зокрема, морфологія системи пор в силікагелі є досить складною з широким розподілом пор за розмірами та

формою (рис. 3.41в). Тому більш доцільним, замість використання оберненого радіусу пор, використати ефективний обернений розмір пор F/V (F – загальна площа поверхні пор та V – загальний об'єм пор) [37; 71]. Параметри, F та V є інтегральними характеристиками матриці і можуть напряму визначатись з експерименту без врахування форми пор (табл. 3.1.).

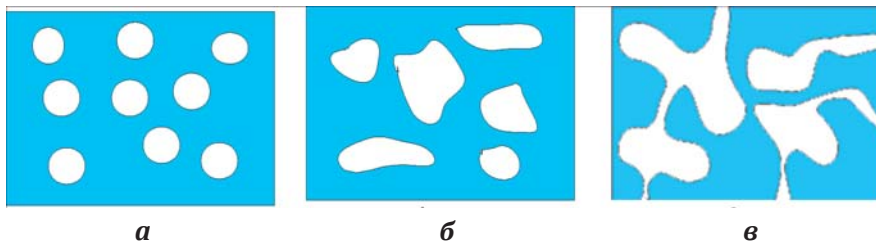


Рисунок 3.41 – Моделі системи «матриця з нанокристаличними включеннями»: *a* – ізольовані сферичні включення однакового розміру; *б* – ізольовані включення довільної форми; *с* – включення довільної форми які поєднані між собою

Використовуючи таблиці 3.1, 3.4, були побудовані залежності температури плавлення 1-октадецену $T_V^{(C)}$ в різних матрицях $\text{SiO}_2\text{-}R/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ від F/V (рис. 3.42).

З рис. 3.42 видно, що точки температур переходу кристал-рідина для композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, знаходяться нижче точки для композитів $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, а точки для композитів $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ містяться вище за точки для композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$. Тобто, під час модифікації поверхні, при зміні її від полярної ($-\text{OH}$ групи) до неполярної ($-\text{TMS}$), значення температури переходу кристал-рідина (для неполярних молекул 1-октадецену) знижується (рис. 3.42), а при модифікації поверхні шляхом зміни її з полярної ($-\text{OH}$ групи) на неполярну ($-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$), температура переходу кристал-рідина (для неполярних молекул 1-октадецену) зростає (рис. 3.42). Таку різну поведінку змін значення температури переходу кристал-рідина, для матриць

модифікованих неполярними групами ($-\text{TMS}$, $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$), можна пояснити наступним: при модифікації поверхні силікагелів неполярними групами ($-\text{TMS}$, $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$), виникають додаткові сили взаємодії між цими групами та неполярними аліфатичними ланцюгами, які призводять до виникнення напружень в кристалах 1-октадецену. Для різних груп ці напруження будуть різного характеру тому і спостерігається, як пониження значення температури фазового переходу, так і підвищення.

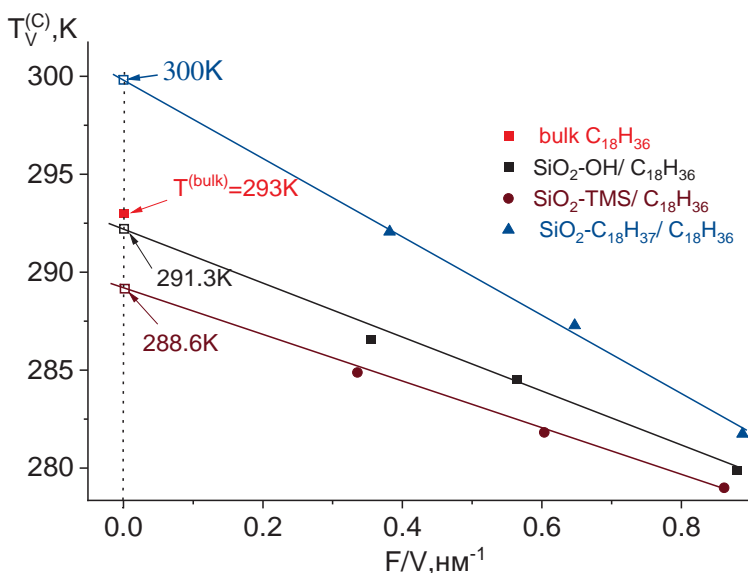


Рисунок 3.42 – Залежність температур плавлення $\text{SiO}_2\text{-R}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ ($T_V^{(C)}$) від ефективного оберненого розміру пор F/V

Апроксимуємо залежності температур плавлення для $\text{SiO}_2\text{-R}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ ($T_V^{(C)}$) від співвідношення F/V прямою лінією згідно робіт [37; 71]. Видно, що для композитів $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, з полярною поверхнею, така апроксимована залежність при $F/V = 0$ дає $T_{V_0}^{(C)} = 291,3 \pm 0,9$ К. Це менше від температури пере-

ходу кристал-рідина для об'ємного 1-октадецену ($T^{(B)} = 293$ К) на $\Delta T = -1,7$ К. Для композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ лінійна апроксимація залежності температури плавлення $T_V^{(C)}$ від F/V (при $F/V = 0$) свідчить про зменшення значення температури плавлення $T^{(B)}$ ($T_{V0}^{(C)} = 288.6 \pm 0,1$ К) на $\Delta T = -4,4$ К. Для композитів $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, лінійна апроксимація залежності температури плавлення $T_V^{(C)}$ від F/V (при $F/V = 0$), дає збільшення значення температури плавлення $T^{(B)}$ ($T_{V0}^{(C)} = 300,0 \pm 1,0$ К) на $\Delta T = 7$ К. Тобто, можна зробити висновок, що модель, яка описана в п. 1.1, непридатна для опису отриманих нами залежностей температур плавлення від розміру кристалітів, бо вона не враховує змін в нанокристалах, які виникають при зростанні взаємодії із стінкою. Тобто, потрібно використати модель описану в п. 1.2.

За допомогою результатів DSC, окрім температур плавлення композитів $\text{SiO}_2\text{-R}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ розраховували кількість теплоти переходу кристал-рідина (табл. 3.4). Визначали питомі теплоти плавлення для 1-октадецену в різних пористих матрицях силікагелю $\text{SiO}_2\text{-R}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$. З експерименту ми отримували значення питомої кількості теплоти для 1-октадецену в різних пористих матрицях силікагелю (табл. 3.4), в які входять питомі теплоти фазового переходу від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази та плавлення (рис. 3.20). Розділяючи площі під піками, на температурній залежності теплового потоку (рис. 3.20) для об'ємного 1-октадецену, отримуємо, що на перший пік припадає приблизно 15 % від загальної площі, а на другий – 85 %. Потрібно врахувати масу 1-октадецену в пористій матриці (таблиця 3.2). В результаті розрахунків, була одержана залежність кількості теплоти плавлення $\lambda_V^{(C)}$, віднесеної до одиниці об'єму для нанокристалів 1-октадецену (густина $\rho_1^{(B)} = 921,6$ кг/м³ при $T = 17,61$ °С [103]) від F/V (рис. 3.43).

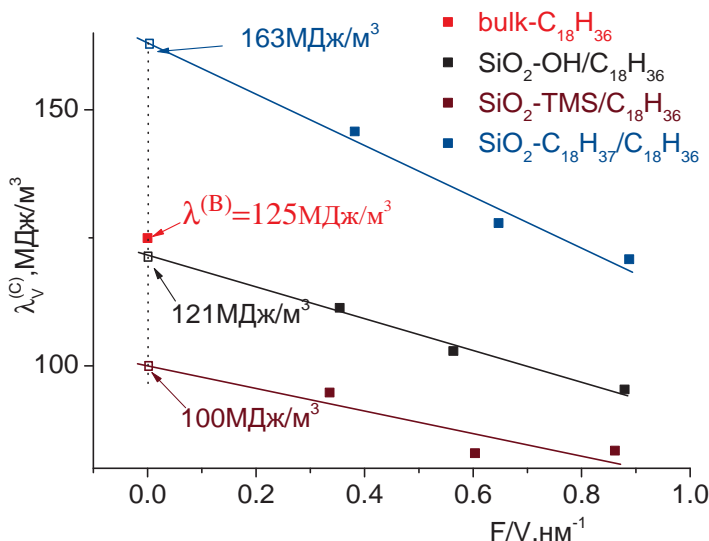


Рисунок 3.43 – Залежність кількості теплоти плавлення композитів $\text{SiO}_2\text{-R/C}_{18}\text{H}_{36}$ $\lambda_V^{(C)}$ від F/V

З рис. 3.43 видно, що точки значень кількості теплот плавлення для композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS/C}_{18}\text{H}_{36}$ лежать нижче за точки для композитів $\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{18}\text{H}_{36}$, а подібні точки значень теплот плавлення для композитів $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ лежать вище за точки для композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS/C}_{18}\text{H}_{36}$. Тобто, при модифікації поверхні від полярної ($-\text{OH}$ групи) до неполярної ($-\text{TMS}$), значення кількості теплоти переходу кристал-рідина для неполярних аліфатичних молекул 1-октадецену знижується (рис. 3.43), а коли ми модифікуємо поверхню замінюючи її з полярної ($-\text{OH}$ групи) на неполярну ($-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$), то кількість теплоти плавлення для неполярних аліфатичних молекул 1-октадецену зростає (рис. 3.43). Таку різну поведінку величини теплоти плавлення 1-октадецену в матрицях модифікованих неполярними групами ($-\text{TMS}$, $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) можна пояснити наступним: при модифікації поверхні силікагелів неполярними групами ($-\text{TMS}$, $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$)

виникають сили взаємодії між цими групами та аліфатичними неполярними ланцюгами 1-октадецену, які викликають виникнення напружень, які в свою чергу викликають виникнення дефектів в нанокристалі 1-октадецену. Для різних поверхонь (-TMS, -C₁₈H₃₇) ці дефекти будуть різного характеру, тому і спостерігається, як пониження кількості теплоти фазового переходу так і підвищення.

Зробимо припущення, що залежності кількості теплоти фазового переходу від F/V має також лінійний характер, як і залежність для значення температур плавлення. Апроксимуємо залежності кількості теплоти плавлення нанокристалів для SiO₂-R/C₁₈H₃₆ ($\lambda_V^{(C)}$) від співвідношення F/V лінією. З рис. 3.43 видно, що для композитів SiO₂-OH/C₁₈H₃₆, з гідрофобною поверхнею, дана апроксимована залежність при $F/V = 0$ рівна $\lambda_V^0 = 121$ МДж/м³. Це менше значення кількістю теплоти плавлення від об'ємного 1-октадецену $\lambda^{(B)} = 125$ МДж/м³ на $\Delta\lambda = -4$ МДж/м³. Для композитів SiO₂-TMS/C₁₈H₃₆ лінійна апроксимація залежності кількості теплоти плавлення $\lambda_V^{(C)}$ від F/V (при $F/V = 0$) дає зменшення кількості теплоти плавлення $\lambda^{(B)}$ в порівнянні з об'ємним 1-октадеценом ($\lambda_V^0 = 100$ МДж/м³) на $\Delta\lambda = -25$ МДж/м³. Для композитів SiO₂-C₁₈H₃₇/C₁₈H₃₆ лінійна апроксимація дає збільшення кількості теплоти плавлення $\lambda^{(B)}$ від об'ємного 1-октадецену ($\lambda_V^0 = 163$ МДж/м³) на $\Delta\lambda = 38$ МДж/м³.

Можна зробити висновок, що теплоти плавлення нанокристалів 1-октадецену від розмірів пор можна описати лінійними залежностями. Потрібно використати модель, на основі якої можна записати залежність теплоти фазового переходу від розміру пор.

Розглянемо поведінку температури плавлення нанокристалів ундеценової кислоти в порах силікагелю. Використовуючи табл. 3.5, були побудовані залежності температури плавлення ундеценової кислоти $T_V^{(C)}$ в різних матрицях SiO₂-R/C₁₁H₂₀O₂ від F/V (рис. 3.44).

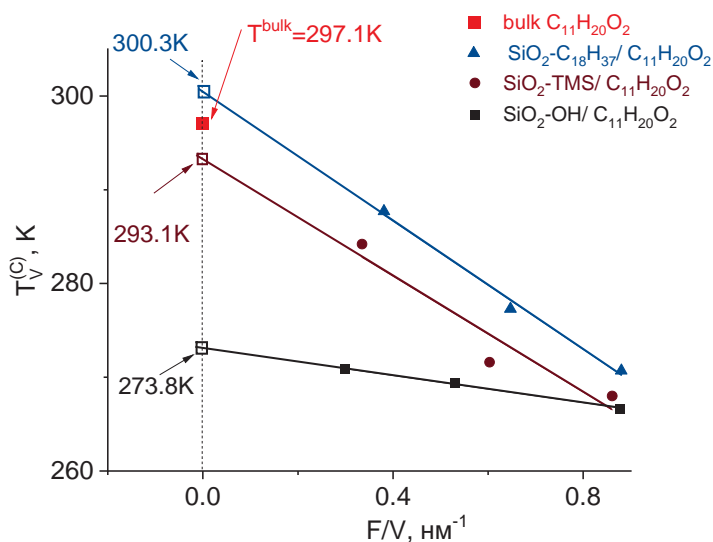


Рисунок 3.44 – Залежність температур плавлення ($T_V^{(C)}$) для $SiO_2-R/C_{11}H_{20}O_2$ від співвідношення F/V

З рис. 3.44 видно, що точки температур переходу кристал-рідина для композитів $SiO_2-OH/C_{11}H_{20}O_2$ лежать нижче, ніж для композитів $SiO_2-TMS/C_{11}H_{20}O_2$, а точки для композитів $SiO_2-C_{18}H_{37}/C_{11}H_{20}O_2$ лежать вище, ніж для композитів $SiO_2-TMS/C_{11}H_{20}O_2$. Тобто, коли ми модифікуємо поверхню, змінюючи її від полярної ($-OH$ групи) до неполярної ($-TMS$), то температура переходу кристал-рідина для полярних молекул ундеценової кислоти зростає (рис. 3.44). Коли ж ми модифікуємо поверхню замінюючи її з полярної ($-OH$ групи) на неполярну ($-C_{18}H_{37}$), то температура переходу кристал-рідина для полярних молекул ундеценової кислоти також зростає, але на більшу величину (рис. 3.44). Таку різну поведінку температури переходу кристал-рідина для досліджуваних матриць можна пояснити наступним. Коли на поверхні силікагелів знаходяться неполярні групи ($-TMS$), то виникають слабкі сили взаємодії між цими

групами та полярними молекулами ундеценової кислоти – це не призводять до виникнення значних напружень в кристалах ундеценової кислоти. Коли ж на поверхні силікагелів полярні групи ($-\text{OH}$), то виникають сильні сили взаємодії між цими групами та полярними молекулами ундеценової кислоти, які призводять до виникнення напружень в кристалах ундеценової кислоти, що і призводить до пониження температур плавлення нанокристалів ундеценової кислоти. При модифікації поверхні неполярними ланцюгами ($-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) вони вбудовуються в поверхневі шари нанокристалів ундеценової кислоти, пришиваючи їх до поверхні силікагелю, що і призводить до підвищення температур плавлення нанокристалів ундеценової кислоти. Таке припущення можна підтвердити, порівнявши отримані результати з результатами для температур плавлення неполярних молекул 1-октадецену. Як показано вище, що при модифікації поверхні силікагелів неполярними групами ($-\text{TMS}$) виникають сили взаємодії між цими групами та неполярними аліфатичними ланцюгами 1-октадецену, на відміну від слабкої взаємодії з полярними групами ($-\text{OH}$) і цими ланцюгами, які призводять до виникнення напружень в кристалах 1-октадецену. Це призводить до пониження температури плавлення нанокристалів 1-октадецену, коли стінки з полярними групами ($-\text{OH}$), а ніж коли з неполярними групами ($-\text{TMS}$). Тобто ми спостерігаємо протилежну поведінку зміщення температур плавлення для полярних та неполярних нанокристалів в однакових матрицях. Більш детально це обговоримо в п.3.9.

Апроксимуємо залежності температур плавлення для $\text{SiO}_2\text{-R/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ($T_V^{(C)}$) від ефективного оберненого розміру пор F/V (рис. 3.44) лінією згідно робіт [37; 71]. Видно, що для композитів $\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, з полярною поверхнею, при апроксимації залежності до $F/V = 0$ рівна $T = 273,8$ К, що менше температури плавлення $T^{(B)} = 297,1$ К об'ємної ундеценової кислоти на $\Delta T = -23,3$ К.

Для композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ лінійна апроксимація залежності температури плавлення $T_V^{(C)}$ від F/V при $F/V = 0$ дає відхилення вниз від температури плавлення $T^{(B)}$ об'ємної ундеценової кислоти на $\Delta T = -4\text{K}$. Для композитів $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ лінійна апроксимація залежності температури плавлення $T_V^{(C)}$ від F/V при $F/V = 0$ дає відхилення вверх від температури плавлення $T^{(B)}$ об'ємної ундеценової кислоти на $\Delta T = 3,2\text{ K}$. Для всіх зразків ми маємо відхилення апроксимованої температури плавлення (при $F/V = 0$) від температури плавлення $T^{(B)}$ об'ємної ундеценової кислоти. Це пов'язано з виникненням напружень в нанокристалах при взаємодії зі стінкою.

На рис. 3.45 приведено залежність теплоти плавлення $\lambda_V^{(C)}$ (таблиця 3.5), віднесеної до одиниці об'єму для нанокристалів ундеценової кислоти в різних пористих матрицях силікагелю $\text{SiO}_2\text{-R}$ (густина ундеценової кислоти $\rho_1^{(B)} = 1002,4\text{ кг/м}^3$ при $T = 24\text{ }^\circ\text{C}$ [103]) від оберненого ефективного розміру пор F/V .

З рис.3.45 видно, що теплоти плавлення для композитів $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ менші, ніж для композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, а теплоти плавлення для композитів $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ більші, ніж теплоти плавлення композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Тобто, коли ми модифікуємо поверхню, змінюючи її від полярної -OH групи до неполярної -TMS групи, то теплоти переходу кристал-рідина для полярних молекул ундеценової кислоти зростають (рис. 3.45), а коли ми модифікуємо поверхню неполярними ланцюгами ($\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$), то теплота плавлення зростає ще більше (рис. 3.45). Таку поведінку величини теплоти плавлення полярної ундеценової кислоти в матрицях, модифікованих неполярними групами -TMS , можна пояснити наступним. При модифікації поверхні силікагелів неполярними групами -TMS сили взаємодії між стінкою і полярним нанокристалом ундеценової кислоти зменшуються у порівнянні з силами взаємодії між полярною стінкою (-OH) і полярним кристалом. Сили взаємодії між полярною стінкою і полярним кристалом призводять

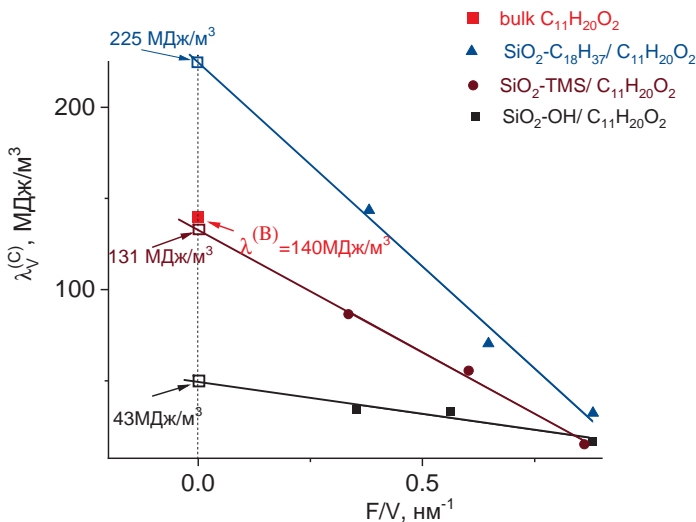


Рисунок 3.45 – Залежність теплоти плавлення композитів SiO₂-R/C₁₁H₂₀O₂ $\lambda_V^{(C)}$ від F/V

до виникнення напружень, які в свою чергу призводять до виникнення дефектів в нанокристалах ундеценової кислоти. Тому теплота плавлення найменша в зразках SiO₂-OH/C₁₁H₂₀O₂. При модифікації поверхні силікагелів неполярними групами -C₁₈H₃₇ вони вбудовуються в поверхневі шари нанокристалу ундеценової кислоти. Це призводить до зростання теплоти плавлення нанокристалу у порівнянні з системами, де поверхневі групи не вбудовуються в нанокристал.

Такі припущення можна підтвердити, порівнявши отримані результати з результатами для теплоти плавлення неполярних молекул 1-октадецену. При модифікації поверхні силікагелів неполярними групами -TMS виникають сили взаємодії між цими групами та аліфатичними неполярними ланцюгами 1-октадецену, які призводять до виникнення напружень, які в свою чергу призводять до виникнення дефектів в нанокристалах 1-октадецену. Ці дефекти призводять до пониження теплоти фазового переходу. При модифікації поверхні силікагелів неполярними

групами $-C_{18}H_{37}$, ці групи вбудовуються в поверхневі шари нанокристалів 1-октадецену, що призводить до виникнення напружень, які в свою чергу призводять до зростання теплоти фазового переходу. Тобто ми спостерігаємо протилежну поведінку зміни теплоти плавлення для полярних (ундеценова кислота) та неполярних (1-октадецен) нанокристалів в однакових матрицях. Більш детально це обговоримо в п.3.9.

Апроксимуємо залежності теплоти плавлення нанокристалів для $SiO_2-R/C_{11}H_{20}O_2$ ($\lambda_V^{(C)}$) від ефективного оберненого розміру пор F/V лінією (рис. 3.45). Видно, що для композитів $SiO_2-OH/C_{11}H_{20}O_2$, з гідрофобною поверхнею, дана апроксимована залежність при $F/V = 0$ рівна 43 МДж/м³. Вона менша від теплоти плавлення $\lambda^{(B)} = 140$ МДж/м³ об'ємної ундеценової кислоти на $\Delta\lambda = -97$ МДж/м³. Для композитів $SiO_2-TMS/C_{11}H_{20}O_2$ лінійна апроксимація залежності теплоти плавлення $\lambda_V^{(C)}$ від F/V при $F/V = 0$ дає відхилення вниз від теплоти плавлення $\lambda^{(B)}$ об'ємної ундеценової кислоти на $\Delta\lambda = -9$ МДж/м³. Для композитів $SiO_2-C_{18}H_{37}/C_{11}H_{20}O_2$ лінійна апроксимація дає відхилення вверх від теплоти плавлення $\lambda^{(B)}$ об'ємного 1-октадецену на $\Delta\lambda = 85$ МДж/м³.

Для отримання величин напружень в нанокристалах, густин та їх енергетичних характеристик використаємо термодинамічну модель плавлення нанокристалів у відкрито пористих системах (п. 3.8).

3.7 Залежність температури та теплоти фазового переходу до ротаційно-кристалічної фази нанокристалів від F/V

За допомогою досліджень ІЧ-спектрів 1-октадецену в порах силікагелю були встановлені температури фазового переходу до ротаційно-кристалічної фази нанокристалів 1-октадецена T_{Orot} (п. 3.5). Була побудована залежність температури фазового переходу до ротаційно-кристалічної фази T_{Orot} для об'ємного

1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях силікагелю $\text{SiO}_2\text{-R/C}_{18}\text{H}_{36}$ від F/V приведена на рис. 3.46.

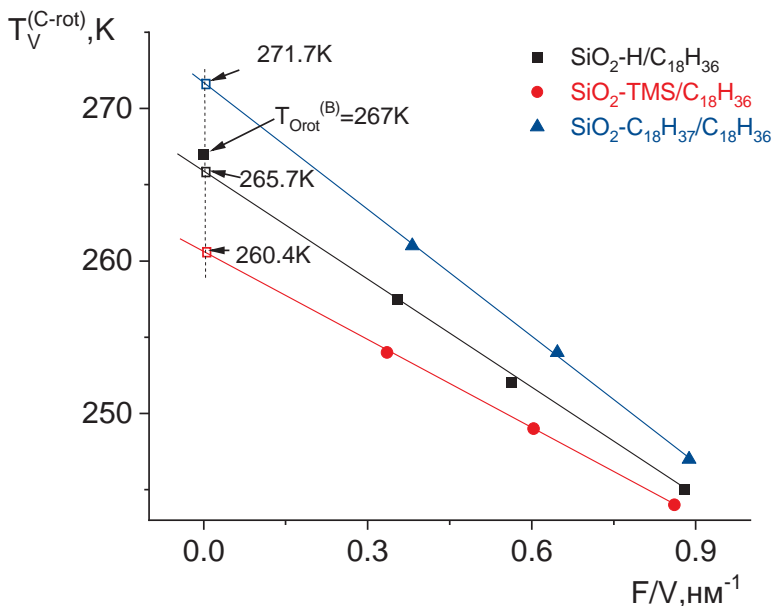


Рисунок 3.46 – Залежність температури твердофазного переходу $T_{Or_{rot}}$ від орторомбічної кристалічної фази Or_{crys} до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази Or_{rot} для об'ємного 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях силікагелю $\text{SiO}_2\text{-R/C}_{18}\text{H}_{36}$ від відношення F/V

З рис. 3.46 видно, що точки значення температури твердофазного переходу $T_V^{(C-rot)}$ для композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS/C}_{18}\text{H}_{36}$ лежать нижче за подібні температури для композитів $\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{18}\text{H}_{36}$, а точки значення температури твердофазного переходу $\text{C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ лежить вище за аналогічну для композитів $\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{18}\text{H}_{36}$. Тобто, поведінка залежності температури твердофазного переходу від розміру та хімічної будови стінок якісно повторює поведінку температур плавлення.

Апроксимуємо залежності температури твердофазного переходу для $\text{SiO}_2\text{-R/C}_{18}\text{H}_{36}$ ($T_V^{(C)}$) від співвідношення F/V прямою лінією. Видно, що для композитів $\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{18}\text{H}_{36}$, з полярною поверхнею, дана апроксимована залежність, при $F/V = 0$, рівна 265.7 К. Це нижче температури твердофазного переходу для об'ємного 1-октадецену $T_{\text{Orot}}^{(B)} = 267$ К на $\Delta T = -1,3$ К. Для композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS/C}_{18}\text{H}_{36}$ лінійна апроксимація залежності значення температури твердофазного переходу $T_V^{(C)}$ від F/V (при $F/V = 0$) дає відхилення вниз від температури твердофазного переходу $T_{\text{Orot}}^{(B)}$ об'ємного 1-октадецену на $\Delta T = -6,6$ К. Для композитів $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ лінійна апроксимація залежності температури плавлення $T_V^{(C)}$ від F/V при $F/V = 0$ дає відхилення вгору від температури твердофазного переходу $T_{\text{Orot}}^{(B)}$ об'ємного 1-октадецену на $\Delta T = 14,7$ К.

Тобто можна зробити висновок, що лінійно апроксимуючи залежності температури твердофазного переходу нанокристалів 1-октадецену для всіх досліджуваних зразків в точку $F/V = 0$, ми отримуємо апроксимоване значення температури плавлення, яке відрізняється від виміряного значення для об'ємного 1-октадецену.

Визначимо питомі кількості теплоти твердофазного переходу для 1-октадецену в різних пористих матрицях силікагелю. Експериментально ми отримуємо значення питомої кількості теплоти для 1-октадецену в різних пористих матрицях силікагелю, в які входять питомі кількості теплот фазового переходу від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази та плавлення. Для розділення вкладів від першого та другого переходів будемо вважати, що їх процентні вклади такі ж, як і для об'ємного 1-октадецену (I – 15 %, II – 85 %). Необхідно також врахувати масу 1-октадецену в пористій матриці (табл. 2.2). В результаті розрахунків, можна побудувати залежність кількості теплоти твердофазного переходу, віднесеної до одиниці об'єму 1-октадецену від F/V (рис. 3.47).

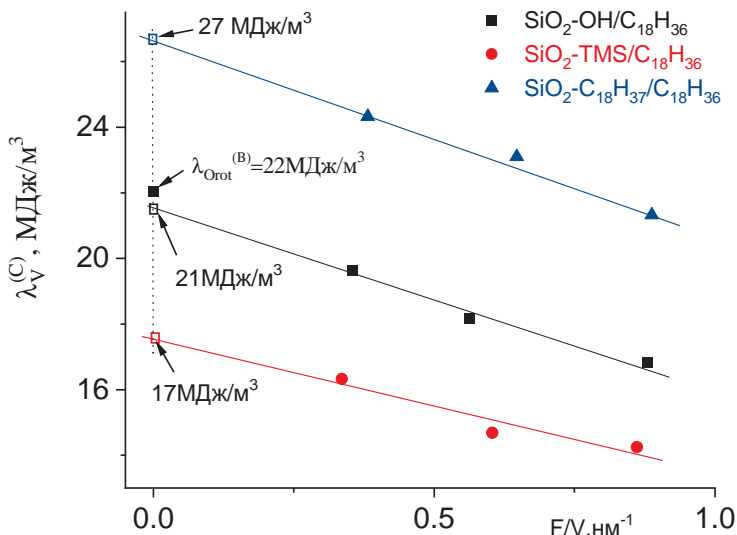


Рисунок 3.47 – Залежність кількості теплоти твердофазного переходу від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази 1-октадецену $\lambda_V^{(C)}$ від F/V

З рис. 3.47 видно, що точки значень кількості теплот для композитів SiO₂-TMS/C₁₈H₃₆ лежать нижче за точки для композитів SiO₂-OH/C₁₈H₃₆, а точки значень кількості теплот плавлення для композитів SiO₂-C₁₈H₃₇/C₁₈H₃₆ лежать вище за точки для композитів SiO₂-TMS/C₁₈H₃₆. Тобто, коли ми модифікуємо поверхню, змінюючи її від полярної (-OH групи) до неполярної (-TMS), то кількості теплоти твердофазного переходу для неполярних аліфатичних молекул 1-октадецену знижується (рис. 3.47), а коли ми модифікуємо поверхню замінюючи її з полярної (-OH групи) на неполярну (-C₁₈H₃₇), то кількість теплота твердофазного переходу для неполярних аліфатичних молекул 1-октадецену зростає (рис. 3.47). Тобто, поведінка залежності кількості теплоти твердофазного переходу від розміру та хімічної будови стінок якісно повторює поведінку залежності кількості теплоти плавлення. Апроксимуємо залежності кількості теплоти

плавлення нанокристалів для $\text{SiO}_2\text{-R/C}_{18}\text{H}_{36}$ ($\lambda_V^{(C)}$) від співвідношення F/V прямою лінією. Так для композитів $\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{18}\text{H}_{36}$, з полярною поверхнею, дана апроксимована залежність (при $F/V = 0$) дає значення $\lambda_{V_0}^{(C)} = 21$ МДж/м³. З урахуванням похибки, це практично співпадає з кількістю теплоти плавлення об'ємного 1-октадецену $\lambda^{(B)} = 22$ МДж/м³. Для композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS/C}_{18}\text{H}_{36}$ лінійна апроксимація залежності кількості теплоти плавлення $\lambda_V^{(C)}$ від F/V (при $F/V = 0$) дає відхилення вниз від значення теплоти плавлення $\lambda^{(B)}$ об'ємного 1-октадецену на $\Delta\lambda = -5$ МДж/м³. Для композитів $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ лінійна апроксимація дає відхилення вгору від кількості теплоти плавлення $\lambda^{(B)}$ об'ємного 1-октадецену на $\Delta\lambda = 5$ МДж/м³.

Таким чином, температури і теплоти, як твердофазного переходу так і плавлення нанокристалів 1-октадецену від розмірів пор можна описати лінійними залежностями. Аналітичний вигляд залежності температури плавлення від розміру кристалу з термодинамічної моделі плавлення класичній теорії фазових перетворень (п. 1.1) ми не можемо використати бо вона не враховує змін в нанокристалах, які виникають при зростанні взаємодії із стінкою. Тобто, потрібно використати модель (п. 1.2), яка буде враховувати особливості відкрито-пористих систем з різною хімічною будовою стінок і дасть можливість отримати аналітичні вирази для опису залежностей температури та теплоти фазового переходу від розміру кристалів.

3.8 Енергетичні параметри поверхневого шару нанокристалів

При апроксимації залежності $T_V^{(C)}(F/V)$ (рис. 3.42) за рівнянням (1.50), отримуємо значення

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

та $(\alpha_1 - \alpha_2) \frac{T^{(B)}}{\lambda^{(B)}} \frac{\nu_1^{(C)}}{\nu_1^{(B)}}$ для композитів $\text{SiO}_2\text{-R/C}_{18}\text{H}_{36}$, які

представлені у табл. 3.6.

Знайдемо значення різниці тисків між кристалом в порі та кристалом в об'ємі $(p_V^{(C)} - p^{(B)})$. Густина кристалічного 1-октадецена при $T = 17,61$ °C складає $\rho_1^{(B)} = 912,6$ кг/м³, а рідкого при $T = 17,65$ °C складає $\rho_2^{(B)} = 790,4$ кг/м³ [103]. Тоді величина відношення $\frac{(\nu_2^{(B)} - \nu_1^{(B)})}{\nu_1^{(B)}} = \frac{\rho_1^{(B)} - \rho_2^{(B)}}{\rho_2^{(B)}} \approx 0,155$. Кількість теплоти

плавлення, віднесена до одиниці об'єму, для об'ємного 1-октадецену рівна $\lambda^{(C)} = 125$ МДж/м³. Тоді можна розрахувати різницю тисків між кристалом в порі та кристалом в об'ємі $(p_V^{(C)} - p^{(B)})$. Результати розрахунку занесені в табл. 3.6. З результатів розрахунку $(p_V^{(C)} - p^{(B)})$ для композитів $\text{SiO}_2\text{-R/C}_{18}\text{H}_{36}$ видно, що поверневі -ОН групи створюють незначні додаткові напруження, а модифікація поверхні неполярними групами сприяє виникненню в нанокристалах 1-октадецену додаткових напружень, які для поверхневих -TMS та -C₁₈H₃₇ груп мають різний знак.

Для апроксимації залежності $\lambda_V^{(C)} (F/V)$ (рис. 3.43) за допомогою рівняння (1.51) оцінимо вклад перших трьох доданків.

Перший доданок має порядок $\lambda^{(B)} \frac{T_V^{(C)}}{T^{(B)}} \frac{\nu_1^{(B)}}{\nu_1^{(C)}} \sim 10^8$ Дж/м³

($\lambda^{(B)} = 125$ МДж/м³). Оцінимо другий доданок

$$\frac{T_V^{(C)} (c_{p2}^{(B)} - c_{p1}^{(B)})}{\nu_1^{(C)} T^{(B)}} (T_V^{(C)} - T^{(B)}).$$

Різниця теплоємностей для 1-октадецену в рідкому та твердому стані дорівнює 200 Дж/моль·К [104] в перерахунку на одну

молекулу $c_{p2}^{(B)} - c_{p1}^{(B)} = \frac{200}{6 \cdot 10^{23}}$ Дж/К. Об'єм однієї частинки

$v_1^{(C)} \sim 10^{-26}$ м³. Тоді другий доданок має порядок $\frac{T_V^{(C)}(c_{p2}^{(B)} - c_{p1}^{(B)})}{v_1^{(C)}T^{(B)}}(T_V^{(C)} - T^{(B)}) \sim 10^5$ Дж/м³. Оцінімо третій доданок

$\frac{T_V^{(C)}}{v_1^{(C)}}(\beta_2^{(B)}v_2^{(B)} - \beta_1^{(B)}v_1^{(B)})(p_V^{(C)} - p^{(B)})$. Коефіцієнт теплового роз-

ширення для парафінів $\beta_i^{(B)} \sim 10^{-3}$ К⁻¹[105], $\frac{(v_2^{(B)} - v_1^{(B)})}{v_1^{(C)}} \sim 10^{-1}$,

різниця тисків $(p_V^{(C)} - p^{(B)}) \sim 10^7$ Па взяті з табл. 3.6. Тоді третій доданок має порядок

$$\frac{T_V^{(C)}}{v_1^{(C)}}(\beta_2^{(B)}v_2^{(B)} - \beta_1^{(B)}v_1^{(B)})(p_V^{(C)} - p^{(B)}) \sim 10^3 \text{ Дж/м}^3.$$

Враховуючи, що відношення другого доданка до першого складає 10^{-3} , а третього до першого 10^{-5} , тому нехтуємо другим і третім доданком.

Після апроксимації отримуємо значення виразів $\lambda^{(B*)} = \lambda^{(B)} \frac{T_V^{(C)}}{T^{(B)}} \frac{v_1^{(B)}}{v_1^{(C)}}$ та $(q_1 - q_2)T_V^{(C)}$ (табл. 3.6). З першого вира-

зу ми отримуємо відношення $\frac{v_1^{(B)}}{v_1^{(C)}}$ для силікагелів з різною поверхнею, значення яких представлені в табл. 3.6. З даного відношення можна отримати і густину кристалу в порі силікагелю

з різною поверхнею $\rho_1^{(C)} = \rho_1^{(B)} \frac{v_1^{(B)}}{v_1^{(C)}}$. Видно, що для композитів

SiO₂-OH/C₁₈H₃₆ з полярною поверхнею відношення $\frac{v_1^{(B)}}{v_1^{(C)}}$

практично рівне одиниці і відповідно густина нанокристалів буде рівна густині кристалів об'ємного 1-октадецену. Для ком-

позитів $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ отримуємо відношення $\frac{\nu_1^{(B)}}{\nu_1^{(C)}}$ значення якого менше за одиницю. Тобто в композитах $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ утворюються нанокристали з густиною меншою за густину кристалів об'ємного 1-октадецену. А в композитах $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ навпаки, утворюються нанокристали з густиною більшою за густину кристалів об'ємного 1-октадецену.

Із значення виразу $(q_1 - q_2)T_V^{(C)}$ отримуємо різницю питомих поверхневих ентропій $(q_1 - q_2)$ (табл. 3.6) на границях «рідина-матриця» та «кристал-матриця» для композитів $\text{SiO}_2\text{-R}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$. Видно, що різниця питомих поверхневих ентропій для $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ при плавленні дещо менша ніж для композитів $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, а для композитів $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, в порівнянні з композитами $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, вона зростає.

Таблиця 3.6 – Значення термодинамічних параметрів в області плавлення для кристалів 1-октадецену в порах силікагелів з різною поверхнею

	$T^{(B*)}$, К	$\lambda^{(B*)}$, МДж/м ³	$p_V^{(C)} - p^{(B)}$, МПа	$\frac{\nu_1^{(B)}}{\nu_2^{(C)}}$	$\rho^{(C)}$, кг/м ³	$\alpha_1 - \alpha_2$, мН/м	$q_1 - q_2$, мН/мК
bulk $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	293,0	125	-	-	921,6	-	-
$\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	291,3	121	-4,68	0,97	894	5,3	0,10
$\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	288,6	100	-12,11	0,81	747	3,9	0,08
$\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	300,0	163	19,27	1,27	1170	11,1	0,17

Знайдемо різницю коефіцієнтів поверхневих натягів $(\alpha_1 - \alpha_2)$ на межах «розплав-матриця» та «кристал-матриця» з виразу

$(\alpha_1 - \alpha_2) \frac{T^{(B)}}{\lambda^{(B)}} \frac{\nu_1^{(C)}}{\nu_1^{(B)}}$, який був отриманий при апроксимації за-

лежності $T_V^{(C)}(F/V)$ рівнянням (1.50). Їх значення для силікагелів з різною поверхнею подані в табл. 3.6. Видно, що різниця поверхневих натягів для $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ при плавленні дещо менша, ніж для композитів $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, а для композитів $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ в порівнянні з композитами $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ вона значно зростає.

Аналогічно, можна розрахувати термодинамічні параметри в області твердофазного переходу для кристалів 1-октадецену в порах силікагелів з різною поверхнею (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 – Значення термодинамічних параметрів в області твердофазного переходу для кристалів 1-октадецену в порах силікагелів з різною поверхнею

	$T^{(B*)}$, К	$\lambda^{(B*)}$, МДж/м ³	$p_V^{(C)} - p^{(B)}$, МПа	$\frac{v_1^{(B)}}{v_2^{(C)}}$	$\rho^{(C)}$, кг/м ³	$\alpha_1 - \alpha_2$, мН/м	$q_1 - q_2$, мН/мК
bulk $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	267	22	-	-	1000	-	-
$\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	265,7	21	-1,21	0,96	960	1,9	0,19
$\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	260,4	17	-6,33	0,79	790	1,2	0,15
$\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	271,7	27	4,52	1,23	1200	2,7	0,22

Аналізуючи табл. 3.7 можна зробити аналогічні висновки про зміну термодинамічних параметрів при твердофазному переході, що зроблено для плавлення.

Розрахуємо термодинамічні параметри в області плавлення для кристалів ундеценової кислоти в порах силікагелів з різною поверхнею

З апроксимації залежності $T_V^{(C)}(F/V)$ (рис. 3.46) формулою (1.50) отримуємо значення

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

та $(\alpha_1 - \alpha_2) \frac{T^{(B)} v_1^{(C)}}{\lambda^{(B)} v_1^{(B)}}$ для композитів $\text{SiO}_2\text{-R/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ які представлені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Значення термодинамічних параметрів для нанокристалів ундеценової кислоти в порах силікагелів з різною поверхнею

	$T^{(B*)}$, К	$\lambda^{(B*)}$, МДж/м ³	$p_V^{(C)} - p^{(B)}$, МПа	$\frac{v_1^{(B)}}{v_2^{(C)}}$	$\rho^{(C)}$, кг/м ³	$\alpha_1 - \alpha_2$, мН/м	$q_1 - q_2$, мН/мК
bulk $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	297,1	140	-	-	1002,4	-	-
$\text{SiO}_2\text{-OH/}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	273,8	43	-104	0,34	341	1,3	0,13
$\text{SiO}_2\text{-TMS/}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	293,1	131	-18	0,95	952	13,8	0,48
$\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37/}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	300,3	225	14	1,59	1594	25,6	0,77

Знайдемо значення різниці тисків між кристалом в порі та кристалом в об'ємі $(p_V^{(C)} - p^{(B)})$. Густина кристалічної об'ємної ундеценової кислоти при $T = 24$ °С складає $\rho_1^{(B)} = 1002,4$ кг/м³, а рідкої при $T = 25$ °С складає $\rho_2^{(B)} = 907,3$ кг/м³ [103]. Тоді величина відношення $\frac{(v_2^{(B)} - v_1^{(B)})}{v_1^{(B)}} = \frac{\rho_1^{(B)} - \rho_2^{(B)}}{\rho_2^{(B)}} \approx 0,105$. Теплота

плавлення, віднесена до одиниці об'єму для об'ємної ундеценової кислоти $\lambda^{(B)} = 140$ МДж/м³ і температура плавлення $T^{(B)} = 297,1$ К. Тоді можна розрахувати різницю тисків між кристалом в порі та кристалом в об'ємі $(p_V^{(C)} - p^{(B)})$. Результати розрахунку занесені в табл. 3.8. З результатів розрахунку $(p_V^{(C)} - p^{(B)})$ для композитів $\text{SiO}_2\text{-R/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ видно, що поверхневі -ОН групи створюють суттєві додаткові напруження, а

модифікація поверхні неполярними групами –TMS майже не призводить до виникнення в нанокристалах ундеценової кислоти додаткових напружень, які для поверхневих –TMS та –C₁₈H₃₇ груп мають різний знак. При модифікації поверхні неполярними ланцюгами –C₁₈H₃₇, які вбудовуються в нанокристали ундеценової кислоти, в них виникають додаткові напруження, але іншого знаку, ніж в матрицях з поверхневими –ОН групами.

Для обґрунтування можливості апроксимації залежності $\lambda_V^{(C)} (F/V)$ рис. 3.46 за допомогою формули (1.51) оцінимо вклад перших трьох доданків. Перший доданок має порядок

$$\lambda^{(B)} \frac{T_V^{(C)} \nu_1^{(B)}}{T^{(B)} \nu_1^{(C)}} \sim 10^8 \text{ Дж/м}^3 \quad (\lambda^{(B)} = 140 \text{ МДж/м}^3). \text{ Оцінимо другий}$$

$$\text{доданок} \quad \frac{T_V^{(C)} (C_{p2}^{(B)} - C_{p1}^{(B)})}{\nu_1^{(C)} T^{(B)}} (T_V^{(C)} - T^{(B)}). \text{ Різниця теплоємностей}$$

для ундеценової кислоти в рідкому та твердому стані дорівнює 124 Дж/моль К [92] в перерахунку на одну молекулу

$$C_{p2}^{(B)} - C_{p1}^{(B)} = \frac{124}{6 \cdot 10^{23}} \text{ Дж/К}. \text{ Об'єм однієї частинки} \nu_1^{(C)} \sim 10^{-26} \text{ м}^3.$$

Тоді другий доданок має порядок

$$\frac{T_V^{(C)} (C_{p2}^{(B)} - C_{p1}^{(B)})}{\nu_1^{(C)} T^{(B)}} (T_V^{(C)} - T^{(B)}) \sim 10^5 \text{ Дж/м}^3.$$

$$\text{Оцінимо третій доданок} \quad \frac{T_V^{(C)}}{\nu_1^{(C)}} (\beta_2^{(B)} \nu_2^{(B)} - \beta_1^{(B)} \nu_1^{(B)}) (p_V^{(C)} - p^{(B)}).$$

Коефіцієнт теплового розширення для карбонових кислот

$$\beta_i^{(B)} \sim 10^{-3} \text{ К}^{-1} \text{ [104]}, \quad \frac{(\nu_2^{(B)} - \nu_1^{(B)})}{\nu_1^{(C)}} \sim 10^{-1}, \text{ різниця тисків}$$

$(p_V^{(C)} - p^{(B)}) \sim 10^7 \text{ Па}$ з табл. 3.8. Тоді третій доданок має порядок

$$\frac{T_V^{(C)}}{\nu_1^{(C)}} (\beta_2^{(B)} \nu_2^{(B)} - \beta_1^{(B)} \nu_1^{(B)}) (p_V^{(C)} - p^{(B)}) \sim 10^3 \text{ Дж/м}^3. \text{ Враховуючи, що}$$

відношення другого доданка до першого складає 10^{-3} , а третього до першого 10^{-5} , можна нехтувати другим і третім доданком.

Після апроксимації отримуємо значення виразів $\lambda^{(B*)} = \lambda^{(B)} \frac{T_V^{(C)}}{T^{(B)}} \frac{\nu_1^{(B)}}{\nu_1^{(C)}}$ та $(q_1 - q_2)T_V^{(C)}$ (табл. 3.8). З першого виразу

ми отримуємо відношення $\frac{\nu_1^{(B)}}{\nu_1^{(C)}}$ для силікагелів з різною поверхнею, значення яких представлені в табл. 3.8. З даного відношення можна отримати густину кристалу в порі силікагелів з

різною поверхнею $\rho_1^{(C)} = \rho_1^{(B)} \frac{\nu_1^{(B)}}{\nu_1^{(C)}}$. Видно, що для композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ з неполярною поверхнею, відношення $\frac{\nu_1^{(B)}}{\nu_1^{(C)}}$

ненабагато менше одиниці і відповідно густина нанокристалів ундеценової кислоти буде ненабагато меншою густині кристалів об'ємної ундеценової кислоти. Для композитів $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$

отримуємо відношення $\frac{\nu_1^{(B)}}{\nu_1^{(C)}}$ значення якого значно менше за

одиницю. Тобто в композитах $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ утворюються нанокристали з густиною значно меншою за густину кристалів об'ємної ундеценової кислоти. А в композитах $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ навпаки, утворюються нанокристали з густиною більшою за густину кристалів об'ємної ундеценової кислоти.

З значення виразу $(q_1 - q_2)T_V^{(C)}$ (формула 1.51) отримуємо різницю питомих поверхневих ентропій $(q_1 - q_2)$ (табл. 3.8) на границях «нанокристал-матриця» та «рідина-матриця» для композитів $\text{SiO}_2\text{-R}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Видно, що різниця питомих поверхневих ентропій для $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ при плавленні менша, ніж для композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, а для композитів $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ в порівнянні з композитами $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ вона зростає.

Знайдемо різницю коефіцієнтів поверхневих натягів ($\alpha_1 - \alpha_2$) на границях «нанокристал-матриця» та «розплав-матриця» з виразу $(\alpha_1 - \alpha_2) \frac{T^{(B)} v_1^{(C)}}{\lambda^{(B)} v_1^{(B)}}$, який був отриманий при апроксимації

залежності $T_V^{(C)}(F/V)$ формулою (1.50). Його значення для силікагелів з різною поверхнею подані в табл. 3.8. Видно, що різниця поверхневих натягів для $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ при плавленні менша, ніж для композитів $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, а для композитів $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ в порівнянні з композитами $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ вона значно зростає.

3.9 Механізми теплового руху при фазових переходах аліфатичних молекулярних нанокристалів в матриці силікагелів

Проаналізуємо вплив розмірів та хімічної будови поверхні пор силікагелю на механізми теплового руху в нанокристалах 1-октадецену.

В нанокристалах 1-октадецену в не модифікованих матрицях силікагелю $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ (рис. 3.48а) спостерігається зниження температур фазових переходів і відповідно, топологічні солітони з'являються при нижчих температурах (рис. 3.20 та табл. 3.4).

При модифікації стінок силікагелів групами -TMS (рис. 3.48б) зменшується впорядкованість, тиск та знижуються енергетичні характеристики поверхневого шару (табл. 3.6 та 3.7). Зміна характеристик пов'язана з зростанням енергії взаємодії з модифікованою стінкою, та як наслідок, відбувається розтягнення кристалу. Як зазначалося вище (п. 2.5), топологічні солітони зароджуються в граничних шарах. Тоді зміна характеристик граничного шару дає можливість зароджуватись топологічним солітонам при нижчих температурах. А отже, фазові переходи в силікагелях з неполярними стінками $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$

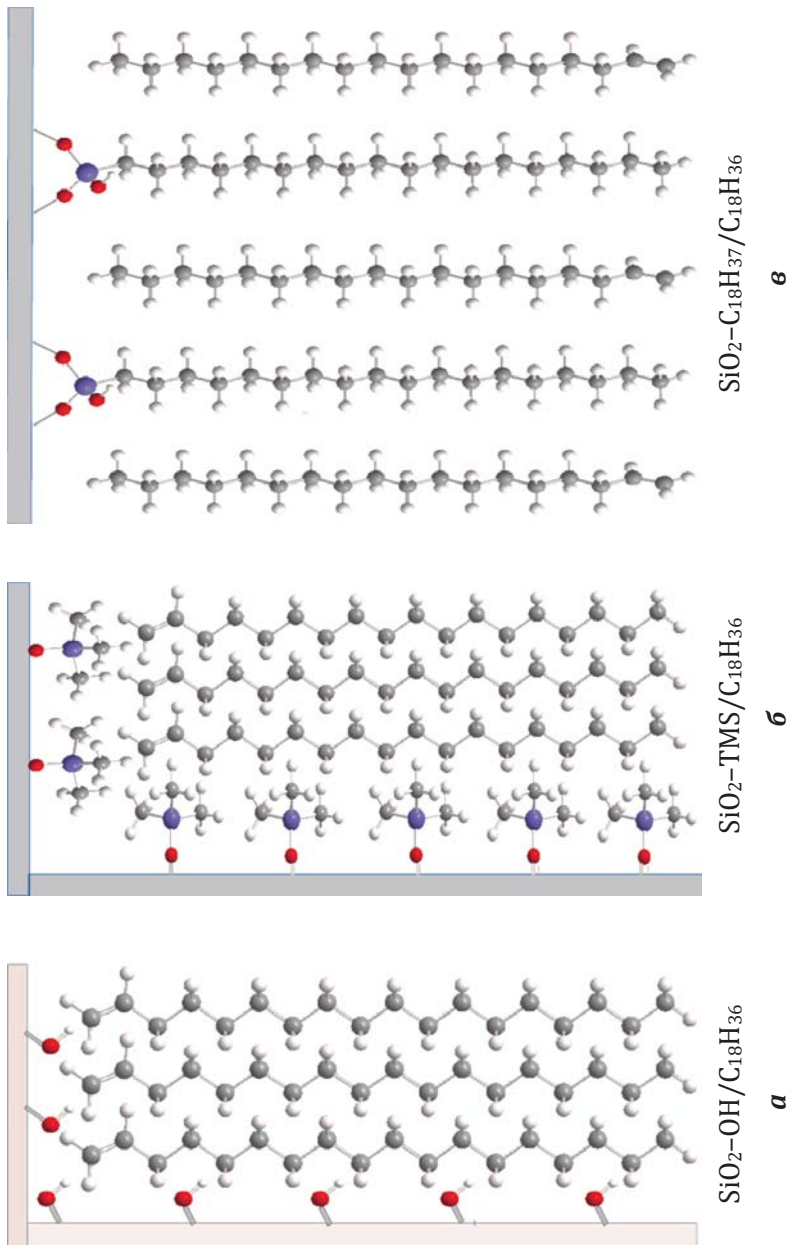


Рисунок 3.48 – Схематичне зображення кристалу 1-октадецену біля стінки пори силікагелю:
a – $\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{18}\text{H}_{36}$; *б* – $\text{SiO}_2\text{-TMS/C}_{18}\text{H}_{36}$; *в* – $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$

відбуваються при нижчих температурах, ніж в силікагелях з полярними $\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{18}\text{H}_{36}$.

При модифікації стінок групами $\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ (рис. 3.48в) збільшується впорядкованість, тиск та зростають енергетичні характеристики поверхневого шару (табл. 3.6 та 3.7). Це пов'язано з тим, що пришиті групи $\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ вбудовуються в нанокристал та він стає зшитим з матрицею силікагелю. Така складна будова призводить до зростання енергетичних характеристик граничного шару і зародження топологічних солітонів відбувається при вищому значенні температури. А отже, фазові переходи в силікагелях з неполярними стінками $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, які здатні утворювати анкерні зв'язки, відбуваються при більш високих значеннях температури, ніж в силікагелях з полярними $\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{18}\text{H}_{36}$.

Проаналізуємо вплив розмірів та хімічної будови поверхні пор силікагелю на будову нанокристалів ундеценової кислоти та їх теплофізичні характеристики (температуру та теплоту плавлення) порівнюючи з впливом таких же матриць на будову та властивості нанокристалів 1-октадецену.

Кристали ундеценової кислоти є полярними на відміну від кристалів 1-октадецену, які є не полярні [32]. При заповненні пор силікагелю, на поверхні яких неполярні групи -TMS , полярною ундеценовою кислотою ($\text{SiO}_2\text{-TMS/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$), між поверхнею і ундеценовою кислотою виникає *слабка* взаємодія (рис. 3.49а). В такій системі при охолодженні утворюються нанокристали ундеценової кислоти, в яких тиск всередині нанокристалу нижчий ніж в об'ємних нанокристалах ундеценової кислоти і відповідно густина цих нанокристалів трохи менша, ніж для об'ємних кристалів (табл. 3.8, $\text{SiO}_2\text{-TMS/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$). Така ж зміна тиску та густини спостерігається для неполярних нанокристалів 1-октадецену, але в оточенні полярних стінок (на поверхні -OH групи (рис. 3.49б) силікагелю (табл. 3.6, $\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{18}\text{H}_{36}$).

При заповненні пор силікагелю, на поверхні яких полярні групи -OH , полярною ундеценовою кислотою ($\text{SiO}_2\text{-OH/C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$),

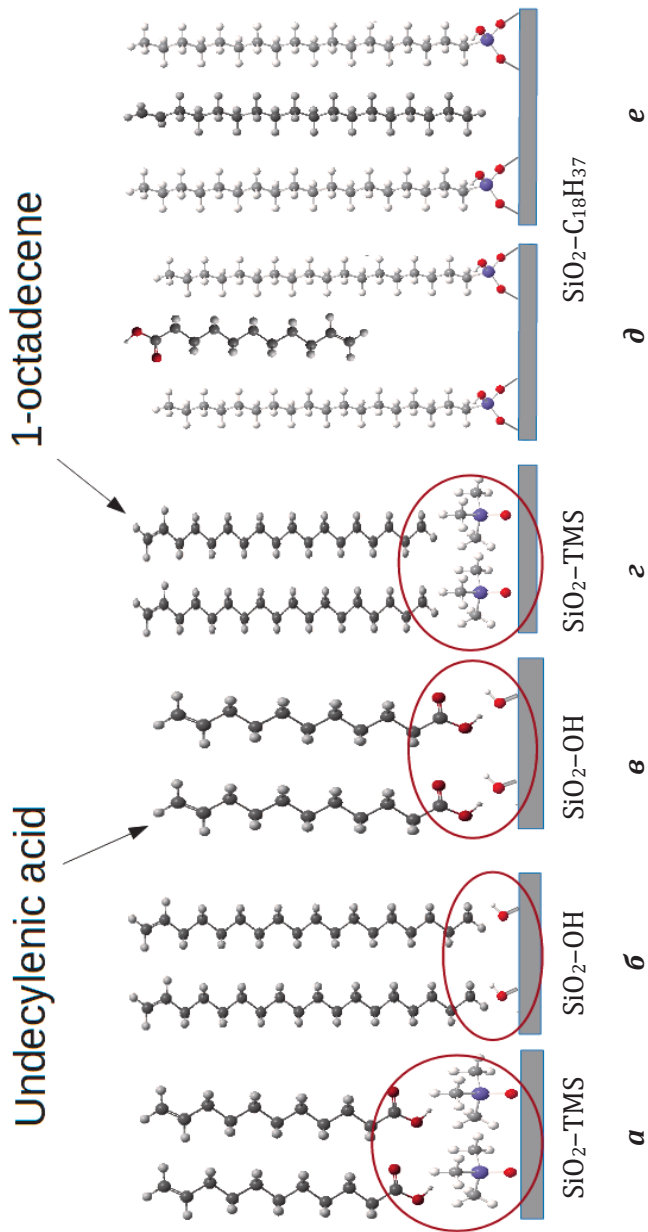


Рисунок 3.49 – Системи силікагель-ундеценова кислота:
 $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (а), $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (б), $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (д);
 системи силікагель – 1-октадецен:
 $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ (в), $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ (г), $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ (е)

між поверхнею і ундеценовою кислотою виникає сильна взаємодія (рис. 3.49в), тобто вона є сильнішою ніж між полярним нанокристалом та неполярною стінкою. В такій системі при охолодженні утворюються нанокристали ундеценової кислоти, в яких тиск всередині нанокристалу набагато нижчий, ніж в об'ємних нанокристалах ундеценової кислоти і відповідно густина цих нанокристалів набагато менша, ніж для об'ємних кристалів (табл. 3.8, $\text{SiO-OH}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$). Аномально мале значення густини (341 кг/м^3 , табл. 3.8) можна пояснити виникненням дефектів в нанокристалах або навіть появою порожнин (вакансій) в середині нанокристалів в результаті сильної взаємодії нанокристал-матриця. Тобто, ми отримуємо ефективне значення густини. Сильна взаємодія нанокристал-матриця призводить до зростання різниці коефіцієнтів поверхневих натягів на межі «нанокристал-матриця» та «розплав-матриця» при плавленні нанокристалу $\alpha_1 - \alpha_2$ та різниці поверхневих ентропій, які приходиться на одиницю площі на границі «нанокристал-матриця» та «розплав-матриця» при плавленні нанокристалу $q_1 - q_2$ (табл. 3.8, $\text{SiO-OH}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$). Така ж зміна тиску, густини, $\alpha_1 - \alpha_2$ та $q_1 - q_2$ спостерігається для неполярних нанокристалів 1-октадецену, але в оточенні неполярних стінок (на поверхні -TMS групи рис. 3.49г) силікагелю (табл. 3.6, $\text{SiO}_2\text{-TMS}/\text{C}_{18}\text{H}_{36}$).

При заповненні пор силікагелю, на поверхні яких неполярні ланцюги $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, полярною ундеценовою кислотою ($\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$), хімічно зв'язані з поверхнею силікагелю ланцюги $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ вбудовуються в нанокристали ундеценової кислоти (рис. 3.49д), тобто нанокристали «пришиваються» до поверхні. В такій системі при охолодженні утворюються нанокристали ундеценової кислоти, в яких тиск всередині нанокристалу більший, ніж в об'ємному нанокристалі ундеценової кислоти і відповідно густина цих нанокристалів більша, ніж для об'ємних кристалів (табл. 3.8, $\text{SiO-C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$). Зшивання нанокристалу з поверхнею призводить до набагато більшого зростання

різниці коефіцієнтів поверхневих натягів на межі «нанокристал-матриця» та «розплав-матриця» $\alpha_1 - \alpha_2$ та різниці поверхневих ентропій, які приходиться на одиницю площі на границі «нанокристал-матриця» та «розплав-матриця» $q_1 - q_2$ (табл. 3.8, SiO–C₁₈H₃₇/C₁₁H₂₀O₂), ніж для систем нанокристал-поверхня з сильною взаємодією (SiO–OH/C₁₁H₂₀O₂). Така ж зміна тиску, густини, $\alpha_1 - \alpha_2$ та $q_1 - q_2$ спостерігається для неполярних нанокристалів 1-октадецену в оточенні стінок силікагелю на поверхні яких хімічно зв'язані ланцюги –C₁₈H₃₇ (табл. 3.7, SiO₂–TMS/C₁₈H₃₆) (рис. 3.49e). Хімічно зв'язані ланцюги –C₁₈H₃₇ з силікагелем також вбудовуються в нанокристали 1-октадецену.

Висновки до розділу 3

Структура і властивості нанокристалів, утворених ланцюговими аліфатичними молекулами в порах силікагелів, обумовлені не тільки розміром пор, а і хімічною будовою їх поверхні. При слабкій взаємодії нанокристал-матриця утворюються нанокристали густини яких та внутрішній тиск в них мало відрізняються від цих же величин для об'ємного кристалу. При зростанні взаємодії нанокристал-матриця величини тиску та густини нанокристалу значно зменшуються. Можна зробити висновок, що зростання величини взаємодії нанокристал-матриця призводить до зростання відмінностей фізичних властивостей між нанокристалом та об'ємним кристалом. Тобто зменшуються: температура плавлення аліфатичних нанокристалів, величини тиску та густини аліфатичних нанокристалів, різниці коефіцієнтів поверхневих натягів на межі «нанокристал-матриця» та «розплав-матриця» та різниці поверхневих ентропій, які приходиться на одиницю площі на границі «нанокристал-матриця» та «розплав-матриця».

При кристалізації нанокристалів, утворених ланцюговими аліфатичними молекулами в оточенні пор силікагелів, до яких хімічно прив'язані аліфатичні ланцюги, останні вбудовуються в

аліфатичні нанокристали не залежно від їх полярності. Як наслідок, фізичні властивості нанокристалів відрізняються від таких же об'ємних кристалів з ланцюгових молекул. При цьому зростають: температура плавлення аліфатичних нанокристалів, величини тиску та густини аліфатичних нанокристалів, різниці коефіцієнтів поверхневих натягів на межі «нанокристал-матриця» та «розплав-матриця» та різниці поверхневих ентропій, які приходиться на одиницю площі на границі «нанокристал-матриця» та «розплав-матриця».

ВИСНОВКИ

Методами термогравіметрії, калориметрії, рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-спектроскопії показано, що обмеження трансляційної рухливості лінійних молекул 1-октадецену, яке виникає в наслідок поверхневого оточення молекулярного кристалу жорсткою матрицею, призводить до особливостей будови кристалів та особливостей поведінки фазових переходів, а саме:

В порах силікагелю та пористого кремнію утворюються кристали 1-октадецену з такою ж підкоміркою, як і в об'ємному 1-октадецені, але в силікагелях нанокристали 1-октадецену не мають великого періоду в наслідок різких зламів на стінках пор, що приводить до розупорядкування кристалітів вздовж великої осі молекул.

В нанокристалах 1-октадецену в пористих матрицях фазові переходи спостерігаються при більш низьких температурах, ніж в об'ємному 1-октадецені. Ці фазові переходи супроводжуються зародженням та розповсюдженням топологічних солітонів спочатку в граничному шарі нанокристалу, а потім і у всьому об'ємі пори.

Температура та теплота плавлення досліджених нанокристалів з ланцюгових молекул, що знаходяться в порах твердої матриці, є лінійними спадаючими функціями відношення питомої поверхневої площі нанокристалів до їх питомого об'єму. На термодинамічній границі, коли це відношення прямує до нуля, згадані температури та теплоти плавлення можуть відрізнятись від тих же величин для об'ємного кристала. Цей факт спричинений структурними напруженнями, що виникають при кристалізації нанокристалів в порах.

Модель Томсона, яка звичайно використовується для аналізу плавлення нанокристалів в нерівноважних умовах, не описує

особливості, які спостерігаються в нашому експерименті. Нами запропонована термодинамічна модель, яка ґрунтується на уявленнях про температуру плавлення, як про температуру рівноваги між кристалічною та рідкою фазами. Перевага цієї моделі полягає в тому, що за її допомогою можна визначити густину нанокристала, величину структурних напружень в ньому, а також енергетичні характеристики – різницю поверхневих натягів та поверхневих ентропій.

При модифікації поверхні пор силікагелів неполярними групами триметилсилану зменшується тиск і знижуються впорядкованість та енергетичні характеристики поверхневого шару; це дає можливість зародження топологічних солітонів при нижчих температурах. Тому фазові переходи 1-октадецену в силікагелях з неполярними стінками відбуваються при нижчих температурах, ніж в силікагелях з полярними.

При модифікації поверхні пор силікагелів неполярними групами $-C_{18}H_{37}$, які здатні утворювати анкерні зв'язки з кристалом, збільшується впорядкованість, тиск та збільшуються енергетичні характеристики поверхневого шару нанокристалів, завдяки тому, що поверхневі групи $-C_{18}H_{37}$ вбудовуються в цей шар та він стає зшитим з поверхнею силікагелю. Це приводить до зародження топологічних солітонів при більш високій температурі. Відповідно фазові переходи 1-октадецену в силікагелях з неполярними стінками, які здатні утворювати анкерні зв'язки, відбуваються при вищих температурах, ніж в силікагелях з полярними.

ЛІТЕРАТУРА

1. D. Feng, Y. Feng, P. Li, Y. Zang, C. Wang, X. Zhang. Modified mesoporous silica filled with PEG as a shape-stabilized phase change materials for improved thermal energy storage performance. *Micro-porous Mesoporous Mater.* 292 (2020) 109756.
2. R.-A. Mitran, S. Ionică, D. Lincu, D. Berger, C. Matei. A Review of Composite Phase Change Materials Based on Porous Silica Nanomaterials for Latent Heat Storage Applications. *Molecules.* 26 (2021) 241.
3. S. Rashidi, M. H. Kashefi, K. C. Kim, O. Samimi-Abianeh. Potentials of porous materials for energy management in heat exchangers – A comprehensive review. *Appl. Energy.* 243 (2019) 206–232.
4. H. M. Ali, M. M. Janjua, U. Sajjad, W.-M. Yan, others. A critical review on heat transfer augmentation of phase change materials embedded with porous materials / foams, *Int. J. Heat Mass Transf.* 135 (2019) 649–673.
5. B. Malfait, N. T. Correia, C. Ciotonea, J. Dhainaut, J.-P. Dacquin, S. Royer, N. Tabary, Y. Guinet, 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 (2020) 154506.
6. A. Talik, M. Tarnacka, A. Minecka, B. Hachuła, J. Grelska, K. Jurkiewicz, K. Kaminski, M. Paluch, E. Kaminska. Anormal thermal history effect on the structural dynamics of probucol infiltrated into porous alumina. *J. Phys. Chem. C.* 125 (2021) 3901–3912.
7. A. Bitar, N. M. Ahmad, H. Fessi, A. Elaissari. Silica-based nanoparticles for biomedical applications. *Drug Discov. Today.* 17 (2012) 1147–1154.
8. R. Zhang, M. Hua, H. Liu, J. Li. How to design nanoporous silica nanoparticles in regulating drug delivery: Surface modification and porous control. *Mater. Sci. Eng. B.* 263 (2021) 114835.
9. N. H. Maniya, S. R. Patel, Z. V. P. Murthy. Controlled delivery of acyclovir from porous silicon micro-and nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 330 (2015) 358–365.

10. M. F. Fakoya, S. N. Shah. Emergence of nanotechnology in the oil and gas industry: Emphasis on the application of silica nanoparticles. *Petroleum*. 3 (2017) 391–405.

11. Q. S. Mei, K. Lu. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals. *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 1175–1262.

12. C. L. Jackson, G. B. McKenna. The melting behavior of organic materials confined in porous solids. *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 9002–9011.

13. C. Matei, L. Buhălcăeanu, D. Berger, R.-A. Mitran. Functionalized mesoporous silica as matrix for shape-stabilized phase change materials. *Int. J. Heat Mass Transf.* 144 (2019) 118699.

14. H. R. N. B. Enniful, D. Schneider, D. Enke, R. Valiullin. Impact of Geometrical Disorder on Phase Equilibria of Fluids and Solids Confined in Mesoporous Materials. *Langmuir*. 37 (2021) 3521–3537.

15. M. Kanakubo, Y. Hiejima, K. Minami, T. Aizawa, H. Nanjo. Melting point depression of ionic liquids confined in nanospaces, *Chem. Commun.* (2006) 1828–1830.

16. D. Zhang, X. Wang, Y. Dong, N. Lu, X. Lan. Nanosized n-tetracosane as heat storage media: adjustable phase transition temperature and thermal property, *Heat Mass Transf.* (2021) 1–11.

17. A. Borowik, Y. Prylutskyy, Ł. Kawelski, O. Kyzyma, L. Bulavin, O. Ivankov, V. Cherepanov, D. Wyrzykowski, R. Kaźmierkiewicz, G. Goł- uński, others. Does C60 fullerene act as a transporter of small aromatic molecules? *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 164 (2018) 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.01.026>.

18. M. R. Pallaka, D. K. Unruh, S. L. Simon. Melting behavior of n-alkanes in anodic aluminum oxide (AAO) nanopores using Flash differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta.* 663 (2018) 157–164.

19. R. Neffati, P. Judeinstein, J. Rault. Freezing, melting and dynamics of supercooled water confined in porous glass. *J. Phys. Condens. Matter*. 32 (2020) 465101.

20. L. P. Wang, J. Sui, M. Zhai, F. Tian, X. Z. Lan. Physical control of phase behavior of hexadecane in nanopores. *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 18697–18706.

21. A. L. Pirozerski, O. I. Smirnova, A. I. Nedbai, O. L. Pirozerskaya, N. A. Grunina, V. M. Mikushev. Peculiarities of melting and crystallization of n-decane in a porous glass. *Phys. Lett. A*. 383 (2019) 125872.

22. G. Dosseh, Y. Xia, C. Alba-Simionesco. Cyclohexane and benzene confined in MCM-41 and SBA-15: confinement effects on freezing and melting. *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 6445–6453.
23. S. Jähnert, F. V. Chávez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schönhoff, G. H. Findenegg. Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6039–6051.
24. J. Warnock, D. D. Awschalom, M. W. Shafer. Geometrical supercooling of liquids in porous glass. *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 1753.
25. J. J. Thomson. Applications of dynamics to physics and chemistry. Macmillan, 1888.
26. M. Volmer. Kinetics of Phase Formation (Kinetik der Phasenbildung), 1939.
27. J. Frenkel. Kinetics of phase transition, *Kinet. Theory Liq.* (1955).
28. J. Frenkel. Kinetic Theory of Liquids-Oxford Univ, Press-1946. (1946).
29. X. Wang, Y. Wei, D. Zhang, X. Lan, F. Han, X. Z. Lan. Phase behaviors of n-octacosane in nanopores: Role of pore size and morphology. *Thermochim. Acta.* 690 (2020) 178687.
30. K. Jiang, B. Xie, D. Fu, F. Luo, G. Liu, Y. Su, D. Wang. Solid-solid phase transition of n-alkanes in multiple nanoscale confinement. *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 1388–1392.
31. M. V. M. Lazarenko, A. N. Alekseev, S. O. A. Alekseev, Y. E. Grabovskii, K. I. Hnatiuk. Structure and thermal motion of 1-octadecene, confined in the pores of porous silicon. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2019).
32. 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, L. A. Bulavin. Nanocrystallite – liquid phase transition in porous matrices with chemically functionalized surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 24674–24683.
33. 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, 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 (2022) 110426.

34. J. Sun, S. L. Simon. The melting behavior of aluminum nanoparticles. *Thermochim. Acta.* 463 (2007) 32–40.
35. P. Huber. Soft matter in hard confinement: phase transition thermodynamics, structure, texture, diffusion and flow in nanoporous media. *J. Phys. Condens. Matter.* 27 (2015) 103102.
36. D. Wang, J. Sui, D. Qi, S. Deng, Y. Wei, X. Wang, X. Lan. Phase transition of docosane in nanopores. *J. Therm. Anal. Calorim.* 135 (2019) 2869–2877.
37. L. A. Bulavin, O. M. Alekseev, Y. F. Zabashta, M. M. Lazarenko. Phase equilibrium, thermodynamic limit, and melting temperature in nanocrystals. *Ukr. J. Phys.* (2018) 1036–1040.
38. Л. Д. Ландау, Л. П. Питаевский, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
39. L. A. Bulavin, O. M. Alekseev, Y. F. Zabashta, M. M. Lazarenko. Melting thermodynamics of nanocrystals. *Журнал фізичних досліджень.* (2018) 2601.
40. L. Canham, ed. *Properties of Porous Silicon*, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 1997.
41. A. I. Manilov, S. A. Alekseev, V. A. Skryshevsky, S. V. Litvinenko, G. V. Kuznetsov, V. Lysenko. Influence of palladium particles impregnation on hydrogen behavior in meso-porous silicon. *J. Alloys Compd.* 492 (2010) 466–472.
42. T. Serdiuk, V. Lysenko, S. Alekseev, V. A. Skryshevsky. Size tuning of luminescent silicon nanoparticles with meso-porous silicon membranes. *J. Colloid Interface Sci.* 364 (2011) 65–70.
43. S. A. Alekseev, V. Lysenko, V. N. Zaitsev, D. Barbier. Application of infrared interferometry for quantitative analysis of chemical groups grafted onto the internal surface of porous silicon nanostructures. *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 15217–15222.
44. M. P. Stewart, J. M. Buriak. New approaches toward the formation of silicon-carbon bonds on porous silicon. *Comments Inorg. Chem.* 23 (2002) 179–203.
45. V. Y. Timoshenko, L. A. Osminkina, A. I. Efimova, L. A. Golovan, P. K. Kashkarov, D. Kovalev, N. Künzner, E. Gross, J. Diener, F. Koch. Anisotropy of optical absorption in birefringent porous silicon. *Phys. Rev. B.* 67 (2003) 113405.

46. I. H. Campbell, P. M. Fauchet. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Commun.* 58 (1986) 739–741.

47. R. N. Barabash, S. A. Alekseev, V. N. Zaitsev, D. Barbier. Oxidation resistance of porous silicon and modification of porous silicon by vinylsilanes. *Ukr. Chem. J.* 72 (2006) 78–84.

48. Y. J. Chabal, K. Raghavachari. New ordered structure for the H-saturated Si (100) surface: the (3×1) phase. *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1055.

49. Y. J. Chabal, K. Raghavachari. Surface infrared study of Si (100)-(2×1) H, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 282.

50. J. C. Tully, Y. J. Chabal, K. Raghavachari, J. M. Bowman, R. R. Lucchese. Infrared linewidths and vibrational lifetimes at surfaces: H on Si (100). *Phys. Rev. B.* 31 (1985) 1184.

51. M. Nakamura, M.-B. Song, M. Ito. Etching processing of Si (111) and Si (100) surfaces in an ammonium fluoride solution investigated by in situ ATR-IR. *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 681–686.

52. V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, S. B. Christman. Infrared spectroscopy of Si (111) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology. *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 998–1000.

53. G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, K. Raghavachari. Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface. *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 656–658.

54. T. Tsuboi, T. Sakka, Y. H. Ogata. Chemical etching of porous silicon in diluted hydrofluoric acid. *Solid State Commun.* 109 (1998) 195–199.

55. Y. H. Ogata, T. Tsuboi, T. Sakka, S. Naito. Oxidation of porous silicon in dry and wet environments under mild temperature conditions. *J. Porous Mater.* 7 (2000) 63–66.

56. V. Lysenko, F. Bidault, S. Alekseev, V. Zaitsev, D. Barbier, C. Turpin, F. Geobaldo, P. Rivolo, E. Garrone. Study of porous silicon nanostructures as hydrogen reservoirs. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 19711–19718.

57. V. Lysenko, S. Alekseev, J. Botsoa, D. Barbier. Incorporation of hydrogen in porous silicon nanocrystallites. *Phys. Status Solidi.* 204 (2007) 1307–1311.

58. O. M. Alekseev, S. O. Alekseev, L. A. Bulavin, M. M. Lazarenko, O. M. Maiko. Phase transitions in chain molecular polycrystals of 1-octadecene, *Ukr. J. Phys.* 53 (2008) 882.
59. M. M. Lazarenko, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, K. I. Hnatiuk, O. F. Demidiuk, K. S. Yablochkova, N. O. Atamas, M. V. Lazarenko. Topological solitons in chain molecular crystals with stoichiometric obstacles and hydrogen bonds, *J. Phys. Chem. Solids.* 144 (2020) 109514.
60. M. M. Lazarenko, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, Y. E. Grabovsky, M. V. Lazarenko. Phase Transitions of Some Aliphatic Molecular Crystals in Confined Space. *Chem. Phys. Technol. Surface/Khimiya, Fiz. Ta Tekhnologiya Poverhni.* 2 (2011).
61. M. M. Lazarenko, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, Y. E. Grabovsky, M. V. Lazarenko, K. I. Hnatiuk. Structure and thermal motion of 1-octadecene, confined in the pores of porous silicon. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 674:1 (2019) 19–30.
62. Е. Н. Котельникова, С. К. Филатов, Кристаллохимия парафинов: методы исследования, результаты, поведение в природе, СПб.: Нева (2002).
63. K. I. Hnatiuk, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, Y. E. Grabovsky, K. S. Yablochkova, M. V. Lazarenko, M. M. Lazarenko. Investigation of the structure and mechanisms of thermal motion in nanostructured undecylenic acid. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 701 (2020) 16–27.
64. A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, Y. F. Zabashta, K. I. Hnatiuk, R. V. Dinzhos, M. M. Lazarenko, Y. E. Grabovskii, L. A. Bulavin. Two-dimensional ordered crystal structure formed by chain molecules in the pores of solid matrix // in: *Int. Conf. Nanotechnol. Nanomater.* 2018: pp. 387–395.
65. H. K. Christenson. Confinement effects on freezing and melting. *J. Phys. Condens. Matter.* 13 (2001) R95.
66. F. C. Meldrum, C. O'Shaughnessy. Crystallization in confinement, *Adv. Mater.* 32 (2020) 2001068.
67. Y. P. Handa, M. Zakrzewski, C. Fairbridge. Effect of restricted geometries on the structure and thermodynamic properties of ice. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 8594–8599.
68. R. Berwanger, A. Henschel, K. Knorr, P. Huber, R. Pelster. Phase transitions and molecular dynamics of n-hexadecanol confined in silicon nanochannels. *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 125442.

69. K. Knorr, P. Huber, D. Wallacher. Thermodynamic and structural investigations of condensates of small molecules in mesopores. *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 222 (2008) 257–285.

70. A. Henschel, P. Huber, 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 (2008) 42602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.042602>.

71. O. M. Alekseev, S. O. Alekseev, Y. F. Zabashta, M. M. Lazarenko, K. I. Hnatiuk, M. V. Lazarenko, R. V. Dinzhos, M. S. Simeonov. Influence of open-porous system on the solid-state phase transition in 1-octadecene, *Ukr. J. Phys.* 64 (2019) 340.

72. L. M. Babkov, G. A. Puchkovskaya, S. P. Makarenko, T. A. Gavrilko. *IR Spectroscopy of Molecular Crystals with Hydrogen Bonds*, Naukova Dumka, 1989.

73. E. Szostak, A. Migdał-Mikuli, A. Kaczor, W. Nitek. Low-temperature phase transition in $[\text{Mn}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_6](\text{ClO}_4)_2$ studied by single crystal X-ray diffraction, infrared absorption and Raman scattering spectroscopies, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 79 (2011) 1179–1186.

74. H.-W. Li, H. L. Strauss, R. G. Snyder. Differences in the IR methylene rocking bands between the crystalline fatty acids and n-alkanes: Frequencies, intensities, and correlation splitting, *J. Phys. Chem. A.* 108 (2004) 6629–6642.

75. P. da R. Andrade, A. D. P. Rao, R. S. Katiyar, S. P. S. Porto. Analysis of the relationship between temperature dependence of the libration mode and dielectric relaxation in NaNO_2 , *Solid State Commun.* 12 (1973) 847–851.

76. O. M. Алексеев, С. О. Алексеев, М. М. Лазаренко, О. М. Майко. Фазові перетворення в ланцюгових молекулярних полікристалах деяких жирних кислот (2008).

77. M. M. Lazarenko, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, K. S. Yablochkova, S. I. Bokhvan, O. F. Demidiuk, M. V. Lazarenko. Topological solitons in aliphatic systems with a restricted translational mobility. *Chem. Phys.* 539 (2020) 110959.

78. A. N. Alekseev, M. M. Lazarenko, S. A. Alekseev, K. S. Yablochkova, R. V. Dinzhos, M. V. Ushcats, S. V. Vasylyuk, D. A. Andrusenko, M. V. Lazarenko. Topological solitons in crystals

formed by aliphatic molecules with dimeric rings. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 721 (2021) 74–85.

79. M. Del Zoppo, G. Zerbi. Twistons and phase transitions in polymethylene systems: a spectroscopic study. *Polymer (Guildf)*. 33 (1992) 4667–4676.

80. А. В. Савин. Топологические солитоны в кристаллическом политетрафторэтилене, *Высокомолекулярные Соединения. Серия А*. 43 (2001) 1370–1378.

81. D. Bazeia, E. Ventura. Topological twistons in crystalline polyethylene, *Chem. Phys. Lett.* 303 (1999) 341–346.

82. G. Zerbi, G. Longhi. Conformational solutions or twisting in polymethylene chains: lattice dynamics and infra-red spectra. *Polymer (Guildf)*. 29 (1988) 1827–1830.

83. А. В. Савин, Л. И. Маневич. Топологические солитоны в кристаллическом полиэтилене. *Высокомолекулярные Соединения. Серия А*. 40 (1998) 788–799.

84. А. В. Савин, Л. И. Маневич. Solitons in crystalline polyethylene: a chain surrounded by immovable neighbors. *Phys. Rev. B*. 58 (1998) 11386.

85. А. С. Давыдов. Солитоны в молекулярных системах. К.: Наукова думка, 1988.

86. J. E. Anderson, W. P. Slichter. Nuclear spin relaxation in solid n-alkanes. *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 3099–3104.

87. A. D. Bond. On the crystal structures and melting point alternation of the n-alkyl carboxylic acids. *New J. Chem.* 28 (2004) 104–114.

88. С. Грег, К. Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М.: Мир, 1984.

89. В. Н. Зайцев. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. Х.: Фолио, 1997.

90. H.R.A.W.M.L.P.R.A.R.J.S.T. Sing K. S. W. Everett D. H. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57 (1984) 603–619.

91. K. I. Hnatiuk, R. V. Dinzhos, M. S. Simeonov, A. N. Alekseev, S. A. Alekseev, V. V. Sirko, Y. F. Zabashta, N. S. Koseva, 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 (2020) 1243–1250.

92. 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, 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.* (2021) 110426.

93. S. A. Alekseev, V. N. Zaitsev, J. Fraissard. Organosilicas with covalently bonded groups under thermo chemical treatment, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1981–1987.

94. P. Huber, D. Wallacher, J. Albers, K. Knorr. Quenching of lamellar ordering in an n-alkane embedded in nanopores, *EPL (Europhysics Lett).* 65 (2004) 351.

95. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Теоретическая физика. Статистическая физика, 5 (2002) 616.

96. H. Baur, B. Wunderlich. Heat capacities of linear high polymers, (1970) 151–368.

97. L. D. Landau, E. M. Lifšic, E. M. Lifshitz, A. M. Kosevich, L. P. Pitaevskii. *Theory of Elasticity.* 3rd Edition, 2012.

98. I. Sakurada, Y. Nukushina, T. Ito. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. *J. Polym. Sci.* 57 (1962) 651–660.

99. A. Henschel, T. Hofmann, P. Huber, K. Knorr. Preferred orientations and stability of medium length n-alkanes solidified in mesoporous silicon, *Phys. Rev. E – Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 75 (2007) 21607. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.75.021607>.

100. Э. Ферми. Молекулы и кристаллы. Рипол Классик, 2013.

101. M. Del Zoppo, G. Zerbi. Surface melting in crystalline polymethylene systems: fatty acids. *Polymer (Guildf).* 31 (1990) 658–662.

102. J. J. Hoyt. Effect of stress on melting and freezing in nanopores. *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 45702.

103. C. L. Yaws. *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons.* William Andrew, 2008.

104. L. Yaws Carl. *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds.* Knovel, 2003.

105. K. Iwamoto, Y. Ohnuki, K. Sawada, M. Senō. Solid-solid phase transitions of long-chain n-alkyltrimethylammonium halides. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 73 (1981) 95–103.

Наукове видання

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В МАТРИЧНИХ НАНОМОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМАХ

Монографія

Формат 60×84¹/₁₆. Ум. друк. арк. 9,5. Тираж 300 пр. Зам. № 524-694.

ВИДАВЕЦЬ І ВИГОТОВЛЮВАЧ
Товариство з обмеженою відповідальністю фірма «Ліон».
54038, м. Миколаїв, вул. Бузника, 5/1.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1506 від 25.09.2003 р.