

ОСОБЛИВОСТІ ТЕПЛООВОГО РУХУ В КРИСТАЛАХ, УТВОРЕНИХ МОЛЕКУЛАМИ БРОМІДУ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАМОНІЮ

О.М. АЛЕКСЄЄВ,¹ М.М. ЛАЗАРЕНКО,¹ Г.О. ПУЧКОВСЬКА,²
Т.В. БЕЗРОДНАЯ,² А.А. СЕНДЗЮК¹

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Академіка Глушкова, 2, корп. 1, Київ 03680; e-mail: mazs@univ.kiev.ua)

²Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки 46, Київ 03022)

УДК 539.1:536.6:535.33
©2010

За допомогою теплофізичних, діелектричних та спектроскопічних методів досліджено фазові перетворення в полікристалах ЦТАБ. Запропоновано молекулярну модель цих перетворень. На нашу думку, в полікристалах ЦТАБ при 10 °С починає збільшуватись вільний об'єм в міжкристалітному шарі і іони Br⁻, зв'язані з кінцевими групами -N(CH₃)₃, збільшують свою рухливість. При досягненні 55 °С з'являються топологічні солітони типу стиснення на одну ланку з переорієнтацією на 180°, які зароджуються на кінцевих метильних групах та, проходячи вздовж молекул, відбиваються від груп -N(CH₃)₃. При цьому кристали ЦТАБ переходять в орторомбічну ротаційно-кристалічну фазу. При 92 °С топологічні солітони переорієнтують кінцеві групи -N(CH₃)₃, внаслідок чого розпочинається плавлення неполярних аліфатичних шарів.

1. Вступ

Поверхнево активні речовини (ПАР) є важливими компонентами в багатьох практично важливих процесах та технологіях. Залежно від хімічних властивостей їх розділяють на іоногенні та неіоногенні. Іоногенні представлені молекулами, що несуть або додатний заряд – катіонні ПАР (четвертинні амоніумні групи), або від'ємний заряд – аніонні ПАР (лужні мила). ПАР, як правило, являють собою складні багатокомпонентні суміші, що складаються з гомологів ПАР та домішок первинних речовин. Тому аналіз композицій ПАР, що складається з ПАР різних класів є складною задачею. Для аналізу ПАР використовуються різні фізичні методи.

Одним з представників катіонних ПАР є ЦТАБ (cetyltrimethylammonium bromide, [N(CH₃)₃(C₁₆H₃₂)]Br) [1–5]. Крім великого практичного значення ЦТАБ як представника ПАР, вивчення його фазових перетворень в твердому стані є важливим для побудови мікроскопічних моделей фазових перетворень в молекулярних

кристалах. В роботі [6], за допомогою DSC, гравіметрії, рентгеноструктурних та оптичних досліджень було показано, що в області 103°С існує фазовий перехід I-го роду в твердому стані. Встановлено, що кристали ЦТАБ складаються з полярних та неполярних шарів. Це підтверджено і в роботі [7]. На думку [6], фазовий перехід в області 103 °С пов'язаний з “плавленням” в неполярних шарах, утворених вуглецевими ланцюгами. Але механізми молекулярного руху в ЦТАБ при фазових перетвореннях не були досліджені. В нашій попередній статті [8] ми привели короткий огляд існуючих молекулярних механізмів переорієнтації молекул з вуглецевим ланцюгом. Останнім часом з'явилися нові уявлення про механізм азимутальної переорієнтації таких молекул в кристалах, який пов'язаний з утворенням та рухом специфічних конформаційних дефектів – топологічних солітонів (ТС), які, проходячи вздовж молекули, можуть змінювати її орієнтацію [9–12]. Зокрема, в роботах [13, 14] методом молекулярної динаміки досліджено утворення локальних топологічних дефектів в нескінченному ланцюгу кристалічного поліетилену при підвищенні температури внаслідок теплових коливань ланцюга. Показано, що теплові коливання приводять до утворення лише одного типу дефектів (ТС), які відповідають стисненню (розтягу) на половину періоду ланцюга з одночасним закрученням на 180°. Дана модель розглядалась для нескінченного ланцюга, а молекула ЦТАБ лінійна та має лише 16 атомів вуглецю. Як вважає автор [15], солітони можуть збуджуватись локальним зовнішнім впливом. Ймовірність збудження солітона найбільша, коли такий вплив здійснюється саме на кінці молекулярного ланцюга. Це твердження ґрунтується на врахуванні топологічної стійкості солітона. Тому можливо припустити,

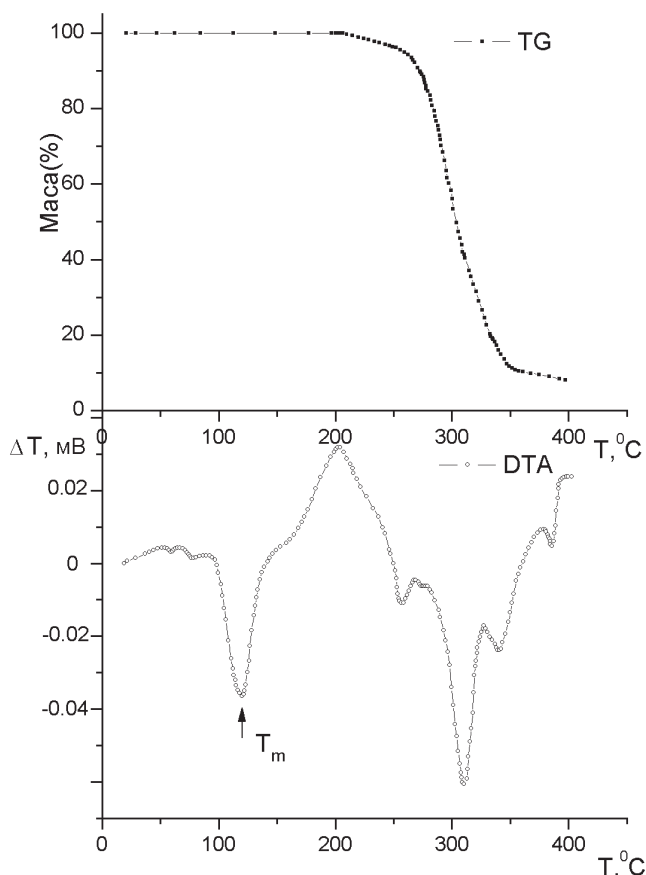


Рис. 1. Температурна залежність втрати маси (TG) та диференціальний термічний аналіз (DTA) ЦТАБ

що для олігомерних систем, які складаються з вуглецевого ланцюга, солітони збуджуються на кінцевій метильній групі $-CH_3$, яка, як відомо [16] з досліджень ЯМР-спектрів, в кристалах алканів може переорієнтуватись та виступати джерелом збурення під дією теплових коливань. Тому метою роботи було дослідження механізмів молекулярного руху в ЦТАБ в широкому інтервалі температур, що містить області фазових переходів.

2. Експеримент

Ми використовували ряд експериментальних методів для дослідження механізмів молекулярного руху в полікристалах ЦТАБ (фірми Fluka (Germany) чистотою 99%).

2.1. Гравіметрія та диференціально термічний аналіз

Нами було використано дериватограф Q-1500D, за допомогою якого було отримано температурну залежність втрати маси (TG), а також проведений диференціальний термічний аналіз (DTA) для ЦТАБ (рис. 1).

На залежності DTA спостерігаються ендотермічні піки при $59\text{ }^\circ\text{C}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$ та $113\text{ }^\circ\text{C}$, які відбуваються без втрати маси (TG) (рис.1). Вважаємо, що два перші піки пов'язані з фазовими перетвореннями в твердому стані, а третій пік відповідає плавленню в неполярних шарах кристалів ЦТАБ ($T_m = 113\text{ }^\circ\text{C}$). При досягненні температури $T = 204\text{ }^\circ\text{C}$ зразок починає втрачати масу (TG). Це пов'язано з випаровуванням молекул ЦТАБ або з їх деструкцією та випаровуванням низькомолекулярних сполук, що утворюються. На залежності DTA спостерігаються п'ять ендотермічних піків при температурах $248\text{ }^\circ\text{C}$, $261\text{ }^\circ\text{C}$, $303\text{ }^\circ\text{C}$ та $353\text{ }^\circ\text{C}$, $390\text{ }^\circ\text{C}$, які супроводжуються втратою маси (TG). Це свідчить про те, що при нагріванні полікристалів ЦТАБ вище $204\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається деструкція та випаровування низькомолекулярних сполук.

2.2. Калориметрія

Для дослідження фазових перетворень ми використали динамічний калориметр, що реєструє зміну теплового потоку, який потрапляє в зразок під час нагрівання [17]. Отримувалась температурна залежність питомої теплоємності $C_p(T)$ в інтервалі температур $-125\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$. На цій залежності (рис. 2) спостерігаються фазові перетворення в твердому стані при $59\text{ }^\circ\text{C}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$ та плавлення неполярних аліфатичних ланцюгів при $T_m = 113\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3. Діелектрична спектроскопія

Нами було використано методику дослідження температурно-частотних залежностей комплексної діелектричної проникності $\varepsilon(T, f)$ зразка ЦТАБ. Ми використовували автоматизовану установку, що включає міст змінного струму P5083, спряжений з комп'ютером. При цьому зразок знаходився в чотириелектродній термостатованій вимірювальній комірці, яка давала змогу вимірювати відносну деформацію зразка [18]. На експерименті отримувались залежності дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності в інтервалі температур $-150\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ на частотах $f = 5, 10, 20, 50\text{ кГц}$ та температурна залежність відносної деформації для ЦТАБ.

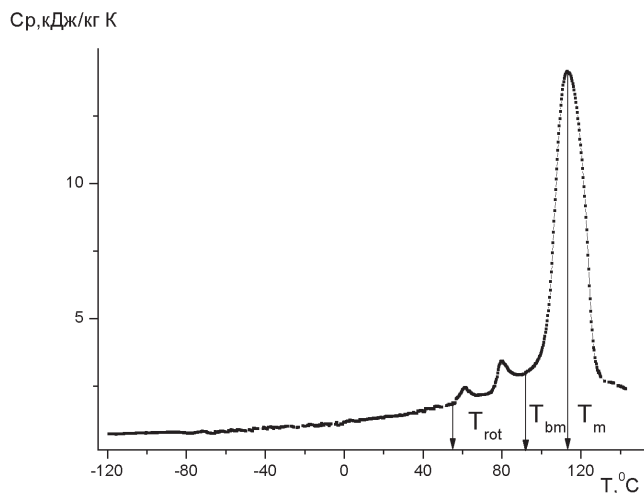


Рис. 2. Температурна залежність питомої теплоємності ЦТАБ ($T_{rot} = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ – температура початку фазового перетворення в твердому стані, $T_{bm} = 92\text{ }^{\circ}\text{C}$ – температура початку плавлення неполярних аліфатичних ланцюгів)

На залежностях $\varepsilon'(T)$ в інтервалі температур 10–55 $^{\circ}\text{C}$ спостерігаються плече ε' та ε'' , висота якого спадає при збільшенні частоти (рис. 3). При більш високих температурах 55–92 $^{\circ}\text{C}$ на цих же залежностях спостерігаються інші максимуми, інтенсивність яких також спадає зі зростанням частоти. Вище 92 $^{\circ}\text{C}$ спостерігається зростання ε' та ε'' , інтенсивність якого обернено пропорційна до частоти.

У роботах [19–24] було досліджено діелектричну релаксацію при 20 $^{\circ}\text{C}$, в частотному діапазоні від 1 МГц до 20 ГГц для водних міцелярних систем ЦТАБ, в діапазоні концентрацій $C_D = 2\text{--}1000$ ммоль/кг. Структура поверхні міцел ЦТАБ у водному розчині подібна до структури його ламелярних кристалів у твердому стані. Авторами показано, що система має три релаксаційні моди. Друга релаксаційна мода (інтенсивність зменшується зі збільшенням C_D , а відповідно зростає площа дотику міцел) приписується міграції електрично зв'язаних іонів Br^- . Інтенсивність першої моди залежить від концентрації до $C_D = 100$ ммоль/кг, а потім при $C_D > 100$ ммоль/кг не залежить від неї. Автори вважають, що ця мода пов'язана з ротаційною релаксацією іонних пар, утворених між STA^+ та Br^- . Ця мода в сферичних міцелах помітно пригнічується в контактних областях поверхні міцел у двох сусідніх міцелах при $C_D > 100$ ммоль/кг. Це є причиною обмеження величини найбільш швидкої релаксації при великих C_D та появи третьої релаксаційної моди, інтенсивність якої зростає зі збільшенням C_D . При концентрації $C_D > 100$ ммоль/кг водна міце-

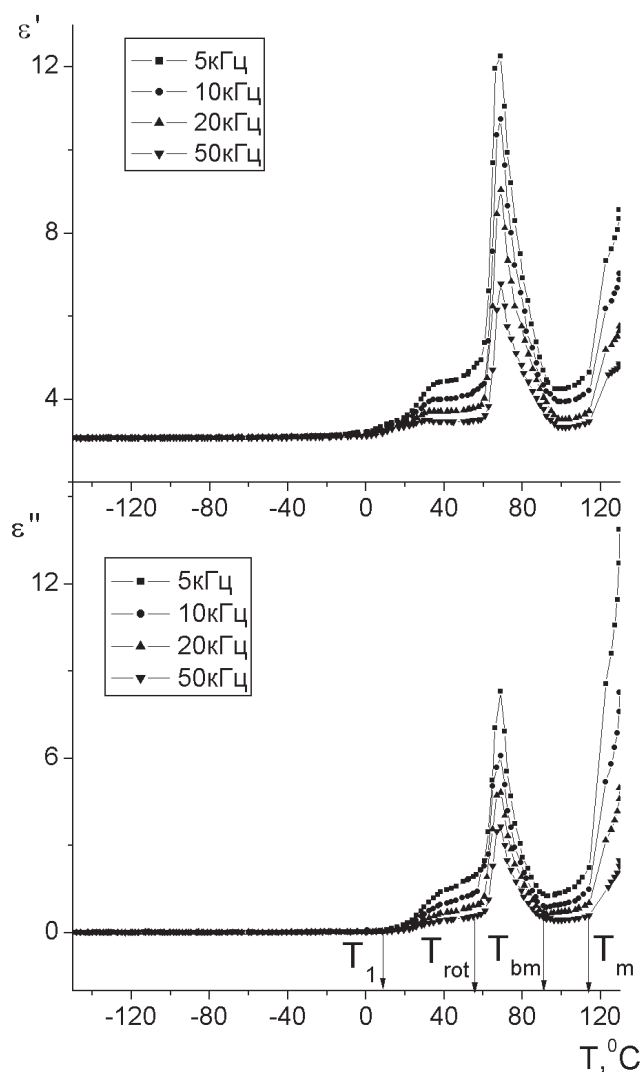


Рис. 3. Температурні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності ЦТАБ ($T_1 = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)

лярна система ЦТАБ стає рідкокристалічною, тобто переходить в гексагональну рідкокристалічну фазу, а третя релаксаційна мода пов'язана з утворенням полярного шару в області дотику міцел, подібного до полярного шару в кристалах ЦТАБ.

Ми вважаємо, що подібність водно міцелярних систем ЦТАБ в рідкокристалічному стані та кристалів ЦТАБ приводить до подібних механізмів теплового руху в обох випадках. Тому, на нашу думку, особливість в інтервалі 10–50 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 3) пов'язана з рухом іонів Br^- . Особливість в інтервалі температур 55–92 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 3) пов'язана з третьою релаксаційною модою, а особливість вище $T_{bm} = 92\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3) пов'я-

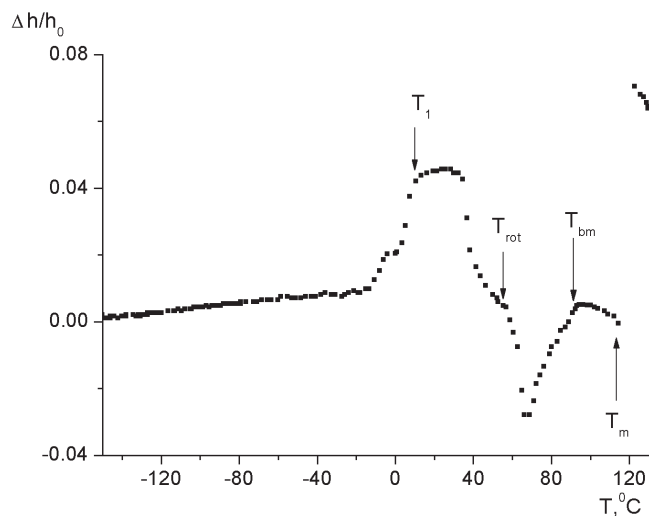


Рис. 4. Температурна залежність відносної деформації ЦТАБ

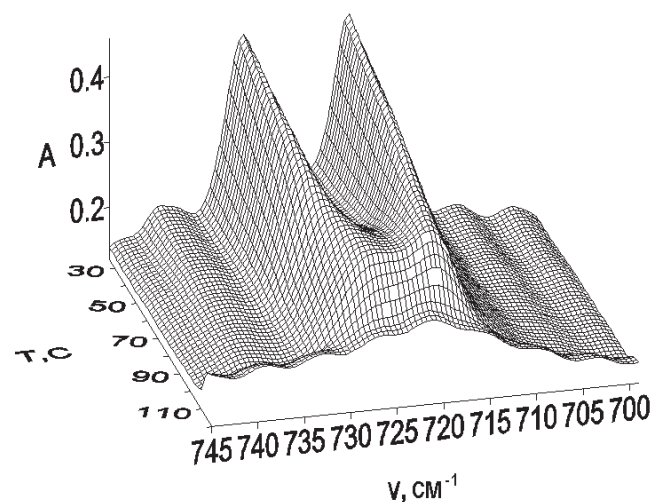


Рис. 5. Залежність інтенсивності ІЧ-спектрів для ЦТАБ від температури та хвильового числа ν в околі $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$

зана з ротаційною релаксаційною модою іонних пар, утворених STA^+ та Br^- .

На залежності відносної деформації $\Delta h/h_0$ від температури в інтервалі -14 – $10 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається різке зростання (рис. 4). Потім, в інтервалі від 30 до $65 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається спадання $\Delta h/h_0$ в два етапи. Аномальна поведінка відносної товщини зразка в інтервалі температур 45 – $65 \text{ }^\circ\text{C}$ є макроскопічним ефектом, викликаним зменшенням модуля пружності зразка і, як наслідок, його деформацією під дією підпружених вимірювальних електродів комірки. В інтервалі 65 – $92 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається зростання. Спадання ви-

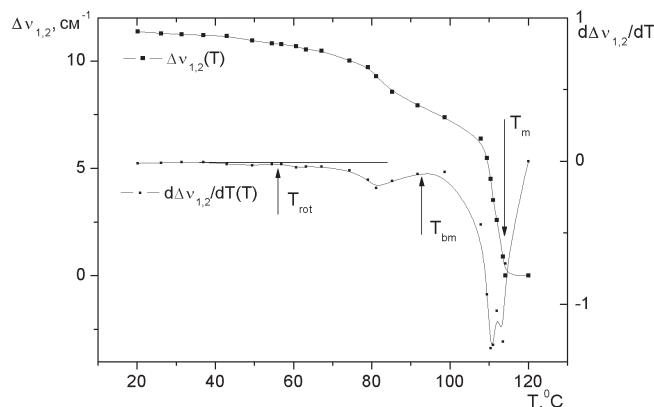


Рис. 6. Залежність величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ та похідної $d(\Delta\nu_{1,2})/dT$ від температури для ЦТАБ

ще $T_{bm} = 92 \text{ }^\circ\text{C}$ пов'язано з плавленням неполярних аліфатичних шарів, що видно на температурній залежності питомої теплоємності (рис. 2). Зміна типу підкомірки молекулярних кристалів ЦТАБ при фазових переходах може бути зареєстрована на рентгенівських дифрактограмах, одержаних при різних температурах, але у випадку полікристалів, які досліджувались нами, це зробити важко [25].

2.4. ІЧ-спектроскопія

Для детального з'ясування структури ЦТАБ та молекулярної природи цих процесів ми отримували ІЧ-спектри за допомогою фур'є-спектрометра IFS-88 Bruker. Структурно чутливою в ІЧ-спектрі подібних зразків є смуга, пов'язана з маятниковими коливаннями CH_2 груп в аліфатичному ланцюзі в околі $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$. При температурах, нижчих за температуру плавлення, спостерігається розщеплення цієї смуги, яке називається давидівським (це притаманне тільки орторомбічній підкомірці кристала) [26].

На рис. 5 наведено залежність інтенсивності ІЧ-спектрів для ЦТАБ від температури та хвильового числа ν в околі $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$. 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 $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$, нами було апроксимовано профілі піків розподілом Фойгта згідно з роботою [26] та визначені температурні залежності величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ та першої похідної $d(\Delta\nu_{1,2})/dT$ ЦТАБ, які наведено на рис. 6.

Видно, що в інтервалі температур від $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $55 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta\nu_{1,2}(T)$ практично не змінюється, а при досягненні

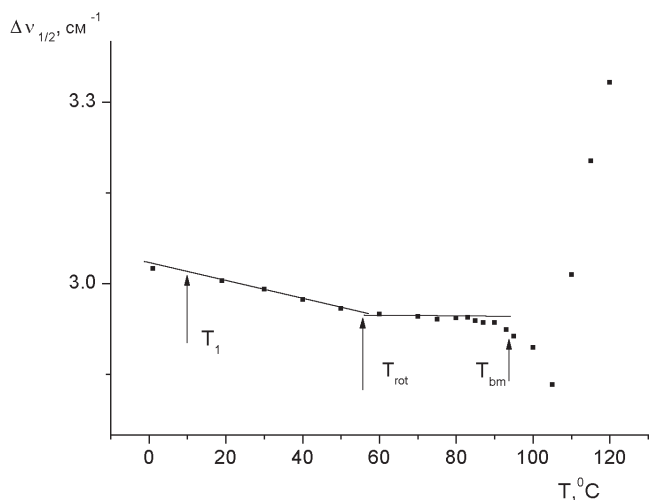


Рис. 7. Температурна залежність півширини смуги 1480 cm^{-1} для ЦТАБ

початку фазового переходу ($T_{\text{rot}} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$) величина розщеплення різко зменшується в два етапи від $T_{\text{rot}} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ до $T_{\text{bm}} = 92 \text{ }^\circ\text{C}$ та від $T_{\text{bm}} = 92 \text{ }^\circ\text{C}$ до $T_m = 113 \text{ }^\circ\text{C}$. Можна зробити висновок, що неполярні аліфатичні шари ЦТАБ мають орторомбічну симетрію підкомірці Or_{cryst} нижче $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Величина розщеплення $\Delta\nu_{1,2}$ обернено пропорційна R^3 , де R – відстань між осями молекул в орторомбічній підкомірці [26]. Тому з поведінки $\Delta\nu_{1,2}(T)$ (рис. 6) можна зробити висновок, що в околі фазового переходу ($T_{\text{rot}} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$) відстань між осями молекул суттєво збільшується в два етапи і стає можливою азимутальна переорієнтація ланцюгових молекул. Це підтверджує існування в ЦТАБ орторомбічної ротаційно-кристалічної фази Or_{rot} в інтервалі $92\text{--}113 \text{ }^\circ\text{C}$. Розщеплення зникає при $T_m = 113 \text{ }^\circ\text{C}$, що свідчить про відсутність азимутальної кореляції між молекулами в розплаві. Залежність $d(\Delta\nu_{1,2})/d(T)$ дозволяє більш чітко визначити область зміни давидівського розщеплення від температури.

В ІЧ-спектрах ЦТАБ існує смуга в околі 1480 cm^{-1} , яка пов'язана з валентними коливаннями $\text{Q}(\text{C-N})$, півширина якої залежить від температури (рис. 7).

З рис. 7 видно, що температурна залежність півширини смуги 1480 cm^{-1} в інтервалі температур $10\text{--}55 \text{ }^\circ\text{C}$ лінійно спадає, в інтервалі $55\text{--}92 \text{ }^\circ\text{C}$ практично не залежить від температури, а в інтервалі $92\text{--}105 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається різке спадання та вище $105 \text{ }^\circ\text{C}$ півширина смуги 1480 cm^{-1} починає зростати.

З літератури відомо, що на валентні коливання $\text{Q}(\text{C-N})$ впливає іон Br^- , який пов'язаний іонним зв'язком з іоном N^+ . У роботі [7] було показано, що в

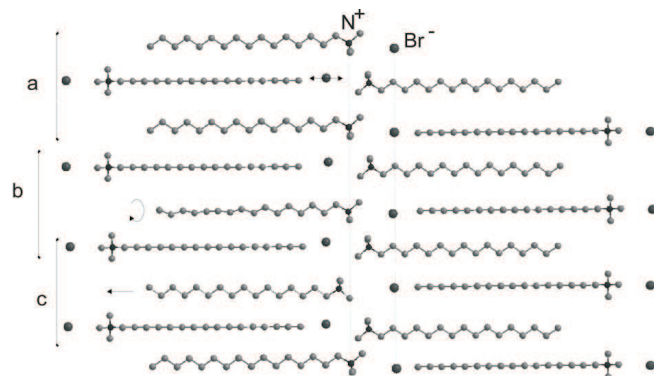


Рис. 8. Схематичне зображення кристала ЦТАБ: *a* – рух іона Br^- ; *b* – проходження топологічного солітону вздовж молекули; *c* – трансляція молекули ЦТАБ з кристала на півперіод з переорієнтацією її на 180°

кристалі ЦТАБ відстань між атомами $\text{Br}^- \dots \text{N}^+$ становить $0,42 \text{ nm}$. В роботі [10], для розчину ЦТАБ встановлено, що відстань між атомами $\text{Br}^- \dots \text{N}^+$ становить $0,37 \text{ nm}$. Можна говорити, що і в розчині, і в розплаві іон Br^- знаходиться ближче до іона N^+ , ніж в кристалі, тому він сильніше впливає на валентні коливання $\text{Q}(\text{C-N})$ і приводить до зростання півширини вказаної смуги (рис. 7), що пов'язано з конформаційним, орієнтаційним та трансляційним розупорядкуванням у ЦТАБ при плавленні метиленових ланцюжків його молекул.

3. Обговорення результатів

Одержані експериментальні результати дають змогу запропонувати модель фазових перетворень, які відбуваються в полікристалах ЦТАБ.

При нагріванні полікристалів ЦТАБ відбувається теплове розширення (рис. 4), яке в інтервалі температур $-14\text{--}10 \text{ }^\circ\text{C}$ різко зростає. В цьому ж інтервалі температур спостерігається плече на $\epsilon'(T)$ та $\epsilon''(T)$, висота якого спадає з частотою. Це, на нашу думку, пов'язано із збільшенням вільного об'єму в міжкристалічному шарі, що приводить до появи можливості трансляції іонів Br^- (рис. 8, *a*).

Внаслідок рухливості іонів Br^- збільшується середня відстань $\text{Br}^- \dots \text{N}^+$ і відповідно зменшується півширина смуги $\text{Q}(\text{C-N})$ (рис. 7). В подальшому, при нагріванні, в околі температури $T_{\text{rot}} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$, відбувається фазовий перехід від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази в неполярних аліфатичних шарах, в якій спостерігається збільшення відстані між осями молекул, про що

свідчить зменшення величини давидівського розщеплення (рис. 6). В цій фазі виникають ТС типу розтяг (стиск) на половину періоду ланцюга з поворотом на 180° [13, 14]. Ми припускаємо, що для олігомерних систем, які складаються з вуглецевого ланцюга, солітони збуджуються на кінцевій метильній групі $-\text{CH}_3$, яка, як відомо [16] з досліджень ЯМР-спектрів, в кристалах алканів може переорієнтовуватись та виступати джерелом збурення під дією теплових коливань. ТС, зародившись на метильній групі, рухається вздовж аліфатичного ланцюга молекули ЦТАБ (рис. 8, *b*) і змінює її орієнтацію в площині *ab*. Підходячи до групи $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$, солітон намагається переорієнтувати її. При цьому збільшується амплітуда коливань N^+ та з'являється пік на залежностях $\varepsilon'(T)$ та $\varepsilon''(T)$ в інтервалі $55\text{--}92^\circ\text{C}$ (рис. 3). Велике значення ε' пояснюється тим, що рух топологічних солітонів є скорельованим [27] і викликає переорієнтацію багатьох атомів N^+ . Внаслідок стеричних перешкод топологічний солітон відбивається від групи $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ та повертає назад. Це підтверджується незалежністю від температури півширини смуги 1480 cm^{-1} в інтервалі $55\text{--}92^\circ\text{C}$ (рис. 7), що свідчить про незмінність відстані між $\text{Br}^- \dots \text{N}^+$. При зростанні температури ТС, енергія яких зростає, продовжують відбиватись від груп $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ поки їх енергія не стане достатньою для переорієнтації цих груп (рис. 8, *c*). Переорієнтація груп $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ викликає появу ротаційно релаксаційної моди іонних пар CTA^+ та Br^- , і, як наслідок, з'являються особливості на залежностях компонент комплексної діелектричної проникності вище $T_{bm} = 92^\circ\text{C}$ (рис. 3). Після цього, в околі температури $T_{bm} = 92^\circ\text{C}$, різко спадає давидівське розщеплення (рис. 6), втрачається азимутальна кореляція молекул. Переорієнтація груп $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$, а, відповідно, і аліфатичних ланцюгів, спричиняє плавлення в неполярних аліфатичних шарах. Спадання півширини смуги 1480 cm^{-1} в інтервалі $92\text{--}105^\circ\text{C}$ (рис. 7) пов'язане з тим, що топологічні солітони переорієнтовують групи $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ та збільшують середню відстань між $\text{Br}^- \dots \text{N}^+$. Переорієнтаційний рух більшості груп $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ приводить до збільшення вільного об'єму в полярному шарі. Внаслідок цього з'являється можливість зменшення відстані $\text{Br}^- \dots \text{N}^+$, що приводить до різкого зростання півширини смуги 1480 cm^{-1} вище 105°C (рис. 7).

4. Висновки

На нашу думку, зміна структури кристалічної ґратки при фазових перетвореннях в полікристалічному

ЦТАБ пов'язана з утворенням топологічних солітонів у молекулярних транс-ланцюгах, що виникають внаслідок зростання амплітуди крутильних коливань кінцевих метильних груп при підвищенні температури. Подальше нагрівання викликає збільшення концентрації цих утворень, що приводить до плавлення в неполярних шарах, утворених аліфатичними ланцюгами.

1. C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan, *Adv. Mater.* **11**, 579 (1999).
2. N.K. Raman, M.T. Anderson, and C.J. Brinker, *Chem. Mater.* **8**, 1682 (1996).
3. D. Doshi, A. Gibaud, V. Goletto, M. Lu, H. Gerung, B. Ocko, S. Han, and C. Brinker, *J. Amer. Chem. Soc.* **125**, 11646 (2003).
4. Y. Lu, R. Gangull, C.A. Drewlen, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M.H. Huang, and J.I. Zink, *Nature* **389**, 364 (1997).
5. K. Elder, A. Goklar, T. Brennan, and S. Roger, *Chem. Commun.* **14**, 1724 (2003).
6. K. Iwamoto, K. Ohnuki, K. Sawada, and M. Seno., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **73**, 95 (1981).
7. A.R. Campanelli and L. Scaramuzza, *Acta Crystallogr. C* **42**, 1380 (1986).
8. О.М. Алексеев, С.О. Алексеев, Л.А. Булавін, М.М. Лазаренко, О.М. Майко, *УФЖ* **53**, 882 (2008).
9. A.Z. Golik, A.N. Alekseev, and Yu.F. Zabashta, *Ukr. Fiz. Zh.* **22**, 944 (1977).
10. S. Imai, M. Shiokawa, and T. Shikata, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4495 (2001).
11. T. Shikata, S. Imai, and Y. Morishima, *Langmuir* **13**, 5229 (1997).
12. T. Shikata and S. Imai, *Langmuir* **14**, 6804 (1998).
13. А.В. Савин, Л.И. Маневич, *Високомолек. соед. А* **40**, 788 (1998).
14. A.V. Savin and L.I. Manevitch, *Phys. Rev. B* **58**, 1386 (1998).
15. А.С. Давыдов, *Солитоны в молекулярных системах* (Наук. думка, Киев, 1988).
16. J.E. Anderson and N.P. Sleichter, *J. Phys. Chem.* **69**, 3099 (1965).
17. Ю.К. Годовский, *Теплофизические методы исследования полимеров* (Химия, Москва, 1976).
18. А.З. Голик, А.Н. Алексеев, Ю.Ф. Забашта, *УФЖ* **22**, 944 (1977).
19. S. Imai and M. Shiokawa, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4495 (2001).
20. S. Imai, T. Shikata, and Y. Morishima, *Langmuir* **13**, 5229 (1997).

21. S. Imai and T. Shikata, *Langmuir* **14**, 6804 (1998).
22. S. Imai and T. Shikata, *Langmuir* **15**, 7993 (1999).
23. S. Imai and T. Shikata, *Langmuir* **15**, 8388 (1999).
24. S. Imai and T. Shikata, *Langmuir* **16**, 4840 (2000).
25. Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов, *Кристаллохимия парафинов* (Журнал-Нева, Санкт-Петербург, 2002).
26. G. Puhkovskaya, V. Danchuk, A. Kravchuk *et al.*, *J. Mol. Struct.* **704**, 19 (2004).
27. T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **89**, 2356 (1988).

Одержано 31.08.10

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОГО
ДВИЖЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ, ОБРАЗОВАННЫХ
МОЛЕКУЛАМИ БРОМИД ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАМОНИЯ

*А.Н. Алексеев, М.М. Лазаренко, Г.О. Пучковская,
Т.В. Безродная, А.А. Сендюк*

Резюме

С помощью теплофизических, диэлектрических и спектроскопических методов исследованы фазовые превращения в поликристаллах ЦТАБ. Предложена молекулярная модель этих преобразований. По нашему мнению, в поликристаллах ЦТАБ при 10 °С начинает увеличиваться свободный объем в межкристаллическом слое и ионы Br⁻, связанные с конечными группами -N(CH₃)₃, увеличивают свою подвижность. При достижении 55 °С появляются топологические солитоны типа сжатия на одно звено с переориентацией на 180°, которые зарождаются на конечных метильных группах и, проходя вдоль молекул, отражаются от групп -N(CH₃)₃. При этом кристаллы ЦТАБ переходят в орторомбическую ротационно-кристаллическую фазу. При 92 °С топологические солито-

ны переориентируют конечные группы -N(CH₃)₃, вследствие чего начинается плавление неполярных алифатических шаров.

PECULIARITIES OF THE THERMAL
MOTION IN CRYSTALS FORMED
BY CETYLTRIMETHYLAMMONIUM
BROMIDE MOLECULES

*O.M. Alekseev¹, M.M. Lazarenko¹, G.O. Puchkovska²,
T.V. Bezrodnaya², A.A. Sendzyuk¹*

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Faculty of Physics
(2, Glushkova Ave., Kyiv 03680, Ukraine;
e-mail: maxs@univ.kiev.ua),

²Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(46, Nauky Ave., Kyiv 03022, Ukraine)

Summary

Phase transformations in CTAB polycrystals are investigated with the use of the thermophysical, dielectric, and spectroscopic techniques. A molecular model of these transformations is proposed. According to this model, the free volume in the intercrystalline layer of CTAB polycrystals starts to grow at 10 °C, and Br⁻ ions bound with the -N(CH₃)₃ terminal groups increase their mobility. At 55 °C, topological solitons of the "one-unit constriction with 180° reorientation" type appear. They arise at terminal methyl groups, pass by the molecules, and are reflected from -N(CH₃)₃ groups. In this case, CTAB crystals pass to the orthorhombic rotation-crystalline phase. At 92 °C, topological solitons change the orientation of the terminal -N(CH₃)₃ groups, which results in the melting of nonpolar aliphatic layers.