

ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
ім. Б.І. ВЕРКІНА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Фізико-технічний інститут низьких температур  
ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Гурова Діана Євгеніївна**

УДК 538.9

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТВЕРДИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ  
СПОЛУК. АЗОТ  $^{14}\text{N}_2$  І  $^{15}\text{N}_2$  ТА ПОЛІМЕРИ**

104 — Фізика та астрономія

10 — Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Д. Є. Гурова

(підпис здобувача)

Науковий керівник: **Кривчіков Олександр Іванович,**  
доктор фізико-математичних наук, професор

Харків – 2024

## АНОТАЦІЯ

*Гурова Д.Є.* Особливості структури твердих молекулярних сполук. Азот  $^{14}\text{N}_2$  і  $^{15}\text{N}_2$  та полімери. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 — «Фізика та астрономія» (10 — Природничі науки). — Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України, Харків, 2024 рік.

У дисертаційній роботі представлені результати структурних досліджень окремих молекулярних сполук у кристалічному та аморфному станах. З аналізу інтенсивностей рентгенівських дифрактограм твердих  $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}_2$  (твердих азотів) в орієнтаційно упорядкованій фазі отримано температурні залежності середньоквадратичних відхилень молекул азоту з вузла кристалічної ґратки та параметра орієнтаційного порядку. Використовуючи метод побудови функції радіального розподілу та квантовомеханічні розрахунки, досліджуються зміни структури полімерної плівки полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід під впливом зовнішніх факторів (одновісного розтягування та всебічного стискання). Методами рентгенівської дифракції та оптичної мікроскопії розглядаються структурні характеристики композитів на основі епоксидної смоли з домішками вуглецевих наноструктур (кополімери, одно- та багатостінні вуглецеві нанотрубки, оксид графену).

У **вступі** наведено обґрунтування актуальності теми дисертаційної роботи як у фундаментальному, так і у прикладному аспектах. Визначено мету, завдання, об'єкти та методи дослідження. Сформульовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Наведено відомості про публікації, особистий внесок здобувачки та апробацію результатів дисертації. Також описано структуру та обсяг представленої дисертаційної роботи.

У **першому розділі** представлено огляд літератури. Розглянуті властивості молекулярних сполук з Ван дер Ваальсовим зв'язком між молекулами, до яких відносяться криокристали (тверді  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ne}$ ) та полімери.

Для молекулярних кристалів характерний перехід з орієнтаційно розупорядкованого, в орієнтаційно упорядкований стан (порядок-безлад). У низькотемпературній фазі молекули орієнтуються вздовж відповідних кристалографічних напрямків, та здійснюють трансляційні та лібраційні коливання. Такий складний коливальний рух молекули в кристалі ускладнює правильну інтерпретацію дифракційних картин, отриманих від молекулярного кристала.

Окрему увагу приділено параметру орієнтаційного порядку (ПОП), який визначає міру орієнтаційної упорядкованості молекул у кристалі. Для  $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}_2$  в орієнтаційно упорядкованій фазі були проведені теоретичні розрахунки амплітуди трансляційних та лібраційних коливань молекул, а також параметра орієнтаційного порядку. Також для  $^{14}\text{N}_2$  був розрахований ПОП з даних рентгенівського експерименту та ядерного квадрупольного резонансу.

Були розглянуті структурні та механічні дослідження поліімідних плівок під дією зовнішніх сил. Проведені раніше дослідження не дають повної картини про процеси, які відбуваються у полімерній плівці при одновісному розтягуванні за кімнатних температур, та при всебічному стисканню – витримці при гелієвих температурах.

Додавання домішок в полімерну матрицю дозволяє створити матеріали з унікальними фізичними і механічними властивостями. На даний момент велика увага приділена вивченню механічних властивостей композитів з додаванням наноструктур, при цьому існує невелика кількість робіт по вивченню структури таких композитів.

У **другому розділі** детально описано методику проведення рентгеноструктурних досліджень кристалічних та аморфних сполук, оптичних досліджень епоксидної смоли з домішками вуглецевих наноструктур.

Також описано методику проведення низькотемпературного експерименту (отримання *in situ* зразків в рентгенівському кріостаті), вимірювання та стабілізації температури.

Для полімерних зразків розглянуто процедуру отримання, проведення механічних випробувань та рентгенівських досліджень.

**Третій розділ** присвячено структурним дослідженням та аналізу температурної залежності інтенсивностей рентгенівського розсіювання на кристалічних  $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}_2$  в орієнтаційно упорядкованій фазі. Наведено підхід для опису трансляційних та лібраційних коливань молекул азоту з експериментальних рентгенівських даних.

Вперше отримана температурна залежність амплітуди трансляційних коливань молекул  $^{14}\text{N}_2$  з вузла кристалічної ґратки в орієнтаційно упорядкованій фазі за даними оригінальних рентгенівських досліджень. Проведено порівняння отриманих значень з розрахунками за теорією Дебая, за даними про швидкості звуку в азоті  $^{14}\text{N}_2$ , а також з теоретичним підходом В.І. Пересади.

Вперше знайдено параметр орієнтаційного порядку та середньоквадратичні відхилення молекул  $^{15}\text{N}_2$  з вузла ґратки в орієнтаційно упорядкованій фазі в результаті розрахунків на підставі прямих експериментальних вимірювань. Екстраполюючи отримані значення в 0 К, а також порівнюючи їх з теоретичними даними, було показано, що параметр орієнтаційного порядку в  $^{15}\text{N}_2$  не дорівнює 1, молекули здійснюють лібраційні коливання навіть при 0 К. Визначено, що температура, при якій молекули  $^{15}\text{N}_2$  починають активний переорієнтаційний рух («вільно» обертаються), значно перевищує температуру фазового переходу, і становить близько 45 К.

У **четвертому розділі** розглянуто дослідження змін у структурі полімерних плівок полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід під впливом одновісного розтягу та всебічного стискання. Для опису рентгенівських дифрактограм застосовувався метод побудови функцій радіального розподілу атомів. Також були проведені квантовомеханічні розрахунки – оптимізація

геометрії мономеру макромолекули 4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід методом DFT (теорії функціоналу густини).

З використанням методу побудови функцій радіального розподілу та на підставі квантовомеханічних розрахунків показано, що при одновісному розтягуванні плівки трансформується сама конфігурація молекул за рахунок змін кутів між двома ароматичними кільцями. Натомість, всебічне стискання не призводить до помітних змін в геометрії молекул, а відбувається взаємне упорядкування полімерних ланцюгів.

**П'ятий розділ** присвячено дослідженню композитів на основі епоксидних смол з домішками кополімеру, одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок та оксиду графена.

З отриманих даних рентгенівських досліджень встановлено, що введення домішок вуглецевих наноструктур (~ 1 % ваг.) не призводить до утворення кристалічної фази.

Введення домішок одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок спричиняють зменшенню міжмолекулярної взаємодії між молекулами в матриці композиту. Композити з домішками вуглецевих нанотрубок, з даних рентгенівських досліджень, є однофазною речовиною.

Додавання оксиду графену до епоксидної матриці призводить до утворення багатофазної речовини, причому значення області ближнього порядку для домішок оксиду графену складає близько 20 Å.

Оптичні дослідження композиту з домішками оксиду графену вказують на нерівномірний розподіл кластерів графену у зразку, суттєве збільшення концентрації на краю зразків, що може бути пов'язане як з особливостями приготування зразка, так і з проведенням механічних випробувань.

Дисертаційна робота представляє оригінальні результати з дослідження структурних властивостей твердих азотів, полімерних плівок та композитів. Використання рентгенівської дифрактометрії та розрахункових методів дозволило отримати нові дані щодо поведінки молекулярних речовин під впливом зовнішніх факторів. Результати проведеної роботи можуть бути

застосовані для вирішення структурних завдань (визначення величини розміття зворотної ґратки) в теорії розсіювання рентгенівських променів, а також у розробці та дослідженні нових композитних матеріалів з необхідними фізичними властивостями.

**Ключові слова:** структура молекулярних твердих речовин, молекулярні кристали, полімери, композити, вуглецеві наноструктури, рентгенівська дифрактометрія, низькі температури, структурний фактор, середньоквадратичні відхилення, параметр орієнтаційного порядку, фазовий перехід порядок-безлад, функція радіального розподілу, квантовомеханічні розрахунки (метод DFT), оптична мікроскопія.

## ABSTRACT

*Hurova D.E.* Features of the structure of solid molecular compounds. Nitrogen  $^{14}\text{N}_2$  and  $^{15}\text{N}_2$  and polymers. – Qualification scholarly paper: a manuscript.

Thesis submitted for obtaining the Doctor of Philosophy degree in Natural Sciences, Speciality 104 — «Physics and Astronomy» (10 — Natural Sciences). — B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2024.

The dissertation presents the results of the structural studies of individual molecular compounds in crystalline and amorphous states. From the analysis of the intensities of X-ray diffractograms of solid  $^{14}\text{N}_2$  and  $^{15}\text{N}_2$  (solid nitrogen) in the orientationally ordered phase, the temperature dependences of the mean square displacement of nitrogen molecules from the lattice site and the orientational order parameter were obtained. Using the radial distribution function construction method and quantum mechanical calculations, changes in the structure of the poly (4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide) polymer film under the influence of external factors (uniaxial stretching and comprehensive compression) are investigated. The structural characteristics of composites based on epoxy resin with impurities of carbon nanostructures (copolymers, single- and multi-walled carbon nanotubes, graphene oxide) are studied using the methods of X-ray diffraction and optical microscopy.

**The introduction** provides a rationale for the relevance of the dissertation topic in both fundamental and applied aspects. The purpose, tasks, objects and methods of research are determined. The scientific novelty and practical significance of the obtained results are formulated. Information about publications, personal contribution of the researcher and approval of the results of the dissertation is provided. The structure and scope of the presented dissertation work are also described.

**The first chapter** presents a review of the literature. The properties of molecular compounds with Van der Waals bonds between molecules, including cryocrystals (solid H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, HCl, CH<sub>4</sub>, Ar, Ne) and polymers, are examined.

Molecular crystals are characterized by a transition from an orientationally disordered state to an orientationally ordered state (order-disorder transition). In the low-temperature phase, the molecules orient along the corresponding crystallographic directions and exhibit translational and librational vibrations. This complex vibrational motion of the molecules in the crystal complicates the correct interpretation of diffraction patterns obtained from the molecular crystal.

Special attention is given to the parameter of orientational order (OOP), which determines the degree of orientational order of molecules in the crystal. For <sup>14</sup>N<sub>2</sub> and <sup>15</sup>N<sub>2</sub> in the orientationally ordered phase, theoretical calculations of the amplitude of translational and librational vibrations of the molecules, as well as the parameter of orientational order, were conducted. Additionally, for <sup>14</sup>N<sub>2</sub>, the OOP was calculated using X-ray experiment data and nuclear quadrupole resonance.

The structural and mechanical studies of polyimide films under the influence of external forces were also reviewed. Previous research does not provide a complete picture of the processes occurring in the polymer film during uniaxial stretching at room temperature and during isotropic compression under helium temperatures.

The addition of dopants allows for the creation of materials with unique physical and mechanical properties. Currently, significant attention is given to the study of the mechanical properties of composites with nanostructure additives, although there are relatively few studies on the structure of such composites.

In **the second chapter**, the methodology of conducting X-ray structural studies of crystalline and amorphous compounds, as well as optical studies of epoxy resin with carbon nanostructure additives, is described in detail.

The chapter also outlines the methodology for performing low-temperature experiments (obtaining in situ samples in an X-ray cryostat), including temperature measurement and stabilization procedures.



For polymer samples, the procedure for sample preparation, conducting mechanical tests, and X-ray studies is described.

**The third chapter** is dedicated to structural studies and the analysis of the temperature dependence of X-ray reflection intensities from  $^{14}\text{N}_2$  and  $^{15}\text{N}_2$  in the orientationally ordered phase. A novel approach for describing the translational and librational vibrations of nitrogen molecules from experimental X-ray data is presented.

For the first time, the temperature dependence of the amplitude of translational vibrations of  $^{14}\text{N}_2$  molecules from the crystal lattice nodes in the orientationally ordered phase was obtained based on original X-ray studies. The obtained values were compared with calculations based on Debye theory, data on the sound velocities in  $^{14}\text{N}_2$ , and the theoretical Peresada approach.

The orientational order parameter and mean square displacement of the  $^{15}\text{N}_2$  molecules in the lattice nodes in the orientationally ordered phase were determined for the first time through calculations based on direct experimental measurements. Extrapolating the obtained values to 0 K and comparing them with theoretical data, it was shown that the orientational order parameter in  $^{15}\text{N}_2$  is not equal to 1, and the molecules exhibit librational vibrations even at 0 K. It was determined that the temperature at which  $^{15}\text{N}_2$  molecules begin to "freely" rotate significantly exceeds the phase transition temperature, being approximately 45 K.

**The fourth chapter** focuses on the study of structural changes in 4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide polymer films under uniaxial tension and isotropic compression. The radial distribution function method was used to describe the X-ray diffractograms. Additionally, quantum mechanical calculations were conducted, specifically the optimization of the geometry of the 4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide macromolecule monomer using the DFT (Density Functional Theory) method.

Using the radial distribution function method and quantum mechanical calculations, it was shown that under uniaxial tension, the film's molecular configuration transforms due to changes in the angles between the two aromatic

rings. In contrast, isotropic compression does not lead to noticeable changes in the geometry of the molecules but results in the mutual ordering of polymer chains.

**The fifth chapter** is dedicated to the investigation of composites based on epoxy resins with additives of copolymer, single- and multi-walled carbon nanotubes, and graphene oxide.

From the obtained X-ray study data, it was established that the addition of carbon nanostructure additives (~1% by weight) does not lead to the formation of a crystalline phase. The addition of single- and multi-walled carbon nanotubes causes a reduction in intermolecular interactions between the molecules of the composite matrix. According to X-ray studies, composites with carbon nanotube additives are single-phase substances.

The addition of graphene oxide to the epoxy matrix leads to the formation of a multiphase substance, with the near-order region for graphene oxide additives being approximately 20 Å.

Optical studies of the composite with graphene oxide additives indicate an uneven distribution of graphene clusters within the sample, with a significant increase in concentration at the sample edges. This may be related to mechanical testing as well as the quality of the substrate surface.

The dissertation presents original results on the investigation of the structural properties of solid nitrogen, polymer films, and composites. The use of X-ray diffractometry and quantum mechanical calculations has provided new insights into the behavior of molecular substances under external influences. The results of this work can be applied to solve structural problems (determining the magnitude of reciprocal lattice smearing) in the theory of X-ray scattering, as well as in the development and investigation of new composite materials with the required physical properties.

**Keywords:** molecular solids structure, molecular crystals, polymers, composites, carbon nanostructures, X-ray diffractometry, low temperature, structure factor, mean square displacement, orientational order parameter, order-disorder

phase transition, radial distribution function, quantum mechanical calculations (DFT method), optical microscopy.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧКИ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації у періодичних наукових виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science:*

1. Alekseeva L. A., Syrkin E. S., **Hurova D. E.**, Aksenova N. A., Galtsov N. N. and Feodosyev S. B. Translational vibrations in  $\alpha$ -N<sub>2</sub> from x-ray data. Low Temperature Physics. 2022. Vol. 48, No. 2. P. 113–116.  
<https://doi.org/10.1063/10.0009289>, Q3.
2. **Hurova D. E.**, Erenburg A. I., Aksenova N. A., Galtsov N. N. and Zinoviev P. V. Orientational order parameter and mean square displacement of solid heavy nitrogen in the low-temperature phase. Experimental data. Low Temperature Physics. 2023. Vol. 49, No. 10. P. 1184–1189.  
<https://doi.org/10.1063/10.0020873>, Q3.
3. **Hurova D. E.**, Cherednichenko S. V., Aksenova N. A., Vinnikov N. A., Dolbin A. V. and Galtsov N. N. Structural studies of epoxy resin with impurities of carbon nanostructures. Low Temperature Physics. 2024. Vol. 50, No. 2. P. 167–170.  
<https://doi.org/10.1063/10.0024329>, Q3.
4. **Hurova D. E.**, Geidarov V. G., Braude I. S., Aksenova N. A., Stepanian S. G., Adamowicz L. and Galtsov N. N. Structural studies of amorphous polymer films: Experiment and calculation. Low Temperature Physics. 2024. Vol. 50, No. 3. P. 272–278.  
<https://doi.org/10.1063/10.0024972>, Q3.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації*

5. Alekseeva L.A., Syrkin E.S., **Hurova D.E.**, Aksenova N.A., Galtsov N.N. Mean squared displacement of molecules in the low-temperature phase of solid Nitrogen//in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics», 2021, Kharkiv, Ukraine, P. 109.

6. **Hurova D.E.**, Geidarov V.G., Aksenova N.A., Galtsov N.N. Scattering by molecules of the Kapton H polymer. Amorphous films//in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics», 2021, Kharkiv, Ukraine, P. 184.
7. **Hurova D.E.**, Erenburg A.I., Aksenova N.A., Alekseeva L.A., Galtsov N.N., Temperature behavior of the thermal factor of scattering in the ordered phase of solid Nitrogene-15, //in Book of Abstracts “Multiscale Phenomena in Condensed Matter online conference for young researchers (YOUNG MULTIS 2023)”, Krakiv, Poland (online), P.73.
8. **Hurova D.E.**, Erenburg A.I., Aksenova N.A., Galtsov N.N., Determination of orientational order parameter in the low-temperature phase of solid Nitrogen-15//in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM & LTP 2023) », 2023, Kharkiv, Ukraine P. 104.
9. **Hurova D.E.**, Geidarov V.G., Aksenova N.A., Braude I.S., X-ray studies of the P-MA polyimide films under external action//in Book of Abstracts “8<sup>th</sup> international conference Nanobiophysics: fundamentl and applied aspects, 2023, Kyiv, Ukraine, P.93.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРА ТВЕРДИХ ТІЛ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	24
1.1. Кристаличні тверді тіла.....	26
1.1.1. Класичні молекулярні кристали.....	26
1.1.2. Розсіювання молекулярними кристалами у розупорядкованій фазі .....	27
1.1.3. Структура молекулярного двохатомного кристалу, утвореного лінійними молекулами, в низькотемпературній фазі.....	29
1.1.4. Параметр орієнтаційного порядку.....	31
1.1.5. Розсіювання в орієнтаційно упорядкованій фазі твердого азоту...33	
1.1.6. Експериментальні значення параметра орієнтаційного порядку (ПОП), визначеного зі структурних даних для моноатомних молекул..35	
1.2. Полімери .....	37
1.2.1. Механічні властивості полімерів .....	40
1.2.2. Полііміди .....	42
1.2.3. Синтез поліімідів .....	42
1.2.4. Структурні та механічні дослідження поліімідної плівки полі-4,4'-діфініленоксид-піромеллітімід (РМ) .....	44
1.3. Композити .....	48
Висновки до розділу 1 .....	49
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ .....	51
2.1. Рентгенівський дифрактометр ДРОН .....	51
2.2. Схема фокусування по Бреггу-Брентано ( $\Theta - 2$ сканування) .....	52
2.3. Похибки в рентгеноструктурних дослідженнях .....	55
2.4. Рентгенівський гелієвий кріостат .....	56
2.5. Вимірювання та стабілізація температури .....	59
2.6. Деталі проведення експерименту .....	60

	15
2.5.1. Тверді азоти .....	60
2.5.2. Полімерні плівки .....	61
2.5.3. Композити .....	62
Висновки до розділу 2 .....	64
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРА ТВЕРДОГО АЗОТУ В УПОРЯДКОВАНІЙ ФАЗІ...	65
3.1. Опис рентгенівських дифрактограм, отриманих від $^{14}\text{N}_2$ та $^{15}\text{N}_2$ в орієнтаційно упорядкованій фазі .....	66
3.2. Опис трансляційних та лібраційних коливань для твердого $^{14}\text{N}_2$ .....	72
3.3. Дослідження трансляційних та лібраційних коливань у твердому $^{15}\text{N}_2$ .....	76
Висновки до розділу 3 .....	82
РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМІДНИХ ПЛІВОК ПОЛІ-4,4'-ДІФІНІЛЕНОКСІД-ПІРОМЕЛЛІТІМІД .....	84
4.1. Рентгенівські дані .....	85
4.2. Побудова кривих радіального розподілу .....	87
4.3. Будова макромолекули полі-4,4'-діфініленоксид-піромеллітід .....	94
4.4. Аналіз кривих функцій радіального розподілу .....	98
Висновки до розділу 4 .....	98
РОЗДІЛ 5. ВИЯВЛЕННЯ СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ З ДОДАВАННЯМ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР .....	101
5.1. Епоксидна смола з домішками вуглецевих нанотрубок .....	104
5.2. Епоксидна смола з домішками оксиду графену.....	108
5.2.1. Рентгенівські дослідження .....	108
5.2.2. Оптична мікроскопія .....	110
Висновки до розділу 5 .....	115
ВИСНОВКИ .....	116
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	119
ДОДАТОК А .....	134
ДОДАТОК Б .....	135

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

МК – молекулярний кристал;

$F(\mathbf{Q}), F(\mathbf{q})$  – структурний множник (амплітуда розсіювання);

$\mathbf{q}, \mathbf{Q}$  – вектор оберненої (зворотної) ґратки;

$\eta$ , ПОП – параметр орієнтаційного порядку;

$P_2$  – поліном Лежандра;

$\theta$  – кут, який формується між напрямком миттєвої орієнтації лінійної молекули та середнім положенням молекулярної вісі;

$j_i(x)$  – сферичні функції Бесселя;

$f_N$  – атомний коефіцієнт розсіювання;

$f_{cc}$ , ГЦК – гранецентрована кубічна ґратка;

RDF – функція радіального розподілу;

QRD – крива радіального розподілу;

rGO – відновлений оксид графену;

$\Phi(\theta)$  – фактор Лоренца;

$\Theta$  – кут дифракції рентгенівського випромінювання;

$e^{-Bj}$  – тепловий множник;

$\langle u^2 \rangle$ , СКВ – середньоквадратичні відхилення атома з вузла кристалічної ґратки (положення рівноваги);

$F_r(\vec{S})$  – амплітуда розсіювання «регулярних» рефлексів  $f_{cc}$  ґратки;

$F_s(\vec{S})$  – амплітуда розсіювання «надструктурних» рефлексів;

PM – поліїмід, що складається з макромолекул полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід;

DFT – теорія функціоналу густини (density functional theory).



## ВСТУП

### Обґрунтування вибору теми дослідження

Останнім часом спостерігається вибуховий розвиток в дослідженні та застосуванні молекулярних речовин в промисловості (покриття, новітні матеріали), побуті та фармакології. Цей факт зумовлює необхідність вивчення фізичних властивостей, а також процесів, що протікають у молекулярних речовинах.

У якості модельних об'єктів для дослідження фізичних властивостей молекулярних твердих тіл, протягом багатьох років застосовуються криокристали (затверділі гази). На молекулярних речовинах даного класу були проведені дослідження квантової дифузії (в твердому розчині  $^4\text{He}$  -  $^3\text{He}$ ) [1], фазових переходів (магнітних у твердому кисні та переходів порядок-безлад в кристалі, утвореному лінійними молекулами [2, 3]).

Слід зазначити, що при всій кількості досліджень фазового переходу, який пов'язаний зі зміною оберտального стану молекул, на даний момент не існує єдиного підходу для опису динаміки молекули в орієнтаційно упорядкованій фазі, що базується на аналізі даних структурних досліджень.

Тож актуальним є структурні дослідження молекулярних кристалів та процесів, що в них протікають, на прикладі твердих азотів  $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}_2$  в орієнтаційно упорядкованій фазі.

Інший напрямок, який розглядається в даній роботі, це, використовуючи рентгенівську дифрактометрію, описати процеси, що протікають в полімерних плівках при зовнішньому впливі. Для аналізу були обрані поліімідна плівка полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід (далі – РМ) після одновісної деформації та витримці при гелієвих температурах.

Окрім цього було проведено дослідження особливостей структури композитів на основі епоксидної смоли (з додаванням кополімерів, одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок і оксиду графену), які піддавались зовнішньому впливу.

Причиною, яка вплинула на вибір перелічених речовин для дослідження, є незвична поведінка цих матеріалів при механічних випробуваннях, результати яких, на даний час, не описуються в рамках єдиної теорії. Дослідження структури полімерних плівок та композитів дозволить зрозуміти природу процесів, що відбуваються в полімерних матеріалах.

Таким чином, дисертаційна робота наразі є актуальною з точки зору як фундаментальної, так і прикладної науки.

### **Мета і завдання дослідження**

**Метою** дисертаційної роботи є дослідження структури молекулярних речовин в кристалічному та аморфному станах.

**Завдання** дисертаційної роботи полягають у наступному:

- Використовуючи експериментальні рентгенівські дані, розрахувати значення амплітуди трансляційних та лібраційних коливань твердого азоту  $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}_2$  в орієнтаційно упорядкованій фазі;
- Описати процеси, які впливають на зміну структури полімерних плівок в результаті зовнішнього впливу (одновісна деформація та всебічне стискання);
- Дослідити, які зміни відбуваються в структурі полімерних композитів на основі епоксидної смоли з домішками вуглецевих наноструктур в результаті механічних випробувань.

**Об'єктами** дослідження є:

- Трансляційні та лібраційні коливання твердого азоту  $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}_2$  в орієнтаційно упорядкованій фазі;
- Процеси, що протікають в структурі полімерної плівки полі-4,4'-діфніленоксид-піромеллітімід при зовнішньому впливі;
- Вплив додавання в матрицю епоксидної смоли вуглецевих наноструктур (кополімерів, одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок та оксиду графена) на структуру композитів.

### **Предметом** дослідження є

- Аналіз рентгенівських дифрактограм від твердих  $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}_2$  в температурному інтервалі існування орієнтаційно упорядкованої фази;
- Структура та геометрія мономерної ланки поліімідної плівки полі-4,4'-діфініленоксид-піромеллітімід після одновісної деформації та витримці при гелієвих температурах;
- Особливості структури композитів на основі епоксидної смоли з домішками вуглецевих наноструктур.

### **Методи дослідження**

Для вирішення поставлених завдань у дисертаційній роботі були використані експериментальні і розрахункові методи дослідження:

- Рентгенівська дифрактометрія;
- Оптична мікроскопія;
- Розрахункові методи (в тому числі квантовомеханічні розрахунки).

### **Наукова новизна отриманих результатів**

Основними результатами, що виносяться на захист, є:

1. **Вперше** отримана температурна залежність амплітуди трансляційних коливань  $^{14}\text{N}_2$  в орієнтаційно упорядкованій фазі за даними оригінальних рентгенівських досліджень.
2. Для  $^{15}\text{N}_2$  в орієнтаційно упорядкованій фазі **вперше** було розраховано параметр орієнтаційного порядку та середньоквадратичні відхилення молекули з вузла ґратки на підставі прямих експериментальних методів. Було показано, що температура, при якій молекула  $^{15}\text{N}_2$  починає, в середньому, «вільно» обертатись, вище температури фазового переходу, і становить близько 45 К.
3. **Вперше** встановлено характер змін, що відбуваються в макромолекулах полі-4,4'-діфініленоксид-піромеллітімід полімерної плівки під дією зовнішнього механічного впливу. З використанням методу побудови

функцій радіального розподілу та на підставі квантовомеханічних розрахунків показано, що при одновісному розтягуванні плівки трансформується сама конфігурація молекул за рахунок змін кутів між двома ароматичними кільцями. Натомість, всебічне стискання не призводить до помітних змін в геометрії молекул, а відбувається взаємне упорядкування полімерних ланцюгів.

4. Проведені структурні дослідження композитів на основі епоксидної смоли з додаванням вуглецевих наноструктур дозволили стверджувати, що введення домішок вуглецевих нанотрубок призводить до зменшення (послаблення) взаємодії молекул в матриці композиту, при цьому композити з домішками вуглецевих нанотрубок є однофазною речовиною. Додавання оксиду графена до епоксидної матриці призводить до утворення багатофазної речовини. Розмір області ближнього порядку для фази оксиду графена в композиті складає близько 20 Å.

### **Практичне значення отриманих результатів**

Результати досліджень, що представлені в дисертаційній роботі, мають як фундаментальне, так і практичне значення для подальших досліджень.

Описаний метод розрахунку трансляційних та лібраційних коливань, запропонований на основі аналізу експериментальних рентгенівських даних, може бути застосований в теорії розсіювання рентгенівських променів на молекулярних кристалах.

Було показано, що у ряді полімерів відбуваються незворотні процеси, які можуть впливати на структурні характеристики даних матеріалів.

Було виявлено, що використання у якості домішок вуглецевих наноструктур (оксиду графена) не призводить до утворення однорідної суміші.

### **Особистий внесок здобувачки**

Наукові праці [4-7], результати яких є основою даної дисертації, виконані дисертанткою у співавторстві. Експериментальні дослідження виконувались у групі М.М. Гальцова у відділі теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України. Постановка задач ставилась спільно з науковим керівником О.І. Кривчіковим.

У роботах [4, 5] дисертантка проводила аналіз літературних даних, приймала участь в обробці експериментальних дифрактограм, отриманих від  $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}_2$  в орієнтаційно упорядкованій фазі, в розрахунках параметра орієнтаційного порядку та середньоквадратичних відхилень молекул азоту з вузла ґратки, обговоренні результатів, та публікації у наукових виданнях.

У роботі [6] дисертантка проводила оптичні дослідження зразків, приймала участь у проведенні експерименту (зйомці рентгенівських дифрактограм, отриманих від композитів з додаванням вуглецевих наноструктур), виявленню структурних особливостей композитів з домішками різного типу, обговоренні та публікації результатів.

У роботі [7] здобувачка приймала участь у розрахунках функції радіального розподілу для поліїмідної плівки (в початковому стані, після деформації за кімнатної температури, та після витримки при гелієвих температурах), обробці та аналізі отриманих результатів, підготовці і публікації статті.

### **Апробація матеріалів дисертації**

Наукові результати, які увійшли до дисертаційної роботи, представлено на міжнародних конференціях:

- II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM&LTP, 2021, 6-12 June 2021, Kharkiv, Ukraine);
- “CryoCourse 2022” workshop, 9-21 September, 2022, Heidelberg, Germany.

- III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM&LTP 2023, 5-11 June 2023, Kharkiv, Ukraine).
- Multiscale Phenomena in Condensed Matter – "YOUNG MULTIS 2023", 3-5 July, 2023, Poland, Krakiv (online).
- 8th International Conference “NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects” (NBP–2023), 3–6 October, 2023 Kyiv, Ukraine.

### **Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами**

Дослідження, які є основою дисертаційної роботи, виконані у відділі теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна Національної академії наук України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчих тем: «Термодинамічні властивості наноструктурованих систем, композитів, молекулярних твердих тіл в екстремальних умовах низьких температур» (номер держреєстрації 117U002290, шифр Ф 9-11, термін виконання 2017 – 2021 рр.) та «Теплофізичні властивості, структура та низькотемпературна динаміка наноструктур, кристалічних і аморфних молекулярних систем в умовах екстремальних температур» (номер держреєстрації 0122U001504, шифр Ф 9-12, термін виконання 2022 – 2026 рр.) та в рамках наукового проєкту Національного фонду досліджень України «Квантове тунелювання коливальних збуджень в теплопровідності кристалічних та аморфних матеріалів і композитів» (номер держреєстрації 0121U111445, шифр 2020.02/0094, термін виконання 2020 – 2023 рр.)

### **Публікації**

Основні наукові результати дисертаційної роботи представлено у 9 наукових працях: у тому числі в 4 статтях у наукових журналах [4-7], що індексуються у наукометричних базах даних Scopus та Web of Science, та 5 тез доповідей у збірниках праць міжнародних наукових конференцій [8-12].

## **Структура та обсяг дисертації**

Дисертаційна робота складається з анотації, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, п'яти оригінальних розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та двох додатків. Загальний обсяг дисертації складає 135 сторінок. Робота містить 46 рисунків, 8 таблиць та список використаних джерел з 148 найменувань на 15 сторінках.

## РОЗДІЛ 1

### СТРУКТУРА ТВЕРДИХ ТІЛ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

Властивості твердих тіл тісно пов'язані з їхньою структурою. В фізиці твердого тіла розрізняють *кристалічний* та *аморфний* стан досліджуваних об'єктів [13, 14].

На Рис.1.1 приведений приклад розташування атомів Si та O в кристалічній та аморфній структурі твердого SiO<sub>2</sub> [15].

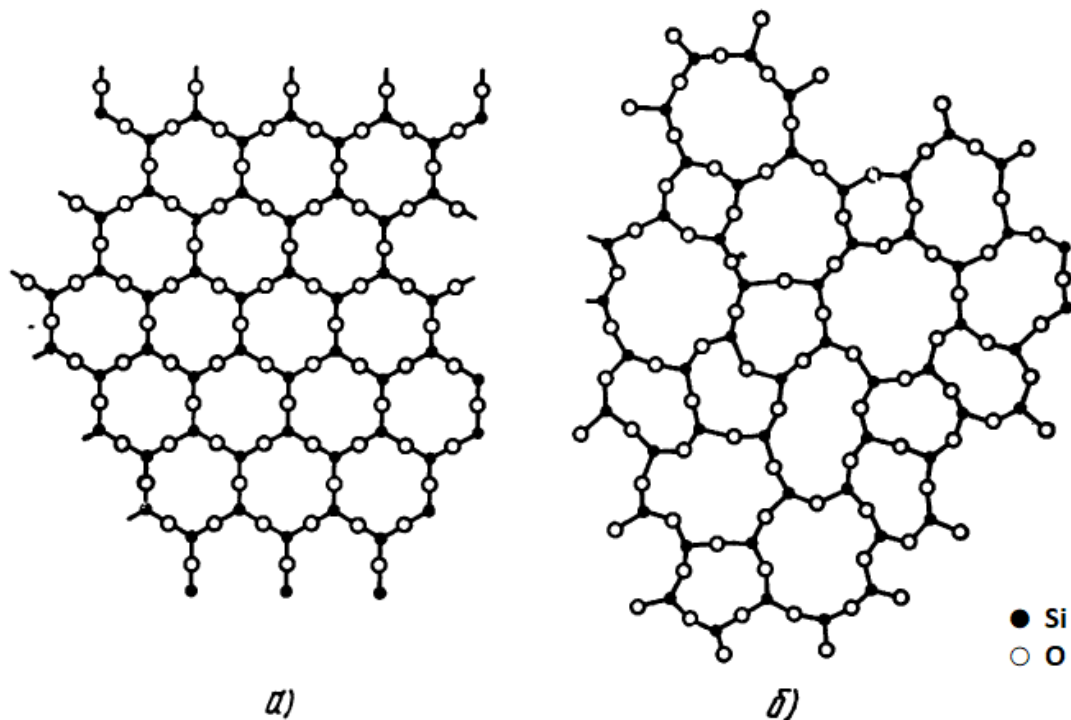


Рис. 1.1. Будова SiO<sub>2</sub> в а) в кристалічному та б) аморфному станах.

Внаслідок закономірного розміщення та впорядкування атомів *кристалічний* стан характеризується наявністю як дальнього, так і ближнього порядку.

Дальній порядок – це розташування атомів чи молекул, які повторюються (трансляються) на необмежено великих відстанях. А ближній порядок – це упорядкованість у взаємному розташуванні атомів або молекул у речовині, яка повторюється на відстанях, співрозмірних з відстанями між



атомами (молекулами), тобто закономірність в розташуванні найближчих сусідів у межах їхньої безпосередньої взаємодії [16].

Це проявляється на дифракційній картині (Рис. 1.2 а [17]), де спостерігаються дифракційні максимуми (симетричний пік, який можна описати однією або декількома дзвоноподібними функціями, що мають напівширину не більше, ніж  $0,5^\circ$ ), які пов'язані з наявністю упорядкованості в кристалі.

*Аморфні* (склоподібні) тіла характеризуються виключно наявністю лише ближнього порядку. На дифракційній картині це проявляється наявністю широкого максимуму (гало) на малих кутах відображення (Рис. 1.2 б [18]).

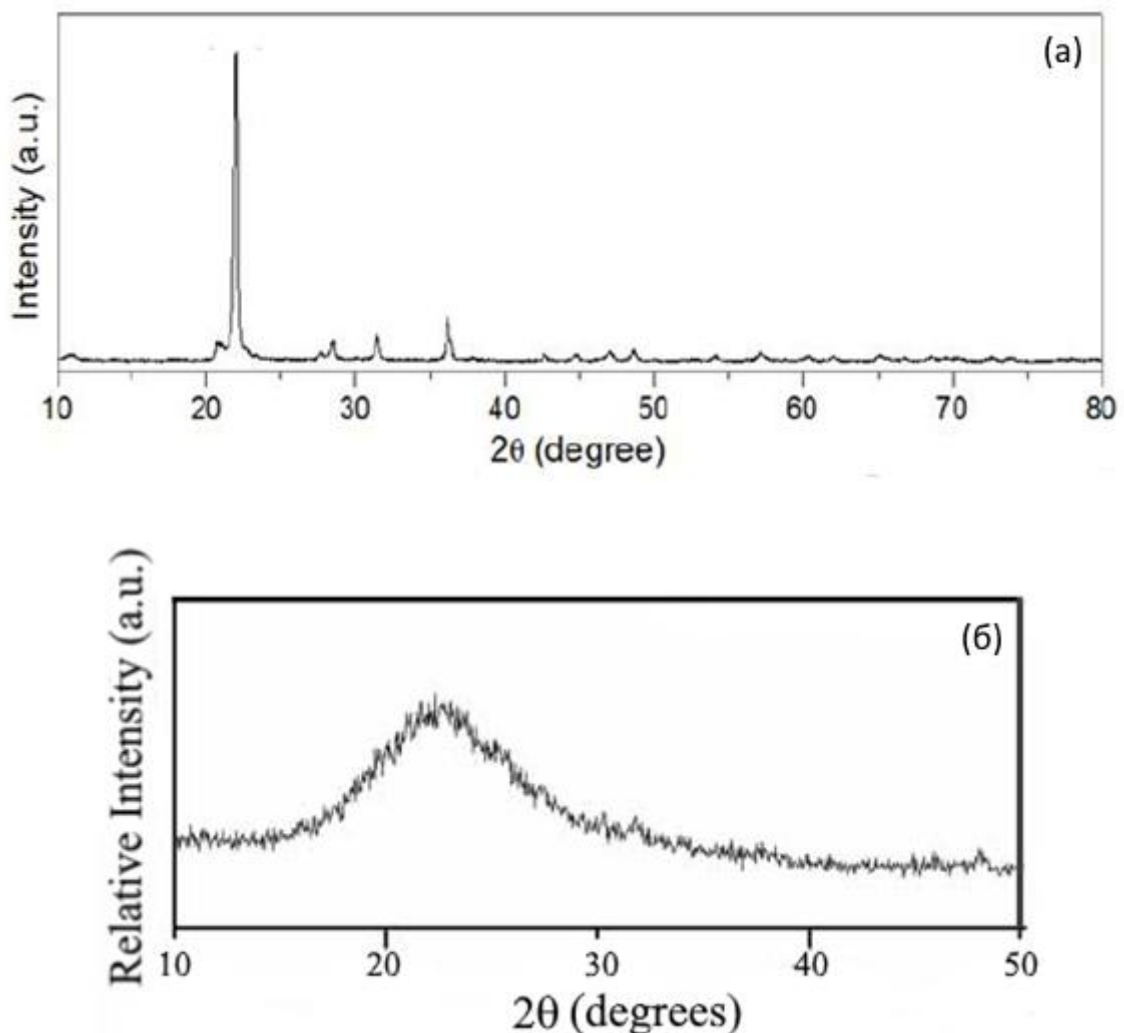


Рис. 1.2. Рентгенівські дифрактограми, отримані від  $\text{SiO}_2$  в кристалічному (а) та аморфному (б) станах.

## 1.1. Кристалічні тверді тіла

За типами взаємодії кристалічні речовини можна поділити на чотири основних типи: іонний, ковалентний, металевий і молекулярний.

В дисертаційній роботі проведені дослідження твердих речовин з молекулярним типом зв'язку.

Кристали з *молекулярним* зв'язком – це кристали, які складаються з електрично нейтральних атомів чи молекул, у яких взаємодія всередині молекули на порядки більша, чим між молекулами (Ван дер Ваальсовий зв'язок). До них відносяться кріокарстали (тверді  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $HCl$ ,  $CH_4$ , аргон, неон), полімери, кристали, що утворені органічними або неорганічними молекулами (бензол, спирти і т.д.) та інші [19, 20].

### 1.1.1. Класичні молекулярні кристали

Як було зазначено, типовим представником класичних молекулярних кристалів є тверді тіла які були утворені простими молекулами ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $HCl$ ,  $CH_4$ ,  $Ar$ ,  $Ne$ ), які за нормальних умов знаходяться в газовому стані.

З огляду на те, що геометрія молекул відрізняється від сферичної, молекула в кристалі характеризується як трансляційними (зміщення центру мас молекули), так і лібраційними (зміщення, у якому центр мас молекули залишається нерухомим) коливаннями. З цього випливає, що для більшості молекулярних кристалів (МК) за низьких температур існує фазовий перехід першого роду, який обумовлений водночас як трансляційними зміщеннями молекул як одного цілого, так і зміною обертального руху молекул. Це означає, що в низькотемпературній фазі молекула орієнтується своїми молекулярними осями вздовж кристалографічних напрямів [2, 3].

Такий складний коливальний рух молекули в кристалі ускладнює правильну інтерпретацію дифракційних картин, отриманих від молекулярного кристала. Так, наприклад, для  $fcc$  ґратки фулериту  $C_{60}$  на дифракційних картинах при кімнатній температурі відсутній дифракційний рефлекс типу  $(00l)$  (Рис. 1.3 [21]). Цей факт полягає в тому, що рентгенівське розсіювання

відбувається як на атомах вуглецю, так і на молекулі в цілому [22]. І тоді, інтенсивність рентгенівського розсіювання, згідно з роботами [22, 23] матиме вигляд:

$$I(\mathbf{Q}) \propto F_{mol}^2(\mathbf{Q}), \quad (1.1)$$

де  $\mathbf{Q}$  – вектор оберненої ґратки;

$F_{mol}$  - це молекулярний фактор розсіювання рентгенівських променів на молекулі фулерену  $C_{60}$ . Який, в свою чергу, є:

$$F_{mol}(\mathbf{Q}) \propto f_C(\mathbf{Q})\varphi(\mathbf{Q}), \quad (1.2)$$

де  $f_C$  – це атомарний фактор розсіювання рентгенівського випромінювання атомів вуглецю;

$\varphi$  – функція розподілу атомів вуглецю в молекулі фулерену  $C_{60}$ .

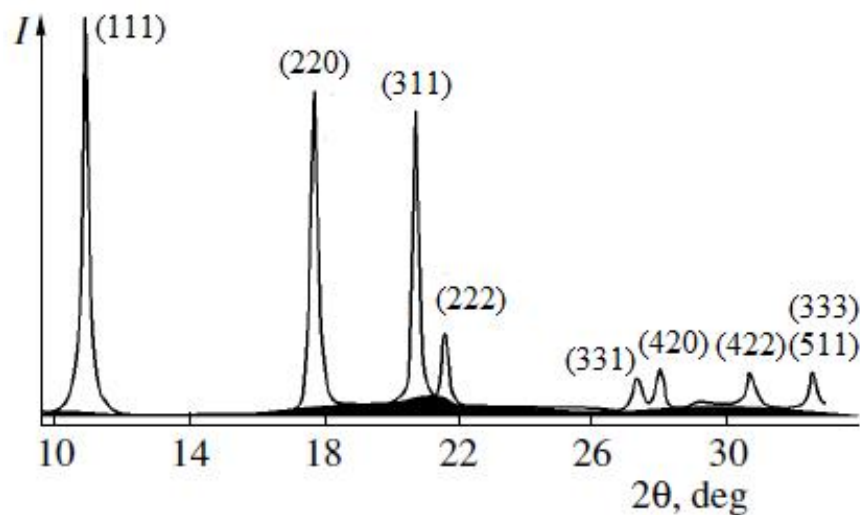


Рис. 1.3. Рентгенівська дифрактограма, отримана від твердого  $C_{60}$ .

### 1.1.2. Розсіювання молекулярними кристалами у розупорядкованій фазі

Вперше опис структурного множника в молекулярному кристалі для аналізу структурних даних (розсіювання нейтронів), було викладено у роботах W. Press, A. Huller [24-26], при дослідженні твердих парадеїтерію  $p\text{-D}_2$ , дейтерометану  $CD_4$  та броміду амонію  $ND_4Br$ . У цих роботах для опису амплітуди розсіювання застосовувалися сферичні функції Бесселя.

В роботі [24] був визначений структурний множник  $F(\mathbf{Q})$  для нейтронного розсіювання:

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_j \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j^0) \exp[-W_j(\mathbf{Q})] \sum_{\mu} F_{j\mu}^{rot}(\mathbf{Q}) \quad (1.3)$$

де  $j$  означає підсумовування по  $N$  молекулам в елементарній комірці;

$\mathbf{R}_j^0$  – положення молекулярного центру мас в  $j$ -ій молекулі;

$W(\mathbf{Q})$  фактор Дебая-Валлера;

$\mu$  – миттєве положення атомів у молекулі;

$F^{rot}(\mathbf{Q})$  – амплітуда розсіювання від молекули, що обертається:

$$F^{rot}(\mathbf{Q}) = 4\pi c_{01} j_0(Q\rho) = 4\pi c_{01} \frac{\sin(Q\rho)}{Q\rho} \quad (1.4)$$

де  $j_0(x)$ - сферична функція Бесселя;

$c_{01}$  – коефіцієнти розкладу кубічних гармонік [27];

$Q = \frac{\sin\theta}{\lambda}$ , де  $\theta$  – кут дифракції,  $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання;

$\rho$  – радіус сферичної оболонки, по якій «розмазані» атоми.

Цей підхід дозволяє розділити внески розсіювання, які вносять трансляційні та обертальні підсистеми. Слід зазначити, що цей вид опису застосовується для молекулярних кристалів, що складаються з орієнтаційно розупорядкованих молекул.

В орієнтаційно упорядкованій фазі молекулярних кристалів, молекули замість «вільного» обертання здійснюють лібраційні коливання [3]. Під лібраційним коливанням розуміємо середнє відхилення вісі молекули від середнього положення. Схематично це можна представити на Рис. 1.4.

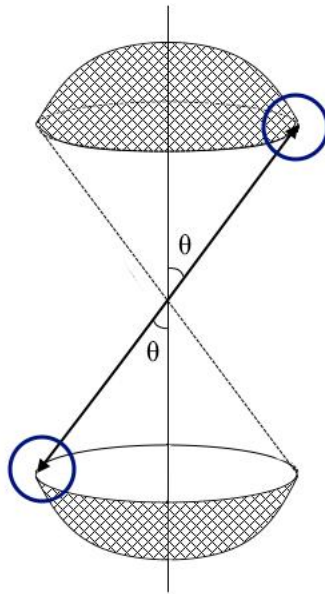


Рис. 1.4. Схематичне зображення лібраційних коливань для двоатомної молекули.

Заштрихована область – поверхня, на якій рівномірно «розмазуються» атоми двоатомної молекули.

### 1.1.3. Структура молекулярного двоатомного кристалу, утвореного лінійними молекулами, в низькотемпературній фазі

За даними структурних досліджень [28-31] в області низьких температур і нульового тиску МК, утворені лінійними молекулами, мають кубічну ґратку з чотирма молекулами на елементарну комірку, вісі яких спрямовані вздовж чотирьох просторових діагоналей куба. Якщо обидва напрямки діагоналей еквівалентні, просторова група симетрії визначається як  $Pa3$  (Рис. 1.5). В іншому випадку симетрія кристала має описуватися групою  $P2_13$ . Щоб описати утворення структури  $P2_13$ , необхідно припустити, що центри мас молекул зміщені відносно до центросиметричних позицій, які вони займають у структурі  $Pa3$  на деяку відстань  $\delta$  [3].

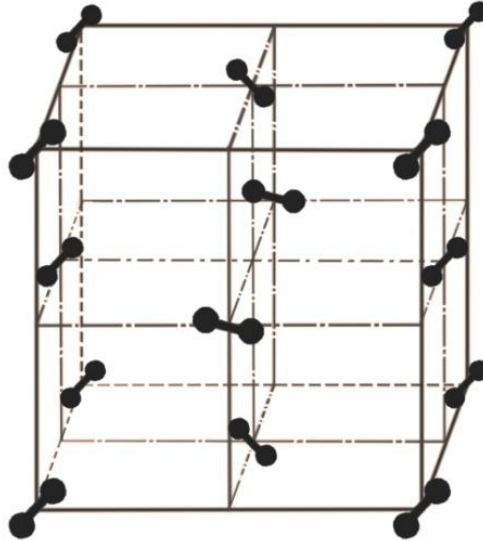


Рис. 1.5. Структура  $Pa3$  твердого  $^{14}\text{N}_2$  в орієнтаційно упорядкованій фазі.

У роботах Фельштейнера та ін. [32, 33], було показано, що взаємодія молекул  $\text{N}_2$  має квадруполь-квадрупольне походження. Також були проведені розрахунки центру мас молекул при мінімальній енергії взаємодії в ґратці.

Гудінгс і Хенкельман [34] використовували в своїх розрахунках параметру  $\delta$  комбінований потенціал, запропонований Коїном [35] (потенціал включає наряду з квадруполь-квадрупольною взаємодією валентні та дисперсійні сили). Автори робіт [32, 33, 34] сходяться в тому, що мінімум енергії ґратки досягається, якщо параметр  $\delta$  дорівнює нулю, тобто молекули  $\text{N}_2$  не зміщені відносно центросиметричних позицій. До такого ж висновку наводять і розрахунки, виконані в роботі [36], на основі атом-атомного потенціалу.

Початок дискусії про структуру орієнтаційно впорядкованої фази  $^{14}\text{N}_2$  було покладено Вегардом [28], який, ґрунтуючись на спостереженнях рентгенівських відображень (110), (310), заборонених для симетрії  $Fm3m$ , визначив просторову групу для  $\alpha$ -фази  $\text{N}_2$  як  $P2_13$ .

Подальші рентгенівські [29-40] та електроннографічні [41-44] дослідження  $^{14}\text{N}_2$  (азоту-14) сходяться в тому, що в низькотемпературній фазі кристалічна структура є примітивною кубічною  $Pa3$  з чотирма молекулами на

елементарну комірку, і молекули спрямовані вздовж кристалографічних напрямків  $\langle 111 \rangle$  (координати центру мас:  $0,0,0$ ;  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ) та здійснюють лібраційний рух (як було показано на Рис. 1.4). Якщо б молекули азоту в орієнтаційно упорядкованій фазі не здійснювали би коливання, то координати атомів азоту можна було записати наступним чином [45]:

$$\begin{aligned}
 x, x, x; \quad \frac{1}{2} + x; \frac{1}{2} - x; \bar{x}; \quad \bar{x}; \frac{1}{2} + x; \frac{1}{2} - x; \quad \frac{1}{2} - x; \bar{x}; \frac{1}{2} + x; \\
 \bar{x}; \bar{x}; \bar{x}; \quad \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} + x; x; \quad x; \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} + x; \quad \frac{1}{2} + x; x; \frac{1}{2} - x.
 \end{aligned}$$

В фізиці кріокристалів [3], на експериментальних дифракційних картинах від  $\alpha$ -фази  $N_2$  прийнято розділяти лінії відображень від  $fsc$  ґратки, де молекули «вільно обертаються», та відображення на «миттєвих» орієнтаціях молекул. Дані набори відображень відповідають законам згасання для примітивної кубічної ґратки [4, 5, 45, 46]. Докладніше цей підхід буде описаний у Розділі 4.

#### 1.1.4. Параметр орієнтаційного порядку

Для вивчення лібраційного руху лінійних молекул типу  $N_2$  ( $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$ ) в упорядкованій фазі молекулярних кристалів, використовується поняття параметра орієнтаційного порядку ( $\eta$ ) [54]. І він визначається наступним чином:

$$\eta = \langle P_2(\cos \theta) \rangle, \quad (1.5)$$

де кутові дужки означають термодинамічне і квантовомеханічне усереднення по обертальним станам;

$P_2$  – поліном Лежандра;

$\theta$  – кут, який формується між напрямком миттєвої орієнтації лінійної молекули та середнім положенням молекулярної вісі (Рис. 1.4).

Дослідженню орієнтаційного руху та впорядкування в лінійних молекулярних кристалах присвячено велику кількість робіт. Розрахунки

термодинамічних величин кристалів типу  $N_2$  у наближенні самоузгодженого поля (СУП) виконані в роботах [35, 47-49]. Метод СУП є найпростішим в плані розрахунку і дає якісно вірну картину опису колективних ефектів орієнтаційного розупорядкування. Однак, при використанні цього методу не враховуються кореляційні ефекти в динаміці лібраційного руху, внаслідок чого не вдається кількісно узгодити поведінку параметра порядку та лібраційної теплоємності поблизу точки фазового переходу з даними експерименту [50].

Найпростішим для розрахунку наближенням, яке враховує кореляційні ефекти, є гармонійне, приклад застосування даного наближення для кристалів типу  $N_2$  наведено в роботах [34, 51-53]. Однак відносно велика середня амплітуда лібрацій вже при нульовій температурі (що становить для  $N_2$ :  $\langle \theta \rangle^{1/2} \sim 18^\circ$ ) ставить під сумнів застосування гармонійного наближення для коректного опису лібраційного руху.

В теоретичних роботах Слюсарєва, Анцигіної та ін. [54-57] було запропоновано підхід, який дозволяє враховувати ангармонійні та кореляційні ефекти для опису лібраційної підсистеми лінійних МК.

У роботі [54] було розглянуто наближення самоузгодженого поля, в якому враховуються ангармонічні ефекти в одночастковій системі, та гармонійне наближення, в якому враховується кореляція під час руху молекул, але повністю нехтується ангармонізмами. У роботі [55] авторами було побудовано загальну теорію, яка дозволила розрахувати поведінку лібраційного руху лінійних молекул в кристалах типу  $N_2$ , а також температурні залежності параметра орієнтаційного порядку, теплоємності, середньої та вільної енергії лібраційної підсистеми. У роботі [56] були розраховані значення лібраційних частот та термодинамічні характеристики твердих  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$  в упорядкованій фазі (значення для  $N_2$  наведені в Таблиці 1.1). Також було проведено порівняльний аналіз теоретичних розрахунків та експериментальних раманівських і нейтронографічних даних.



Таблиця 1.1. Значення параметру орієнтаційного порядку для  $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}_2$ , які були розраховані в роботах Анцигіної та ін. [54-57].

T, K	0	10	15	20	24	28	20	32	34	
$\eta$	$^{14}\text{N}_2$	0.8633	0.8617	0.8544	0.8404	0.8244	0.8038	0.7916	0.7778	0.7621
	$^{15}\text{N}_2$	0.8690	0.8673	0.8598	0.8457	0.8297	0.8091	0.7972	0.7837	0.7685

Як можна побачити з Таблиці 1.1, теоретичні розрахунки значень параметра орієнтаційного порядку в 0 К є меншими за 1 (у випадку, коли параметр орієнтаційного порядку дорівнює 1, у досліджуваній ґратці відсутні коливання атомів або молекул). Це свідчить про те, що молекула азоту навіть в 0 К здійснює лібраційні коливання.

Одним із авторів теоретичного підходу для опису лібраційних коливань лінійних молекул є Манделл [58, 59]. Він запропонував теоретичний підхід для опису амплітуди розсіювання нейтронів двоатомних молекул в орієнтаційно упорядкованій фазі [58]. Для молекул  $\text{N}_2$  було розраховано параметр порядку, середня енергія, теплоємність, а також ряд інших характеристик.

Перші спроби використовувати інтегральну інтенсивність надструктурних рефлексів як міру орієнтаційного порядку та оцінити ефект великоамплітудних лібрацій відносяться до шістдесятих років, зокрема у дифракційних вимірюваннях Сандора та ін. [60, 61] на твердому DCI та DBr.

### 1.1.5. Розсіювання в орієнтаційно впорядкованій фазі твердого азоту

Авторами роботи О.А. Кленова та ін. [46] був запропонований спосіб визначення параметра орієнтаційного порядку для молекул  $\text{N}_2$  в упорядкованій фазі з експериментальних даних рентгенівської дифракції. Для даного методу, амплітуда розсіювання була представлена у вигляді:

$$F(\mathbf{q}) = 2f_N \sum_c \exp(2\pi i \mathbf{q} \mathbf{R}_c) \cos \xi(\mathbf{q} \mathbf{m}_c) \quad (1.6)$$

де  $\mathbf{q}$  – вектор оберненої ґратки;

$f_N$  – атомний коефіцієнт розсіювання для атома азоту;

підсумовування проводиться за чотирма підрешітками структури  $Pa\bar{3}$ , причому  $\mathbf{R}_c$  є центрами мас чотирьох молекул в 4 підрешітках;

$\mathbf{m}_c$  – миттєвий напрямок одиничного вектора вздовж відповідної молекулярної вісі в підрешітці  $c$ ;

$\xi = 2\pi d/a$ , де  $d = 0.54895 \text{ \AA}$  – половина міжатомної відстані в молекулі азоту [3];  $a$  – параметр ґратки. При  $T = 0$  і  $a = 5,648 \text{ \AA}$ ,  $\xi = 0,61058$  [2].

Далі, при усередненні косинуса у формулі (1.6), і розписуючи її за сферичними гармоніками, середнє значення косинуса набуває вигляду:

$$\overline{\cos[2\pi x(\mathbf{q}\mathbf{m})_c]} \approx j_0(\xi q) - 5\eta j_2(\xi q) G_c(\mathbf{q}) \quad (1.7)$$

де  $j_i$  – сферичні функції Бесселя; функція  $G_c(q)$  є не чим іншим, як поліном Лежандра  $P_2(\cos \theta_{m,n})$ , де  $\theta_{m,n}$  — кут між  $\mathbf{q}$  і  $\mathbf{m}_{c0}$  (віссю вздовж відповідних діагоналей куба у структурі  $Pa\bar{3}$ , Рис 1.4).

І остаточно амплітуда розсіювання для орієнтаційно упорядкованої фази твердого азоту набуває вигляду:

$$F(\mathbf{q}) \approx 2f_N \left[ j_0(\xi q) \sum_c \exp(2\pi i \mathbf{q}\mathbf{R}_c) - 5\eta j_2(\xi q) \sum_c G_c \exp(2\pi i \mathbf{q}\mathbf{R}_c) \right] \quad (1.8)$$

Як було показано в роботі [46], підсумовування  $P_2(\cos \theta_{m,n})$  по першій координаційній сфері кубічної симетрії дає нуль.

Отже, для регулярних рефлексів, для яких всі коефіцієнти  $\exp(2\pi i \mathbf{q}\mathbf{R}_c)$  рівні одиниці, другий член у рівнянні (1.8) буде відсутній. Легко також показати, що для аналізованої структури сума тих самих експоненціальних коефіцієнтів або «надструктурних» рефлексів дасть нуль у першому члені рівняння (1.8). Таким чином, структурний фактор  $F$  можна представити як:

$$F = 8f_N F_0 \quad (1.9)$$

де

$$F_0^{\text{reg}} = j_0(\xi q) \quad (1.10)$$

для «регулярних» рефлексів (коли другий член у (1.8) дорівнює нулю),

та

$$F_0^{\text{sup}} = -\frac{5}{4} j_2(\xi q) \sum_c G_c(\mathbf{q}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \mathbf{R}_c) \quad (1.11)$$

для «надструктурних» рефлексів (коли перший член (1.8) дорівнює нулю).

### 1.1.6. Експериментальні значення параметра орієнтаційного порядку (ПОП), визначеного зі структурних даних для моноатомних молекул

На дифракційних картинах, отриманих при дослідженні орієнтаційно упорядкованих фаз азоту [46] та парадейтерію [24, 25, 62] спостерігаються рефлекси, які характерні для кубічної ґратки. Умовно їх можна розділити на «регулярні» та «надструктурні» [46, 62]. Під «регулярними» ми розуміємо відбивання з індексами Міллера, що відповідають ГЦК ґратці, а саме:

$$\begin{cases} h + k = 2n, \\ k + l = 2n, \\ l + h = 2n, \end{cases} \quad (1.12a)$$

а «надструктурні»:

$$\begin{cases} h + k = 2n + 1, \\ k + l = 2n + 1, \\ l + h = 2n + 1. \end{cases} \quad (1.12b)$$

При аналізі виразу (1.8) можна стверджувати, що амплітуда розсіювання може бути представлена як: амплітуда розсіювання від ґратки з «регулярними» ( $f_r$ ) піками, і решітки з «надструктурними» ( $f_s$ ) піками:

$$\frac{F(\mathbf{q})}{f_a(\mathbf{q})} \equiv f_r(\mathbf{q}) + f_s(\mathbf{q}) \quad (1.13)$$

$f_a(\mathbf{q})$  – атомна амплітуда розсіювання.

Апробація даного методу проводилася при аналізі експериментальних значень інтенсивності орієнтаційно упорядкованих фаз твердого азоту та парадейтерію [46, 62].

В результаті аналізу рентгенівських дифрактограм були отримані температурні залежності параметра орієнтаційного порядку (Рис.1.6). Також отримані результати порівнювалися зі значеннями параметра орієнтаційного порядку з теоретичних досліджень [56], та з експериментальних даних ядерного квадрупольного резонансу (ЯКР) у роботах J. R. Brookeman, M. M. McEnnan, та T. A. Scott [50, 63].

Як можна побачити з Рис. 1.6, експериментальні значення ПОП для твердого азоту знаходяться в досить хорошому погодженні з теоретичною роботою [56].

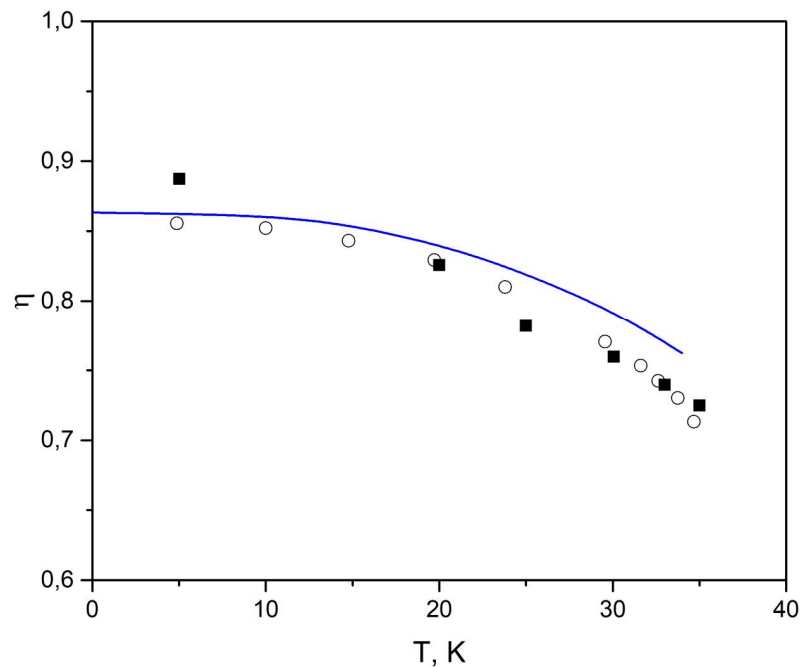


Рис.1.6. Температурна залежність параметра орієнтаційного порядку в твердому азоті-14.  $\circ$  – експериментальні дані, отримані в [63], суцільною лінією позначено дані теоретичних розрахунків в [56],  $\blacksquare$  позначено дані, отримані при рентгеноструктурному дослідженні [46].

Був проведений аналіз інтенсивності нейтронографічних даних, отриманих від твердого парадейтєрія [62, 64]. В результаті, розраховане, на основі експериментальних даних по методиці, описаній вище, значення ПОП,

екстапольоване до  $T=0\text{ K}$   $\eta=0,368$  є близьким до теоретичного значення  $\eta = \frac{2}{5}$ , отриманого в роботі [65].

## 1.2. Полімери

Полімерами називають синтетичні або природні речовини (неорганічні і органічні, аморфні і кристалічні), які утворюються повторенням численних елементарних ланок (мономерів) однакової або різної структури, з'єднаних в довгі макромолекули хімічними або координаційними зв'язками [66-70].

За будовою основного ланцюга полімери ділять на *гомоланцюгові* і *гетероланцюгові*.

Гомоланцюгові полімери мають основний ланцюг з однакових атомів (наприклад, з сульфуру  $-S-S-S-$ , карбону  $C-C-C-$ , фосфору  $-P-P-P-$ ).

Гетероланцюгові полімери мають основний ланцюг з різних типів атомів (наприклад  $C-O-$ ,  $-Si-O-$ ,  $-P=N-$ ). Стійкість гомоланцюгових і гетероланцюгових полімерів залежить від міцності зв'язків між атомами [68, 70].

За числом мономерних ланок в ланцюзі полімери поділяють на гомополімери та сополімери.

Гомополімери – складаються з однакових елементарних ланок (наприклад  $-A-A-A-$ ).

Сополімери – з двох чи більше елементарних ланок (наприклад,  $-A-B-C-$ ). Сополімери поділяють на статистичні (мають нерегулярний розподіл ланок, наприклад  $-A-B-B-A-B-A-B-B-A-$ ) та ті, що чергуються (мають регулярний розподіл ланок, наприклад  $-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-$ ) [68, 70].

За особливістю будови макромолекул полімери бувають [68-74]:

- *лінійні* – мономерні ланки, з'єднані ковалентними зв'язками в довгі ланцюги (Рис. 1.7 а),
- *розгалужені* – це полімери, в яких є бічні відгалуження від основного ланцюга макромолекули (Рис. 1.7 б). Бокові функціональні групи не є

відгалуженнями, наприклад, у макромолекулі полістиролу бензольні кільця не є відгалуженнями.

- *сітчасті* або просторові – полімер складається з багатьох взаємопов'язаних сегментів ланцюга, і між будь-якими двома атомами існує багато різних молекулярних шляхів (Рис. 1.7 в).

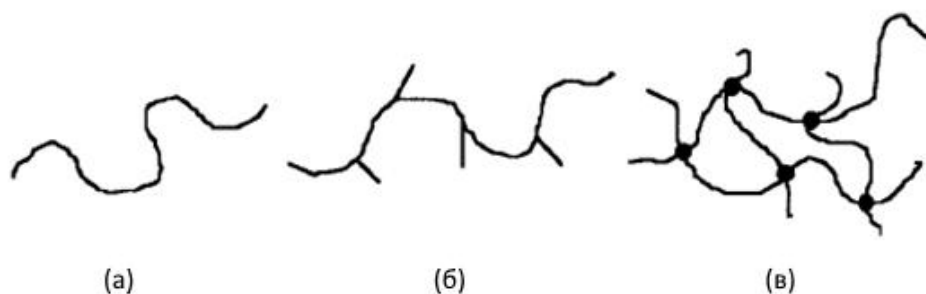


Рис. 1.7. Основні типи будови макромолекул полімерів: а) лінійна; б) розгалужена; в) сітчаста (просторова).

Макромолекулу умовно можна розбити на деякі сегменти – відрізки ланцюга полімеру, положення якого у просторі не залежить від положення сусідніх ланок. Чим більша гнучкість макромолекули, тим сильніше вона скручується в клубок під впливом теплового руху. Це її найбільш вірогідна та енергетично вигідна конфігурація (просторове розташування атомів макромолекул). Жорсткість молекули оцінюється довжиною сегменту, яка здебільшого визначає фізико-хімічні властивості полімерів: розчинність, тип деформації, діелектричні властивості та інші [70].

*Конформація* – це перемінний розподіл у просторі атомів чи груп атомів, що утворюють полімер [68]. Перехід з однієї конформації в іншу може відбуватись за рахунок обертання, повороту і коливання ланок навколо одинарних зв'язків під дією теплового руху чи зовнішніх сил і не супроводжуються розривом хімічних зв'язків [71].

Залежно від співвідношення величини зовнішніх сил і інтенсивності теплового руху можуть реалізовуватися різні конформації (Рис. 1.8) [69-71]:

- Статистичний клубок – це згорнута конформація. Вона утворюється, коли інтенсивність внутрішнього теплового руху переважає над зовнішнім впливом. Характерна для лінійних полімерів (поліестер, полібутен) та полімерів зі структурою сходинок (поліфеніленсілоксан).
- Спіраль – утворюється у полімерах за рахунок водневих зв'язків (характерна для білкових і нуклеїнових кислот).
- Глобула – дуже компактна частинка за формою близька до сферичної. Характерна полімерам з сильною внутрішньомолекулярною взаємодією (наприклад, у політетрафторетилену).
- Стрижень чи струна виявлена у алкілполіізоціанатів, така конформація реалізується за наявності сили, що не дає можливості макромолекулі проявити свою гнучкість і скрутитися в клубок.
- Складчаста конформація. Характерна полімерам в кристалічному стані (наприклад у поліестері).
- Конформація колінчастого валу реалізується у полі-п-бензаміді.

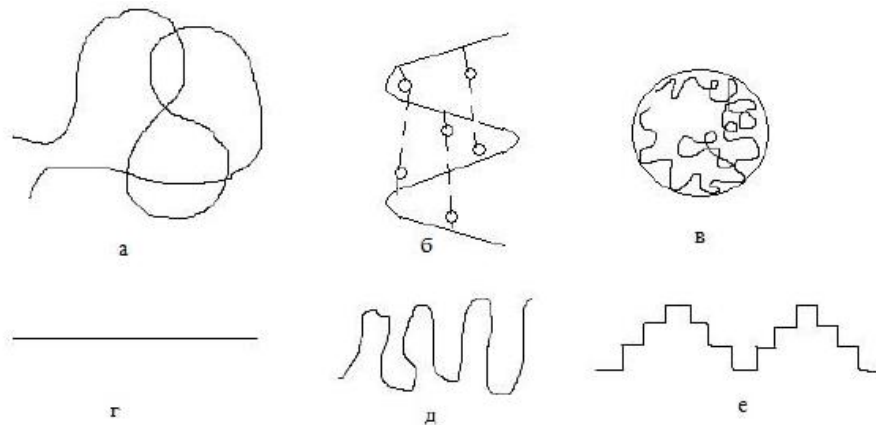


Рис. 1.8. – Конформації полімерів: а – статистичний клубок, б – спіраль (пунктиром показані водневі зв'язки між замісниками), в – глобула, г – струна, д – складчаста, е – колінчастий вал.

Тверді полімери можуть перебувати у двох фазових станах – аморфному та кристалічному. З кожним із цих станів пов'язаний певний комплекс механічних властивостей. Полімери переходять з одного фізичного стану в

інший при зміні температури, також на фазовий стан полімеру впливають особливості синтезу [66, 69-72].

Лінійні нерозгалужені макромолекули можуть щільно упаковуватися в пачки, утворюючи кристалічну структуру. Ці пачки у вигляді пластин утворюють кристали пластинчастої або округлої форми — сфероліти. Крім того, лінійні і розгалужені макромолекули здатні формувати глобули — згорнуті клубки макромолекул, які у випадку близьких діаметрів можуть бути вкладені в кристалічні ґратки. Полімери з просторовою структурою завжди мають аморфну структуру [66, 71].

### 1.2.1. Механічні властивості полімерів

В залежності від температури полімери, які знаходяться в аморфному стані, при деформації, можуть проходити кілька стадій: склоподібний, високоеластичний або в'язкотекучий стани. Вони різняться між собою за видами теплового поступального руху, за енергією молекулярної взаємодії та за типами деформації полімерів. Один і той же полімер може переходити з одного фізичного стану в інший при зміні температури.

Тому дуже зручно розглядати їх за допомогою термомеханічної кривої (Рис. 1.9), яка відображає залежність деформації полімеру ( $\epsilon$ ) від температури при постійній напрузі ( $\sigma$ ) [66, 69-72].

Термомеханічна крива аморфного полімеру ділиться на три ділянки, що відповідають трьом фізичним станам полімеру.

I ділянка відповідає *склоподібному* стану полімеру. У цьому стані у полімеру присутня дуже велика міжмолекулярна взаємодія, тому відсутній поступовий рух сегментів і ланцюга у цілому.

II ділянка термомеханічної кривої відповідає *високоеластичному* стану, який притаманний тільки полімерам та характеризується здатністю полімеру до високоеластичної деформації (значному зворотному змінненні форми тіла під впливом порівняно невеликих прикладених напруг).



III ділянка термомеханічної кривої – область *в'язкотекучого* стану, який характеризується рухомістю макромолекули як єдиного цілого і здатністю до пластичної незворотної (залишкової) деформації. Даний стан притаманний лише лінійним (незшитим) полімерам [70].

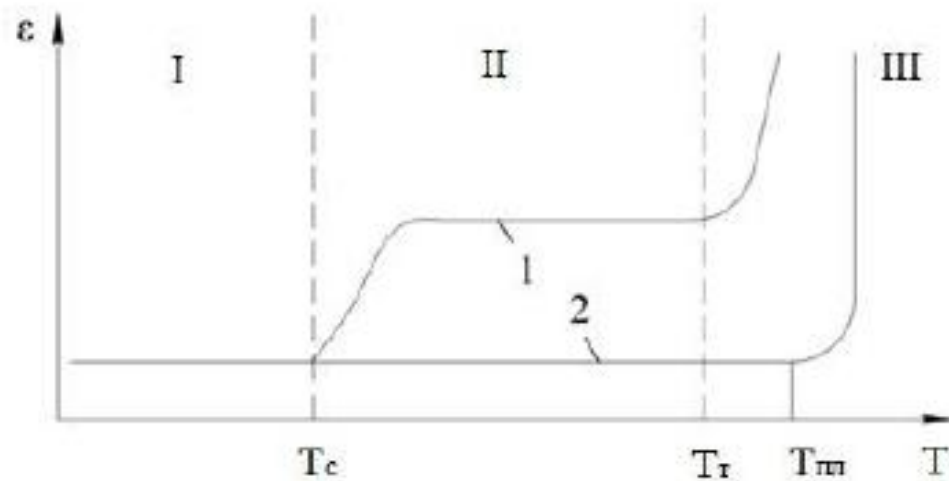


Рис. 1.9. Термомеханічні криві: 1 – аморфного полімеру; 2 – кристалічного полімеру.

Термомеханічна крива дозволяє визначити температури, при яких відбувається перехід полімеру з одного фізичного стану в інший. У аморфних полімерів ці переходи відповідають не одному значенню температури, а інтервалу температур. Температура, що відповідає переходу полімеру зі склоподібного стану у високоеластичний, називають температурою склування  $T_c$ , а температура, яка відповідає переходу з високоеластичного у в'язкотекучий стан – температурою текучості  $T_g$ . Температура, при якій відбувається крихке руйнування полімеру без деформування, називається температурою крихкості  $T_{кр}$ . Вона знаходиться у області склоподібного стану. В інтервалі температур  $T_{кр} - T_c$  проявляються властивості вимушеної еластичності [69-72].

У кристалічних полімерів термомеханічні криві мають інший вигляд (див. Рис. 1.9 крива 2): деформація їх залишається постійною аж до температури плавлення і різко зростає вище неї. Якщо деформувати полімер,

здатний до кристалізації, то спочатку він веде себе як звичайний аморфний полімер, проходить через області склоподібного та високоеластичного стану. Але так як у високоеластичному стані різко зростає рухливість сегментів, з'являється можливість орієнтації ланцюгів і настає «кристалізація» полімеру (процес, який пов'язаний з упорядкуванням полімерних ланцюжків, виникають області дальнього порядку), після чого він веде себе як звичайний кристалічний полімер [70].

Також слід зазначити, що не існує полімерів в чистому кристалічному або аморфному вигляді. Зазвичай полімерні речовини містять в собі кристалічні і аморфні ділянки, що визначається ступенем кристалізації. Для одного і того ж полімеру при різних умовах ступінь кристалізації може відрізнитись.

### 1.2.2. Полііміди.

Полііміди – це клас термостійких полімерів, молекулярна речовина (MP), яка містить у ланцюгу макромолекули імідну групу (Рис. 1.10). Імідні групи утворюються при поліконденсації ангідридів ароматичних тетракарбонових кислот з ароматичними діамінами [75].

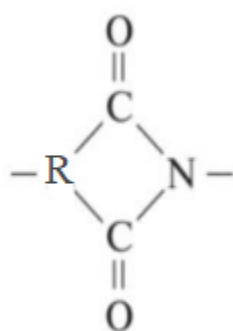


Рис. 1.10. Хімічна формула імідної групи.

### 1.2.3. Синтез поліімідів

За будовою та способом отримання полііміди можуть бути аліфатичними, аліциклічними та ароматичними, а за структурою – лінійними

та тривимірними. Найбільше практичне значення отримали ароматичні лінійні полііміди, завдяки їх високим фізико-механічним та теплофізичним властивостям в широкому температурному інтервалі [75-77].

Перший синтез аліфатичного полііміду було здійснено Боджертом та Реншоу у 1908 р [78]. Високомолекулярний ароматичний поліімід був уперше синтезований Едвардсом і Робінсоном в 1955 р (з наступними патентами Du Pont [79, 80]). У цьому методі синтез проводився у дві стадії: спочатку отримували розчин поліамінокислоти, який потім перетворювали на бажаний поліімід.

Одержання поліамідокислоти відбувається шляхом реакції діангідриду та діаміну при температурі навколишнього середовища в полярних апротонних розчинниках, таких як NMP (N-метилпірролідон), DMAc (N-диметилацетамід) або DMF (N,N-диметилформамід). Після цього поліамідова кислота дегідрациклізується до полііміду, як показано в наступних реакціях (Рис. 1.11):

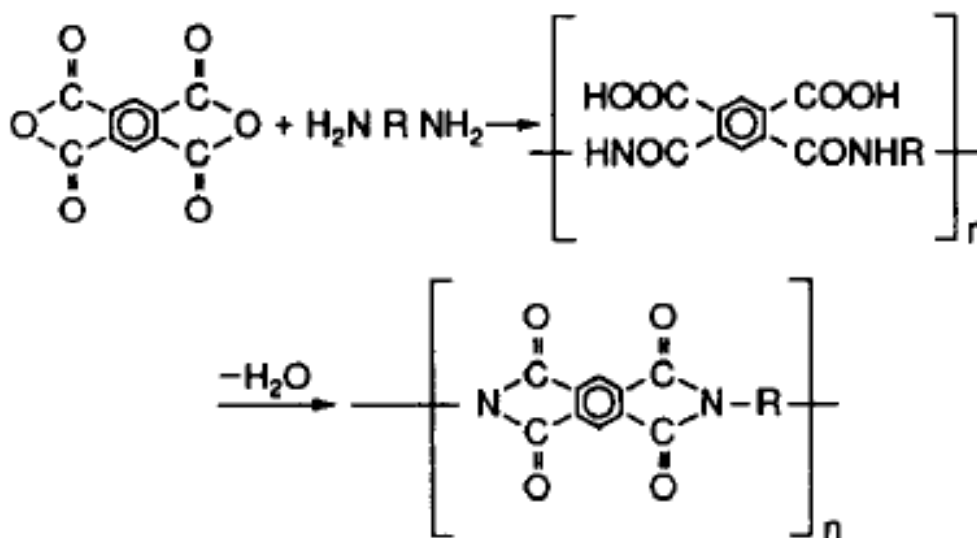


Рис. 1.11. Спосіб отримання ароматичних поліімідів.

Двостадійна реакція поклала початок величезній дослідницької та промислової діяльності в галузі поліімідів. Це зробило можливим утворення

розчинної, яка піддається обробці, поліамікислоти, а потім її перетворення в нерозчинний поліїмід, який важко піддається обробці [80-83].

Наразі відомо велике число ароматичних поліїмідів, які відрізняються природою і кількістю жорстких, стійких до температурних впливів ароматичних і гетероциклічних циклів; у тому числі конденсованих, з'єднаних між собою в основному полімерному ланцюгу одинарними зв'язками або різними атомами та групами атомів, що дозволяють широко регулювати жорсткість макромолекул та фізичні властивості поліїмідів [75, 77].

Найбільший інтерес представляють плівки (покриття), що складаються з полімерних ланцюжків полі-4,4'-діфініленоксид-піромеллітімід (PM) молекул. Плівки PM мають унікальні механічні властивості [84], термостабільність [77], електроопір та хімічні властивості [85, 86].

У твердому стані поліїмід PM може перебувати як в кристалічному, так і в аморфному стані [77, 87, 88].

#### **1.2.4. Структурні та механічні дослідження поліїмідної плівки полі-4,4'-діфініленоксид-піромеллітімід (PM)**

У роботі В.П. Солдатова та ін [89] були виконані дослідження механічних властивостей поліїмиду PM у широкому температурному інтервалі (Рис. 1.12).

При проведенні експериментів з вивчення деформації авторами було виявлено декілька особливостей, а саме:

- спостерігається однорідне (без утворення вираженої шийки) розтягнення робочої частини зразків, завдяки чому їх поверхня залишається гладкою та рівною (практично на всьому інтервалі температур, за винятком окремих випадків, що належать до деформації поблизу кімнатної температури, коли на поверхні зразків виникають нерівності, що створюють оптичні відблиски).
- сильна відмінність деформаційних кривих, що спостерігалися в цих експериментах, від кривих деформації, характерних для аморфних

полімерів, які широко описані у літературі [90]. Останні практично завжди мають максимум на межі плинності і спадаючу за ним гілку, що передуює деформації, яка протікає практично без зміцнення (рис. 1.12 б) [89].

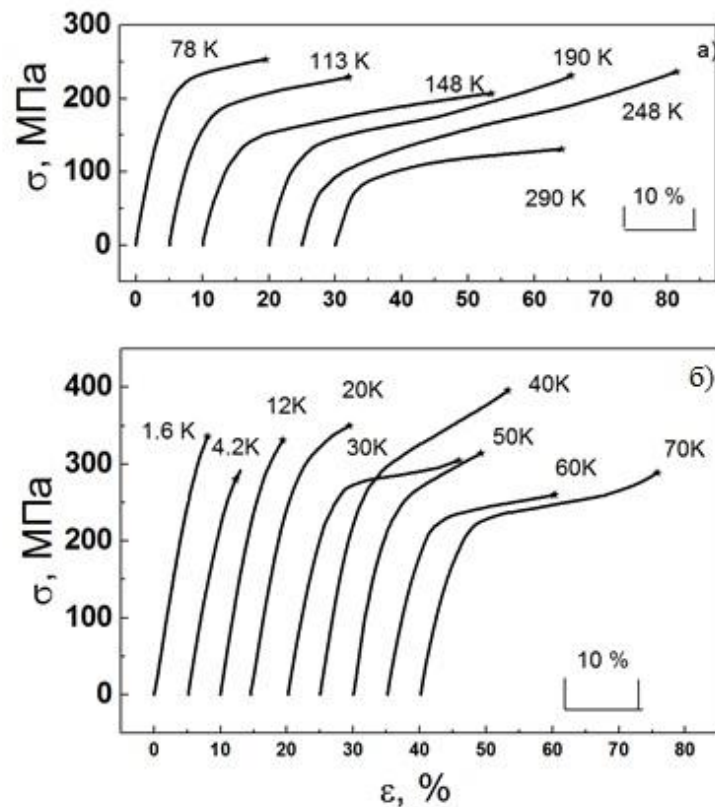


Рис.1.12. Діаграми розтягування полімерної плівки РМ в інтервалі температур 1,6–300 К.

Це суперечить з усталеною в літературі [90] думкою, що при температурах значно нижчих, ніж температура склування полімерів, деформовані зразки з даних матеріалів переходять у крихкий стан. Тому кінцева деформація поліімідної плівки РМ в області низьких температур вимагає для свого пояснення залучення механізмів, не пов'язаних з тепловою активацією, оскільки теплова енергія, що необхідна для такої активації, надзвичайно мала [89].

На Рис.1.13 наведено температурну залежність модуля пружності поліімідної плівки РМ.

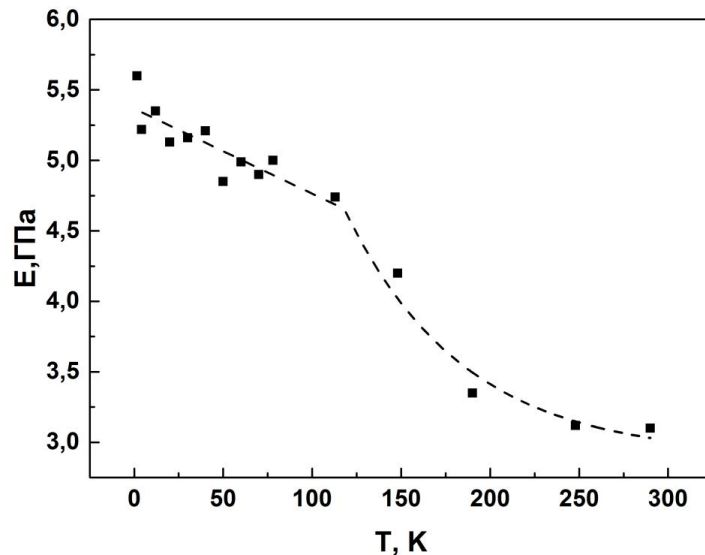


Рис. 1.13. Температурна залежність модуля Юнга поліімідної плівки РМ.

Відзначимо, що абсолютне значення модуля Юнга ( $E=3,1$  ГПа), визначене в роботі [89] при  $T=290$  К, практично збігається зі значенням ( $E=3,4$  ГПа), наведеному в [75] для температури 293 К. За величиною модуля Юнга можна судити про силу взаємодії між частинками, що утворюють тверде тіло. Як відомо [90], хімічним зв'язкам у молекулах полімеру відповідають модулі Юнга близько 100 ГПа, а слабкій молекулярній взаємодії – порядку 10 ГПа. За цими даними можна зробити висновок, що в РМ плівках між макромолекулами діє Ван-дер-Ваальсова взаємодія. Відповідно до цього, механічні властивості таких плівок визначаються виключно міжмолекулярною взаємодією [89].

Теоретичний опис процесів, що протікають в аморфних поліімідних плівках під дією зовнішніх факторів, наводяться в роботах [91-93]. Використовуючи молекулярно-кінетичну модель процесів високопластичної деформації полімерів автори в роботі [91] описують процеси, що протікають в аморфних плівках поліімиду при різних температурах, напругах деформації та швидкостях деформації [92, 93]. Запропонований підхід дозволив описати експериментальні криві деформації аморфної поліімідної плівки РМ при низьких температурах [84, 93].

У роботах Брауде [87, 94-96] були проведені структурні дослідження плівок полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітід, які піддавались механічним навантаженням за низьких температур (Рис. 1.14).

Було встановлено, що внаслідок зовнішніх впливів (деформації за кімнатної температури та витримки при азотних і гелієвих температурах) у плівках РМ відбувається зміна структури. На рентгенівських дифрактограмах широкий пік (гало) на малих кутах після навантажень стає не симетричним (Рис. 1.14), що може вказувати або на утворення нової аморфної фази (областей когерентного розсіювання), або на структурні зміни в плівках.

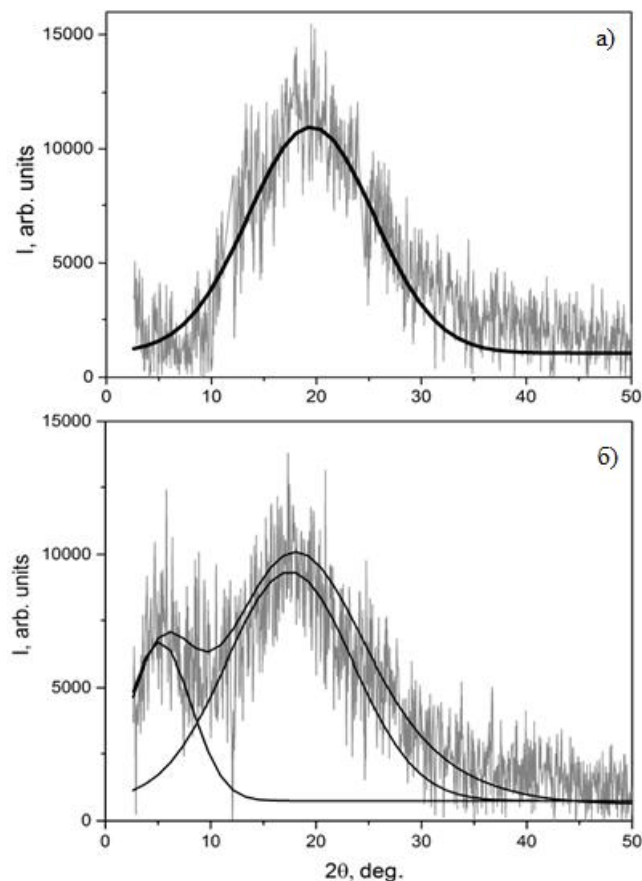


Рис.1.14. Рентгенівські дифрактограми плівок РМ у початковому стані (а), та після витримки при гелієвих температурах (б). Дифрактограми отримано за температури 290 К.

Отримані результати не дозволяють говорити однозначно про процеси, що протікають в поліімідній плівці внаслідок деформації за кімнатної

температури та витримки при низьких температурах, та про зміни структури, що відбуваються у плівках.

#### **1.4. Композити**

Композиційні матеріали (композити) складаються із двох або більше компонентів, при цьому кожен зберігає свої властивості. Один із компонентів – матриця – створює цілісність матеріалу. Інші компоненти, розподілені всередині матриці, є армуючими (підсилюючими). Температурні коефіцієнти лінійного та об'ємного розширення матриці та армуючих матеріалів повинні бути близькими, щоб при зміні температури не порушувалася цілісність на межах розділу між компонентами.

Матричним матеріалом можуть бути метали, сплави, термореактивні або термопластичні полімери, кераміка або інші речовини. Армуючі компоненти – це дрібнодисперсні порошки або волокнисті матеріали різної природи. За видом армуючого матеріалу композити поділяються на дві основні групи – дисперсно-зміцнені та волокнисті.

Широке застосування для виготовлення матриць знайшли епоксидні смоли, які мають більш високі механічні властивості (ніж подібні полімери), завдяки чому композитні матеріали на їх основі мають більшу міцність при стисканні та зсуві [97-100]. Смоли тверднуть при порівняно низьких температурах (15 - 25°C) та з мінімальною усадкою (~ 2 %). При виготовленні деталей не потрібні високі тиски, що важливо для створення композитів з домішками крихких волокон, оскільки це зменшує ймовірність їх пошкодження.

В останні роки з'явилась значна кількість досліджень, присвячених вивченню питання модифікації епоксидних зв'язуючих різноманітними нанонаповнювачами, та вивчення їх фізичних та механічних властивостей [101-110].

У роботі Г.В. Русакової та ін. [102] досліджувалися механічні властивості композитів на основі поліетиленової (PE) та поліпропіленової (PP)



матриць з додаванням невеликої кількості відновленого оксиду графена (rGO). Додавання різної кількості rGO до PE матриці майже не вплинули на величину їх середньої мікротвердості. Проте введення 0,3 мас.% rGO в матрицю PP призвело до збільшення мікротвердості за кімнатної температури в 1,7 рази, а також до підвищення температури механічного склування.

В роботі W. Weijun [103] функціоналізовані багатостінні вуглецеві нанотрубки (MWNTs) були додані до епоксидної смоли шляхом поєднання сил зсуву та подовження. Досліджувались механічні властивості композитів епоксидна смола/MWNTs/вуглецеві волокна, і отримані результати показали покращення міцності на згин, модуля пружності при згині та модуля пружності композитів приблизно на 50, 25 та 24% відповідно.

В роботі G. Mansuor та ін. (2013) досліджувався вплив додавання багатостінних вуглецевих нанотрубок в матрицю епоксидної смоли на механічні властивості нанокомпозитів. Результати їх дослідження показали збільшення модуля пружності при 1 мас. % вуглецевих нанотрубок (на 3% та на 18 % , в залежності від методу дослідження) [106].

Таким чином, технологія отримання та дослідження нанокомпозитів може запропонувати ряд перспективних рішень для зміцнення та підвищення механічних характеристик епоксидних зв'язуючих. Наноструктури можна вважати унікальним станом речовини, особливо перспективним для нових, потенційно дуже корисних та відомих матеріалів та виробів.

## **Висновки до розділу 1**

У цьому розділі розглядаються різні типи молекулярних сполук, включаючи кріокартали (тверді  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ) та полімери (поліімідна плівка та композити з додаванням вуглецевих наноструктур).

У низькотемпературній фазі молекулярних кристалів молекули орієнтуються вздовж кристалографічних напрямків та здійснюють трансляційні та лібраційні коливання. Коливальний рух у молекулах, а також той факт, що в молекулярному кристалі розсіювання відбувається не тільки

окремо на атомах, а на молекулі вцілому, ускладнює правильну інтерпретацію дифракційних картин, отриманих від молекулярного кристала.

Для молекулярних кристалів були проведені розрахунки лібраційних коливань для азоту  $^{14}\text{N}_2$  в теоретичних роботах, та напряму з експериментальних методів рентгенівської дифракції та ядерного квадрупольного резонансу.

Також були розглянуті структурні та механічні дослідження поліімідних плівок під дією зовнішніх сил. Отримані результати не дозволили однозначно говорити про процеси, які відбуваються в поліімідній плівці при одновісному розтягуванні за кімнатних температур, та при всебічному стисканню – витримці при гелієвих температурах.

Дослідження новітніх матеріалів – композитів з додаванням вуглецевих наноструктур, зокрема оксиду графена, є пріоритетним напрямком з точки зору прикладних наук.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Використовуючи рентгенівську дифрактометрію, були проведені дослідження твердого кристалічного азоту в інтервалі температур існування низькотемпературної фази, а також вільних поліімідних плівок, які піддавалися зовнішньому впливу (розтягуванню та всебічному стисканню - охолодженню). За допомогою оптичної мікроскопії та рентгенівської дифрактометрії було вивчено структуру композитів на основі епоксидної смоли з домішками оксиду графену та нанотрубок.

Дослідження проводились на серійному порошковому рентгенівському дифрактометрі ДРОН з фокусуванням по Бреггу-Брентано в випромінюванні  $K_{\alpha}$  мідного та залізного анодів [111].

#### 2.1. Рентгенівський дифрактометр ДРОН

ДРОН (рентгенівський дифрактометр загального призначення) використовується для вирішення ряду завдань:

- визначення структури;
- проведення фазового аналізу (якісного та кількісного);
- вимірювання мікро- та макронапружень, що виникають у зразках.

Рентгенівський дифрактометр ДРОН (Рис. 2.1) складається з наступних частин:

- блок рентгенівського випромінювання (рентгенівська трубка та високовольтний генератор);
- гоніометр, що дозволяє з великою точністю ( $0,005^{\circ}$ ) вимірювати кути повороту зразка та детектора;
- блок управління та збору даних (кутів та інтенсивностей).



Рис. 2.1. Загальний вигляд серійного рентгенівського порошкового дифрактометра ДРОН

Найбільша частина завдань, що розв'язуються з використанням дифрактометра серії ДРОН, - це завдання з дослідження полікристалічних зразків. При цьому використовується схема фокусування по Брегу Brentano ( $\theta - 2\theta$  сканування).

## 2.2. Схема фокусування по Бреггу-Брентано ( $\theta - 2\theta$ сканування)

Рентгенівська дифрактометрія базується на властивості рентгенівських променів відбиватися від плоских сіток, утворених атомами (молекулами) у кристалічній решітці матеріалу. Це призводить до появи дифракційних рефлексів (дифракційних максимумів). Положення дифракційних ліній на дифрактограмі визначається відповідно до закону Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

де  $n$  – ціле число, яке описує порядок дифракційного рефлексу;

$\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

$d$  – міжплощинна відстань між відбиваючими площинами;

$\theta$  – кут дифракції.

Висновок, який випливає з закону Вульфа-Брегга можна зрозуміти за допомогою Рис. 2.2, на якому показана схема утворення інтерферуючих променів. Віддзеркалення відбувається у тому випадку, коли кути  $\theta$  падіння і відбивання рівні один одному, і різниця ходу АОВ між двома променями, відбитими від сусідніх площин, дорівнює  $n\lambda$ , тобто цілому числу довжин хвиль.

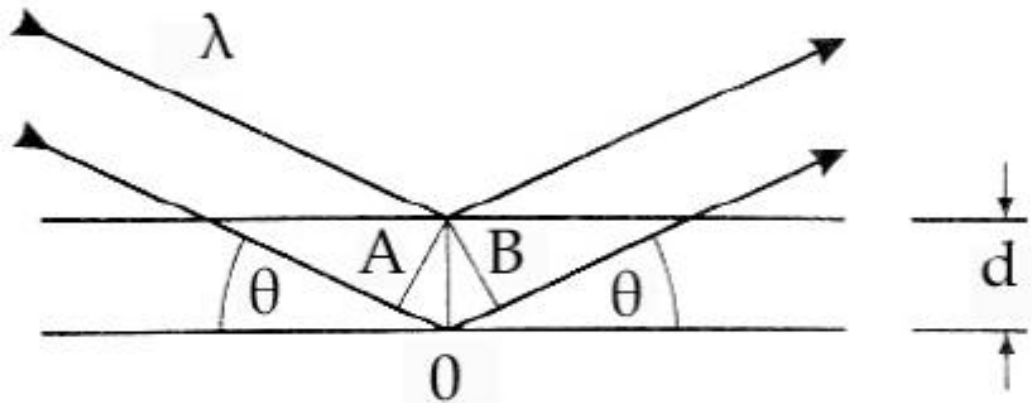


Рис. 2.2. Схема відбивання рентгенівського випромінювання від періодичної структури (закон Вульфа-Брегга).

Суть фокусування по Бреггу-Бретано заснована на рівності вписаних кутів, що спираються на ту саму дугу: щілина джерела рентгенівського випромінювання (S1), поверхня зразка і приймальна щілина детектора (S4) повинні знаходитися на одному колі – колі фокусування (Рис. 2.3) .

Зразок розміщується в центрі кола гоніометра, що проходить через щілину фокусу (S1) та приймальну щілину детектора (S4). Після повороту детектора на кут  $2\theta$ , зразок повертається на кут  $\theta$ , таким чином площина зразка залишається дотичною до кола фокусування, радіус якого змінюється в

залежності від кута дифракції:  $r_f = \frac{R_f}{2 \sin \theta}$ , де  $R_f$  – радіус гоніометричного кола.

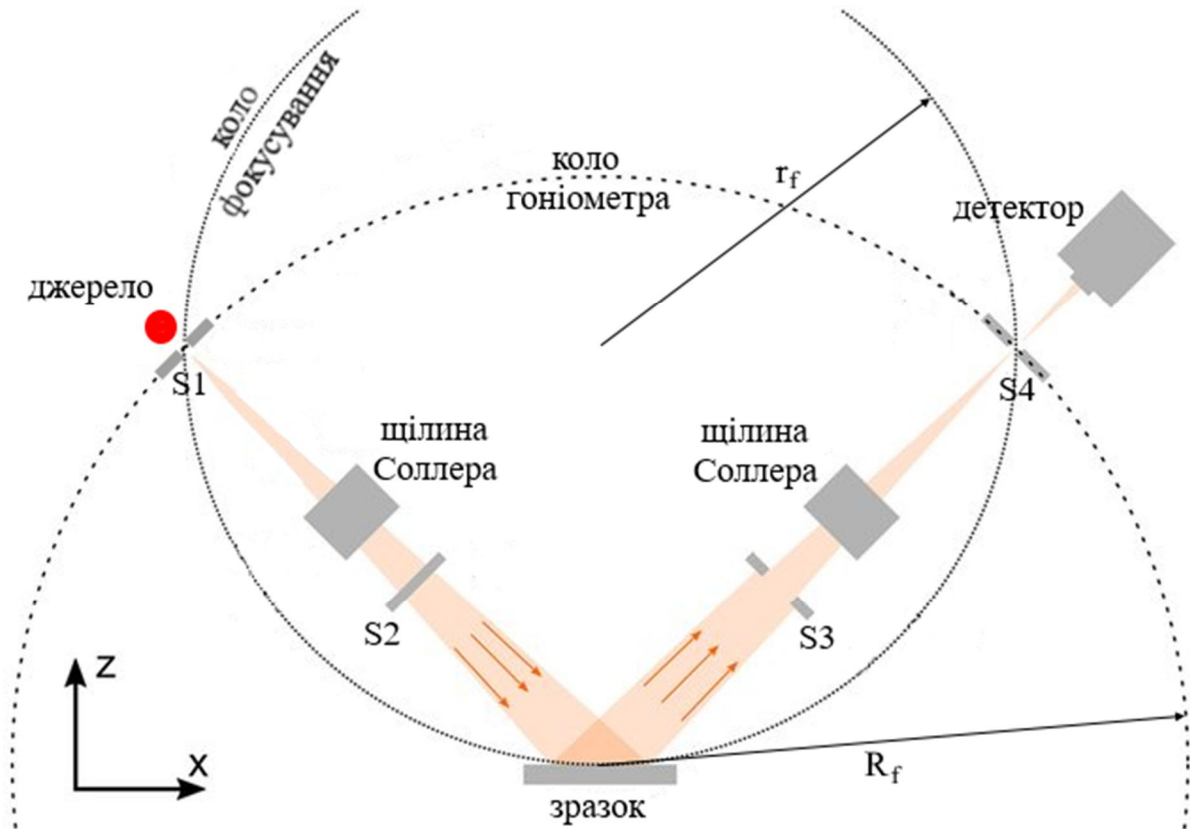


Рис. 2.3. Схема фокусування по Бреггу-Брентано.

Таке фокусування дозволяє використовувати первинний пучок рентгенівських променів, що розходяться.

Щілини (системи щілин  $S1-S4$ ) обмежують вертикальну та горизонтальну розбіжність рентгенівського пучка, формуючи переріз пучка, щілини Соллера забезпечують плоскопаралельність пучка. Гоніометр забезпечує одночасний поворот зразка на кут  $\theta$  і поворот детектора на кут  $2\theta$  (Рис. 2.4).

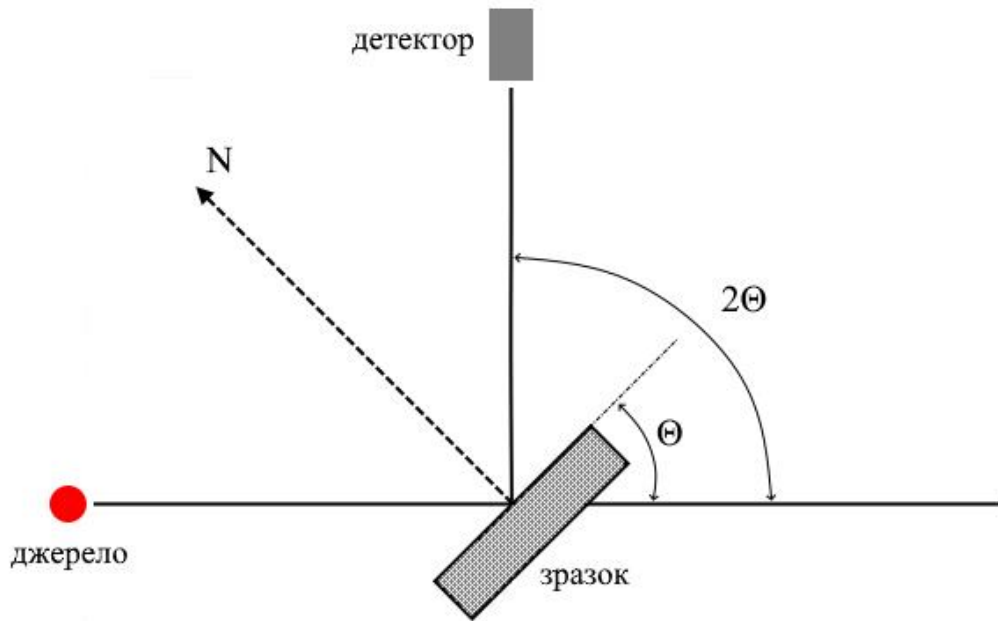


Рис. 2.4. Схема, яка демонструє принцип роботи гоніометра.

Характерною особливістю полікристалічного зразка є можливість отримати відображення від усіх наявних кристалографічних площин, що характеризують досліджуваний матеріал.

### 2.3. Похибки в рентгеноструктурних дослідженнях

Рентгенівські дифрактограми, які були отримані з використанням рентгенівського порошкового дифрактометра, є розподілом інтенсивності відбитого рентгенівського променя в залежності від кутів повороту зразка. Рентгенівська дифрактограма характеризується наявністю одного широкого максимуму (ширина на половині висоти піку порядку  $\Delta=0.5^\circ$ ), або декількох вузьких максимумів ( $\Delta<0.5^\circ$ ), які були отримані від аморфного та кристалічного зразка, відповідно.

Наявні на рентгенівській дифрактограмі максимуми описуються дзвоноподібними функціями (Коши, Гаусса та інші) і характеризуються положенням центра мас ( $2\Theta_c$ ), шириною на половині висоти ( $\Delta$ ) та інтегральною інтенсивністю ( $I$ ).

Точність визначення положення рентгенівського максимуму, та відповідно, значення міжплощинних відстаней значною мірою залежить від роботи ГУР. За паспортними даними ГУР (від виробника), сканування відбувається в інтервалі кутів від  $0^\circ$  до  $150^\circ$  з шагом  $0.01^\circ$ .

Точність визначення міжплощинних відстаней визначається за формулою, яка була отримана в результаті диференціювання рівняння Вульфа-Брегга (2.1):

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = -\Delta \times \text{ctg} \theta_{hkl}, \quad (2.2)$$

де  $d_{hkl}$  – міжплощинна відстань між площинами рефлексів типу  $(hkl)$ .

Отже, відстань між площинами, використовуючи рентгенівський дифрактометр типу ДРОН, визначається не менше ніж  $10^{-3}$  Å (або  $\pm 0.02\%$ ).

Точність визначення інтенсивності рентгенівського відбивання, значною мірою, залежить від стабільності роботи блоку високої напруги та рентгенівської трубки. За технічними характеристиками ДРОН, стабільність пучка рентгенівського випромінювання становить 5-10 % в залежності від режимів роботи рентгенівської трубки.

#### **2.4. Рентгенівський гелієвий кріостат**

У зв'язку з необхідністю проведення досліджень у широкому інтервалі температур був використаний гелієвий рентгенівський кріостат заливного типу [112], який був розроблений спеціально для досліджень структури та фазових переходів молекулярних кристалів (кріокристалів) [112, 113]. Кріостат призначений для отримання структурних характеристик речовин у температурному інтервалі 1,5 – 293 К. Його конструкція дозволяє безпосередньо в ньому вирощувати та відпалювати зразки. Це дає можливість проводити серії рентгенівських експериментів без розбирання та розвакуування кріостата, що суттєво зменшує похибку експерименту. Жорсткість конструкції кріостату забезпечує надійність та стабільність юстування поверхні зразка щодо осі гоніометра у широкому температурному



інтервалі. Останнє гарантує проведення вимірів лише на рівні паспортної точності дифрактометра.

Схема гелієвого кріостату наведена на Рис.2.5 [112]. Вага кріостату, заповненого кріорідинами, становить  $\approx 8,2$  кг. Висота складає 600 мм, діаметр сферичного кожуха – 200 мм. Сферичний гелієвий посуд (3) ємністю 2 літри оточений азотною посудиною (4) ємністю 1 літр. Знизу кріостат захищений гелієвим (15) та азотним (5) радіаційними екранами, що зменшують радіаційне підведення тепла до гелієвої ємності та камери зразка (6). Камера є прорізом у мідному циліндрі висотою 12 мм, який з'єднаний з гелієвою ємністю газовим ключем (7) у вигляді трубки з нержавіючої сталі. Плоска вертикальна стінка камери покрита шаром електролітичної міді, рентгенівське розсіювання від якої можуть використовуватися як еталонне. Горизонтальні площини осередку покриті пластинками з пінопласту, вікна кріостата (16, 17 та 18) покриті металізованою поліетилентерфталатною плівкою. Таким чином, охолоджений газ досліджуваної речовини може конденсуватись тільки на вертикальній мідній підкладці. Це дозволяє, знаючи її площу та кількість запущеного газу в камеру оцінити товщину отриманого зразка. Всередині мідного циліндричного блоку (6) розташована додаткова гелієва ємність (8), кріплення для датчиків температури (13, 14). Зовні знаходиться циліндричний нагрівальний елемент (12). Додаткова гелієва ємність (8) з'єднана капіляром (9) з основною ємністю гелію і трубкою (10) з вакуумною системою.

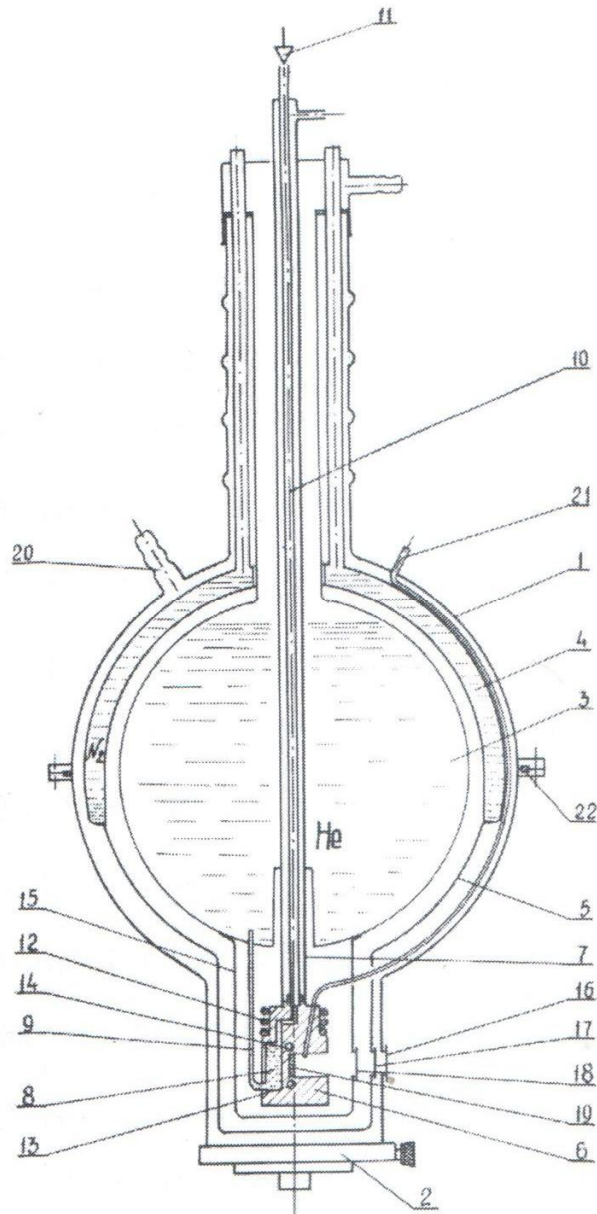


Рис.2.5. Схема гелієвого кріостату для рентгенівської дифрактометрії: 1 - корпус кріостату; 2 – юстирувальний столик; 3 - гелієва ємність; 4 – азотна ємність; 5 – азотний радіаційний екран; 6 – мідний блок камери зразка; 7 – трубка теплового ключа; 8 - додаткова гелієва ємність; 9 – дросель – капіляр; 10 - капіляр прокачування додаткової гелієвої ємності; 11 – запірний голчастий вентиль; 12 - нагрівач блоку зразка; 13,14 – термометри; 15 – гелієвий радіаційний екран; 16 – вікно зовнішнього корпусу кріостата; 17,18 – вікна радіаційних екранів; 19 - підкладка зразка; 20 - вакуумне відкачування; 21 - капіляр запуску досліджуваного газу.

Кріостат має три вікна – у зовнішньому кожусі (16), в азотному (17) та гелієвому екранах (18). Вони виконані у вигляді прорізів висотою 12 мм та кутом розчину  $180^\circ$ , що заклеєні плівкою алюмінізованого майлару. Зменшення інтенсивності рентгенівських променів плівками майлару вікон становить трохи більше 10%. До поворотної осі гоніометра кріостат кріпиться юстирувальним столиком (2). Гелієва ємність з'єднується з газгольдерною лінією гнучким шлангом.

Попереднє охолодження кріостату проводиться заливкою азоту в посудину (4). Дослідження при температурах  $>200$  К проводяться при заповненні посудини (3) рідким азотом. У звичайному режимі роботи витрата рідкого гелію при 1,5 К становить 0,4 л/год, а при 4,2 К - 0,1 л/год, а при 200 К - 0,25 л/год.

Газовий ключ (7), допоміжна гелієва ємність (8) з капіляром (9), голчастий вентиль (11) та нагрівач (12) утворюють систему регулювання та термостатування камери зразка. У камері можливе охолодження і нагрівання з різною швидкістю. Зниження температури нижче 4,2 К до 1,5 К проводиться шляхом відкачування пари рідкого гелію. Система регулювання температури дозволяє проводити експерименти у всьому температурному інтервалі твердих фаз при незмінному юстуванні зразка, виключаючи таким чином її із загальної похибки.

## **2.5. Вимірювання та стабілізація температури**

Надійність одержуваної в рентгенівських дослідженнях інформації про інтенсивності рефлексів та структурних характеристик досліджуваних зразків значною мірою визначається точністю вимірювання та підтримання необхідної температури зразка для рентгенівської зйомки в кожній точці температури.

Вимірювання температури здійснювалося за допомогою платиногового термометра опору та термометра DT-470-SD-13 Silicon diode. Стабілізацію температури забезпечував термоконтролер LakeShore-321-1 [114]. Згідно з

даними виробника датчика температури та термоконтролера, точність вимірювання та стабілізації температури становила 0,005 та 0,1 К, відповідно.

## 2.6. Деталі проведення експерименту

### 2.6.1. Тверді азоти

Для якісного аналізу інтенсивності кристалічних зразків важливо мати або монокристал, або хорошої якості полікристал. Хорошої якості полікристал – це зразок, у якого кристаліти однаково вірогідно орієнтовані щодо поверхні зразка, тобто зразки не є текстурованими (текстура - це виділений напрямок уздовж якого орієнтуються кристаліти). Також важливо, щоб усі досліджені зразки мали кристаліти з однаковим розміром у різних експериментах.

Для проведених досліджень були підібрані умови конденсації, завдяки яким були отримані якісні полікристалічні зразки твердих азотів ( $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}_2$ ).

Для цього газ (азот-14 –  $^{14}\text{N}_2$ , або азот-15 –  $^{15}\text{N}_2$ ), який знаходився за кімнатної температури, невеликими порціями осаджувався на підкладку рентгенівського гелієвого кріостату (дивись розділ 2.3), яка мала температуру рідкого гелію. Кількість газу в порції підбиралась таким чином, щоб нагрів підкладки не перевищував температуру фазового переходу (отримуємо текстуровані зразки) і не був нижче 15 К (зразки мали розмір зерна менше 0.01  $\mu\text{m}$ ).

Отже такий підхід дозволяє отримувати якісні зразки кристалічних азоту-14 і азоту-15 для вирішення поставленої задачі з використанням рентгенівського обладнання.

Рентгеноструктурні дослідження твердого азоту-14 проводились на дифрактометрі ДРОН 0.5 у випромінюванні  $K\alpha$  залізного аноду ( $\lambda=1.9373 \text{ \AA}$  [111]), а твердого азоту-15 проводились у випромінюванні  $K\alpha$  мідного аноду ( $\lambda=1.5417 \text{ \AA}$  [111]).

Чистота азотів в газовій фазі складала 99.99 % для азоту-14 та 98 % для азоту-15.

Враховуючи все раніше сказане, похибка у визначенні інтенсивності рентгенівських рефлексів буде визначатися стабільністю в роботі рентгенівської трубки і не перевищувала 10-15 %, згідно паспортних даних рентгенівського дифрактометру.

### 2.6.2. Полімерні плівки

Структурні дослідження поліімідної плівки полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід (РМ) виконувались на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 2.0 в  $K_{\alpha}$  випромінюванні мідного аноду за кімнатної температури.

Плівки РМ були виготовлені у вигляді вільних плівок (окремо від підкладки), які мали лінійні розміри  $70 \times 5 \times 0,8$  мм (Рис. 2.6). РМ плівки були отримані з розчину фторполімерів (поліамідокислоти) за методикою, описаною у Розділі 1.3.1 та роботі [75].



Рис. 2.6. Загальний вигляд поліімідної плівки полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід у початковому стані.

Структурні дослідження проводилися наступним чином:

- 1) проводилася рентгенівська зйомка зразка (РМ плівки) в початковому стані;

2) зразок піддавався зовнішньому впливу, потім зусилля знімалось і за кімнатної температури проводилася рентгенівська зйомка.

В якості зовнішнього впливу були вибрані одновісне розтягнення та всебічне стискання.

Одновісне розтягнення вільних плівок РМ проходило шляхом ступінчатого навантаження в режимі повзучості [84, 89] за кімнатної температури. При цьому зразок розтягувався на  $\varepsilon = 27\%$  з прикладеним зусиллям  $\sigma = 140$  МПа.

Для імітування всебічного стискання використовувалась здатність, багатьох твердих тіл при охолодженні зменшувати об'єм в силу теплового розширення [3, 14]. Вільну плівку РМ охолоджували при температурі рідкого гелію впродовж однієї години, потім зразок відігрівався до кімнатної температури і проводилася рентгенівська зйомка.

### **2.6.3. Композити**

Дослідження композиційних полімерних матеріалів на основі епоксидної смоли проводилися методом рентгенівської дифрактометрії і оптичної мікроскопії за кімнатної температури.

*Рентгенівські дослідження* проводилися на дифрактометрі ДРОН-3М у випромінюванні  $K_{\alpha}$  мідного аноду. Використання спеціальних методів колімації та екранування первинного пучка дозволило отримати та проаналізувати дифракційну картину в малокутовому інтервалі  $2\Theta = (1.5 - 40)$  град. Оцінка областей когерентного розсіювання проводилася за формулою Sherrer [115].

*Оптична мікроскопія* зразків проводилася на модернізованому мікроскопі МБІ-6 (Рис. 2.7) [116] з камерою OMAX A35140U. Зйомка проводилася на відбиття, зі збільшенням у 19 разів.



Рис. 2.7. Загальний вигляд мікроскопу МБІ-6, модернізованого камерою.

Досліджувалися композиційні матеріали декількох видів:

- епоксидна смола з домішками кополімеру;
- епоксидна смола з домішками кополімеру+ одно- та багатостінні вуглецеві нанотрубки;
- епоксидна смола з домішками одностінних на багатостінних вуглецевих нанотрубок, отриманих за методикою, детально описаною в роботах [117, 118];
- епоксидна смола з домішками оксиду графену [119]. Досліджуваний зразок представляв собою прямокутні шари розміром  $10 \times 10 \times (0.5-1)$  мм на алюмінієвій підкладці (композит знаходився між двома поверхнями, які розтягувалися у різні сторони).

## Висновки до розділу 2

У цьому розділі детально описано методику проведення експерименту. Використовуване обладнання включає рентгенівський дифрактометр, рентгенівський гелієвий кріостат, а також методи вимірювання та стабілізації температури. Досліджувані зразки включають тверді азоти, поліімідні плівки та композити (епоксидна смола з домішками вуглецевих наноструктур).

Процедури для дослідження твердих азотів включають підготовку зразків, проведення рентгенівських дифракційних вимірювань та аналіз отриманих даних.

Для полімерних плівок та композитів проводилися механічні випробування, рентгенівські дослідження та оптична мікроскопія для виявлення змін у структурі композитів під впливом зовнішніх факторів.

Результати даних експериментів надають цінні відомості про структурні властивості досліджуваних матеріалів, що є важливим для розуміння їхньої поведінки під дією зовнішніх сил.



## РОЗДІЛ 3

### СТРУКТУРА ТВЕРДОГО АЗОТУ В УПОРЯДКОВАНІЙ ФАЗІ

У даному розділі розглянуто теоретичний підхід для опису дифракційних картин, отриманих від молекулярних кристалів, утворених лінійними молекулами типу типу  $N_2$  ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$  та ін.). Проведено аналіз рентгенівських дифрактограм, отриманих від твердих  $^{14}N_2$  та  $^{15}N_2$ , в температурному інтервалі існування орієнтаційно упорядкованої фази.

Наведено результати розрахунків середньоквадратичних відхилень молекул  $^{14}N_2$  та  $^{15}N_2$  звузла кристалічної ґратки: з експериментальних рентгенівських даних, застосовуючи теорію Дебая, та дані по швидкостям звуку. Також отримана температурна залежність параметра орієнтаційного порядку для  $^{15}N_2$ .

Як було показано в роботах [2, 3],  $^{14}N_2$  (азот-14) та  $^{15}N_2$  (азот-15) є класичними кріокристалами. В лінійних молекулярних кристалах типу  $N_2$  відбувається фазовий перехід порядок-безлад, який зумовлений як зміненням обертального руху молекул, так і зміною трансляційних коливань (відбувається проковзування кожної третьої площини, що призводить до переходу з ГЦК у ГПУ фазу [20]).

Рентгенівські [29-40] та електроннографічні [41-44] дослідження азоту-14 сходяться в тому, що в низькотемпературній фазі кристалічна структура є примітивною кубічною  $Pa\bar{3}$  з чотирма молекулами на елементарну комірку і що молекулярні вісі спрямовані вздовж кристалографічних напрямків  $\langle 111 \rangle$  і здійснюють лібраційний рух (як було показано Рис. 1.4, див.розділ 1.1.1).

У твердому азоті  $^{14}N_2$  при температурі  $T=35,6$  К відбувається фазовий перехід з орієнтаційно упорядкованої  $\alpha$  - фази ( $Pa\bar{3}$ ,  $Z=4$ ) до розупорядкованої  $\beta$  - фази ( $P6_3/mmc$ ,  $Z=2$ ). Параметр ґратки орієнтаційно упорядкованої фази, екстрапольований до  $T = 0$  К дорівнює  $a = 5,648$  Å [39].

У твердих азотах  $^{14}N_2$  та  $^{15}N_2$ , за даними [120], структури  $\alpha$  і  $\beta$  фаз ідентичні, а температура фазового переходу  $^{15}N_2$  становить 35,7-35,8 К, що на

$0,15 \pm 0,05$  К вище, ніж у легкому ізотопі. Як впливає з калориметричних досліджень Клузіуса та ін [121], перевищення в температурі фазового переходу становить лише  $0,07$  К. Параметр ґратки, екстрапольований до  $0$  К, дорівнює  $a_0=5,642\pm 0,001$  Å [120].

### 3.1. Опис рентгенівських дифракторам, отриманих при дослідженні $^{14}\text{N}_2$ та $^{15}\text{N}_2$ в орієнтаційно упорядкованій фазі

В результаті проведених досліджень було отримано набір дифракційних картин. На рисунках 3.1 та 3.2 представлені типові дифракційні картини упорядкованої фази твердих азоту-14 та азоту-15 при  $T=5$  К та  $T=7$  К відповідно.

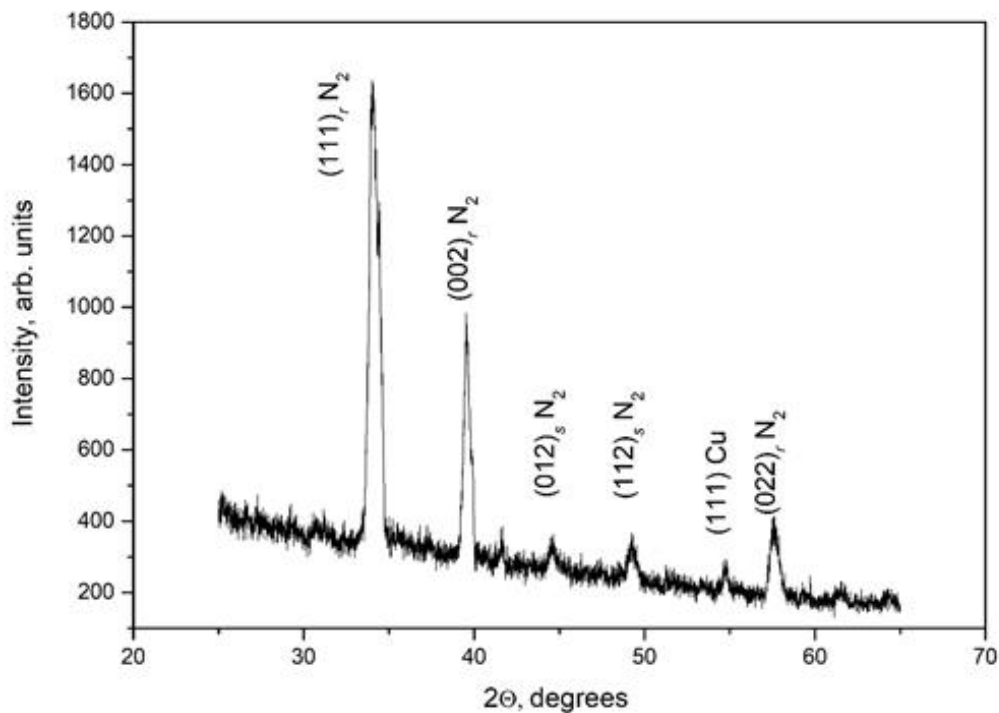


Рис. 3.1. Рентгенівська дифрактограма, отримана від твердого  $^{14}\text{N}_2$  при  $T=5$  К. Індексом  $r$  позначено інтенсивності «регулярних» рефлексів, індексом  $s$  – «надструктурних» рефлексів кристалічної ґратки  $Pa3$ .

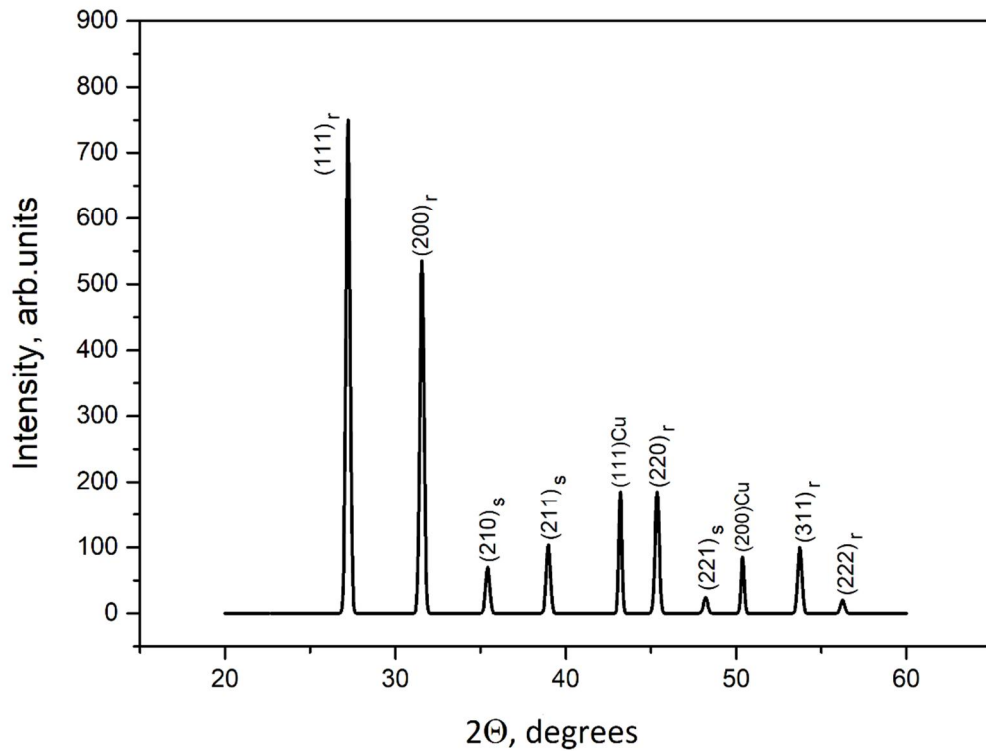


Рис. 3.2. Рентгенівська дифрактограма, отримана від твердого  $^{15}\text{N}_2$  при  $T=7$  К. Індексом *r* позначено інтенсивності «регулярних» рефлексів, індексом *s* – «надструктурних» рефлексів кристалічної ґратки *Pa3*.

Отримані рентгенівські дифрактограми (Рис. 3.1, Рис. 3.2) належать зразкам, які мають кубічну кристалічну ґратку. Провівши індиціювання ліній було встановлено, що кристалічна структура твердих азотів ( $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}$ ) має симетрію *Pa3*, що відповідає літературним даним [2, 3, 120].

Оскільки розсіювання рентгенівських променів відбувається на щільності електронів, то різниця [115] в розсіюванні на молекулах азоту-14 і азоту-15 буде відчуватися завдяки різниці коливань «легкої» та «важкої» молекули.

Розсіювання на коливаннях визначають величину розмиття вузла оберненої ґратки. Чим більше амплітуда коливань атомів або молекул, які знаходяться у вузлах, тим більше розмиття вузла оберненої ґратки. Ця властивість чітко має відобразитись на дифракційній картині.

Інтенсивність рентгенівського розсіювання [122] визначається співвідношенням:

$$I(\vec{Q}) = AP(\theta)L(\theta)|F(\vec{Q})|^2, \quad (3.1)$$

де  $A$  – масштабний множник;

$P(\theta)$  – множник повторюваності;

$|F(\vec{Q})|^2$  – структурний фактор (амплітуда розсіювання);

$\vec{Q}$  – вектор зворотної ґратки;

$L(\theta)$  – фактор Лоренца, який визначається виразом (3.2):

$$L(\theta) = \frac{1 + \cos^2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta}, \quad (3.2)$$

де  $\theta$ - кут дифракції.

Для молекулярного кристалу, утвореного лінійними молекулами, в орієнтаційно упорядкованій фазі амплітуда розсіювання має форму (3.3):

$$F(\vec{Q}) = \sum_j f_j(\vec{Q})e^{-B_j(Q)}e^{2\pi i\vec{Q}\vec{R}_j}, \quad (3.3)$$

де підсумовування здійснюється по всім атомам, що належать елементарній комірці;

$f_j(\vec{Q})$  – амплітуда розсіювання  $j$ -м атомом;

$\vec{R}_j$  – положення  $j$ -го атома в елементарній комірці;

$e^{-B_j}$  – тепловий множник, у якому  $B$  визначається як:

$$B = 8\pi^2\langle u^2 \rangle Q^2, \quad (3.4)$$

де  $\langle u^2 \rangle$  – середньоквадратичні відхилення атома або молекули як цілого з вузла елементарної комірки (положення рівноваги);

$Q = \frac{\sin\theta}{\lambda}$  – модуль вектора оберненої ґратки;

$\theta$  – кут рентгенівської дифракції;

$\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Використовуючи підхід визначення параметра орієнтаційного порядку за структурними даними, запропонований у [3, 46, 62], амплітуду розсіювання для молекулярних кристалів, що складаються з лінійних молекул, можна представити у вигляді:

$$F(\vec{Q}) = \sum_c F_m(\vec{Q}) e^{2\pi i \vec{Q} \vec{R}_c} e^{-B_c(Q)} \quad (3.5)$$

де підсумовування відбувається по всім примітивним коміркам  $c$ ;

$\vec{R}_c$  – положення примітивних комірок в кристалічній ґратці;

$e^{-B_c(Q)}$  – тепловий фактор,  $B_c$  – має вигляд (3.4);

$F_m(\vec{Q})$  – амплітуда розсіювання рентгенівського випромінювання молекулою азоту і визначається виразом:

$$F_m(\vec{Q}) = 2f_N \left[ j_0(\xi Q) - 5\eta j_2(\xi Q) \sum_c G_c(\vec{Q}) \right], \quad (3.6)$$

де  $f_N$  – атомний коефіцієнт розсіювання для атома азоту;

$j_i$  – сферичні функції Бесселя;

$G_c(Q)$  є не чим іншим, як поліном Лежандра  $P_2(\cos \theta)$ , де  $\theta$  — кут між відповідною діагоналлю кубічної ґратки  $Pa3$  та віссю лінійної молекули (Рис. 1.4, розділ 1).

$\xi = 2\pi d/a$ , де  $d = 0.54895 \text{ \AA}$  – половина міжатомної відстані в молекулі азоту [3];  $a$  – параметр ґратки. При  $T = 0$  і  $a = 5,648 \text{ \AA}$ ,  $\xi = 0,61058$  [2].

Підставляючи  $F_m(\vec{Q})$  у формулу (3.5), ми отримуємо вираз:

$$F(\vec{Q}) = 2f_N(\vec{Q}) e^{-B(Q)} \left[ j_0(\xi Q) \sum_c e^{2\pi i \vec{Q} \vec{R}_c} - 5\eta j_2(\xi Q) \sum_c G_c(\vec{Q}) e^{2\pi i \vec{Q} \vec{R}_c} \right]. \quad (3.7)$$

Вираз (3.7) описує розсіювання від двох типів ґраток. Перший доданок (3.7) дозволяє оцінити внесок розсіювання від ГЦК підґратки, в вузлах якої знаходяться лінійні молекули, що вільно обертаються; другий – внесок

розсіювання від підґратки на миттєвих «орієнтаціях молекул». Перший внесок пропорційний інтенсивності «регулярних» рефлексів, а другий - інтенсивності «надструктурних» рефлексів на дифрактограмах, отриманих від молекулярних кристалів, утворених гомоядерними лінійними молекулами в орієнтаційно упорядкованій фазі [4, 5, 46, 62].

Для легкого розуміння цього підходу наведений рисунок 3.2, в якому розсіювання для упорядкованої ґратки твердого азоту (Рис. 3.2 а) представлено як суму від розупорядкованої ґратки (Рис. 3.2 б) та від ґратки на миттєвих «орієнтаціях молекул» азоту (Рис. 3.2 в).

Представляючи таким чином ґратку твердого азоту у вигляді двох підґраток (Рис. 3.2 б, 3.2 в), амплітуда розсіювання лінійних молекул упорядкованої фази визначається як сума:

$$F(\vec{Q}) = VF_r(\vec{Q}) + \eta F_s(\vec{Q}) \quad (3.8)$$

де  $F_r(\vec{Q})$  – амплітуда розсіювання «регулярних» рефлексів ГЦК ґратки;  
 $F_s(\vec{Q})$  – амплітуда розсіювання «надструктурних» рефлексів.

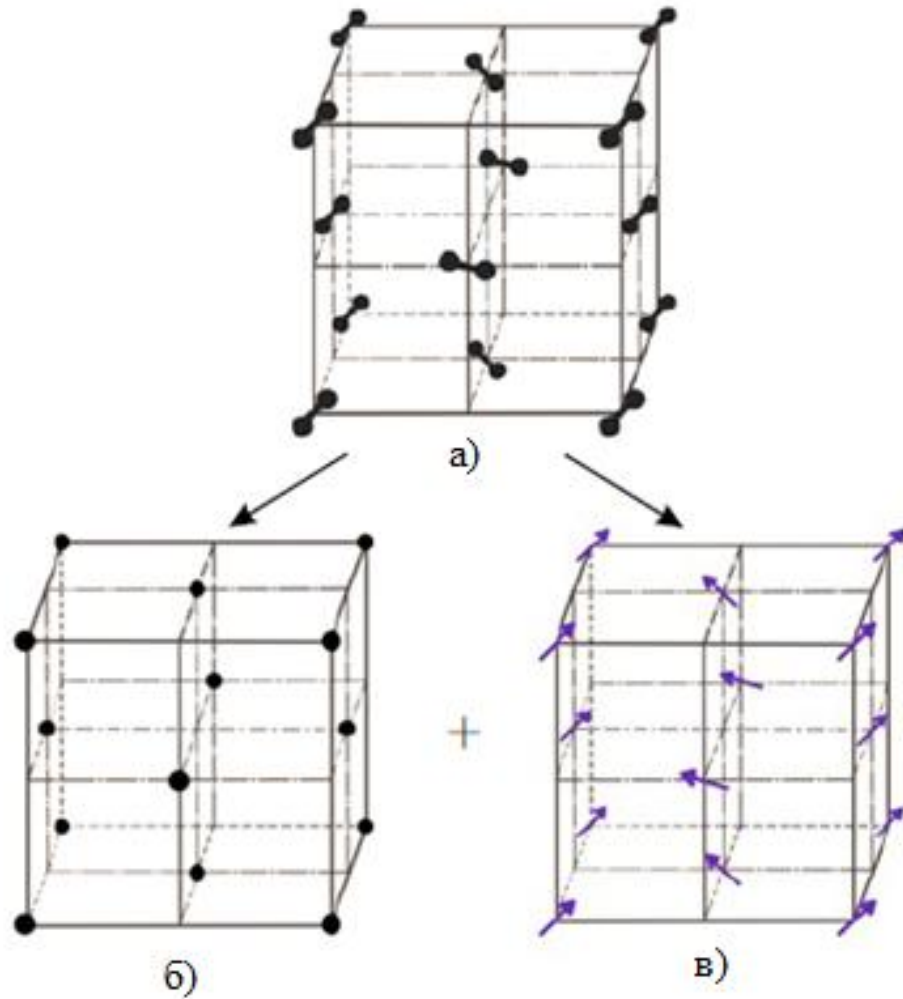


Рис. 3.2. Кристалічна ґратка упорядкованої фази азоту. а)  $Pa3$  структура твердого азоту, б) ГЦК ґратка; в) 4 примітивні комірки, зсунуті одна відносно одної на половину діагоналі  $\langle 110 \rangle$ .

При цьому кожна з підґраток має свій закон згасання. Так, для «регулярних» рефлексів:

$$|F_r^2(\vec{Q})| = 0 \quad \begin{array}{l} h + k = 2n + 1 \\ \text{для } k + l = 2n + 1, \\ l + h = 2n + 1 \end{array} \quad (3.9 \text{ а})$$

а для «надструктурних»:

$$|F_s^2(\vec{Q})| = 0 \quad \begin{array}{l} h + k = 2n \\ \text{для } k + l = 2n. \\ l + h = 2n \end{array} \quad (3.9 \text{ б})$$

Це дозволяє, використовуючи інтегральну інтенсивність «регулярних» рефлексів, визначати величину середньоквадратичних відхидень молекули азоту як цілого, та інтегральні інтенсивності «регулярних» та «надструктурних» рефлексів, розраховувати значення лібрацій лінійних молекул від напряму типу  $\langle 111 \rangle$  кубічної ґратки (Розділ 1.1.1 та Рис. 1.4).

### 3.2. Опис трансляційних та лібраційних коливань для твердого $^{14}\text{N}_2$

У першому розділі був показаний опис лібраційних коливань (зокрема знаходження параметра орієнтаційного порядку) для твердого азоту-14 в упорядкованій фазі. Був запропонований та апробований метод опису лібраційних коливань та розрахована температурна залежність параметру орієнтаційного порядку для  $^{14}\text{N}_2$  з даних рентгеноструктурного аналізу [46], а також застосований підхід порівнювався з теоретичними розрахунками Т.М. Анцигіної та ін. [54-57], та значеннями, розрахованими з даних ядерного квадрупольного резонансу [50].

На даний момент відхилення молекул  $^{14}\text{N}_2$  із положення рівноваги та характер температурної залежності амплітуди трансляційних коливань лінійних молекул не були досліджені, використовуючи дані прямих експериментальних методів.

Опис руху молекул в упорядкованій фазі кристалів було здійснено в теоретичних дослідженнях В.І. Пересади та Є.С. Сиркіна (метод Якобієвих матриць) [123]. У циклі теоретичних робіт [123-125] динаміка ґратки (трансляційні коливання) розглядалися в гармонійному наближенні. Суть методу полягає у можливості виділити з простору всіх рухів ґратки деякі спеціальні підґратки (в даному випадку площини кристалу), кожна з яких містить невироджені коливальні стани.

Розраховуючи осциляції даних підґраток, та провівши аналітичну апроксимацію отриманої спектральної щільності  $\rho_h(\lambda)$  [124, 125], автори, застосовуючи матриці Якобі, розраховували термодинамічні характеристики досліджуваної структури. У роботі [123], за допомогою розкладання



спектральної густини на матриці Якобі, було обчислено значення середньоквадратичних відхилень молекул азоту з вузла ґратки та швидкостей атомів, що здійснюють гармонійні коливання.

У роботі Л.І. Міркіна [111] наведено метод розрахунку температурного множника з експериментальних структурних даних з використанням функцій Дебая. Тепловий множник представлений у вигляді:

$$e^{-2M} = e^{-2B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}, \quad (3.10)$$

Значення  $B$  розраховуються зі співвідношення:

$$B = \frac{6h^2}{m_a k \theta'} \left[ \frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] = B' \frac{1}{m_a \theta'}, \quad (3.11)$$

де  $m_a$  – атомна маса досліджуваної речовини;

$h$  – стала Планка;

$k$  – стала Больцмана;

$\theta'$  – характеристична температура кристалу, яка може бути представлена як:

$\theta_D = h\nu_{max}/k$ ,  $x = \theta'/T$ ,  $\Phi(x)$  – функція Дебая, яка дорівнює [111]:

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{(e^\xi - 1)}, \quad (3.12)$$

Для ідеального кристала в роботі [126] розрахунки теплового множника на основі динамічної теорії інтерференції рентгенівських променів дають значення теплового множника, що дорівнює  $e^{-M}$ .

У дисертаційній роботі для азоту-14 досліджувалися трансляційні коливання, а саме визначалися значення середньоквадратичних відхилень молекул з даних рентгенівських експериментів [4].

Був проведений аналіз дифракційної картини (Рис. 3.1), використовуючи дані інтенсивностей «регулярних» рефлексів, методом найменших квадратів [127, 128], розраховувалася значення середньоквадратичних відхилень

молекул  $^{14}\text{N}_2$  з вузла кристалічної ґратки (СКВ) в залежності від температури. Результати розрахунків приведено на Рис. 3.3.

Значення СКВ, отримані напряму з експериментальних даних, порівнювалися з результатами розрахунків за універсальними формулами Дебая [111, 115] та теоретичного підходу Пересади [123-125]. Основні рівняння (8, 9) відповідно:

$$\langle u^2 \rangle^{1/2} = \frac{B}{\theta'} \left[ \frac{\Phi(\theta'/T)}{\theta'/T} + \frac{1}{4} \right], \quad (3.13)$$

де  $\theta'$  – характеристична температура Дебая, яка була взята з [3].

$$\langle u^2 \rangle^{1/2} = \frac{\hbar}{2w} \int_0^{\lambda'_m} \frac{1}{\sqrt{\lambda'}} \text{ctg} \left( \frac{\hbar\sqrt{2}}{2kT} \right) p_h(\lambda') d\lambda', \quad (3.14)$$

де  $\lambda'$  – квадрат нормальних частот коливань;

$p_h(\lambda')$  – так звана спектральна щільність, що породжена одним індивідуальним вектором.

Також для порівняння отриманих кривих СКВ була розрахована характеристична температура, використовуючи дані температурних залежностей швидкості звуку в упорядкованій фазі твердого азоту [122, 129].

Характеристичну температуру  $\theta'$  визначали з виразу (3.15):

$$\theta' \propto \frac{1}{\left( \frac{1}{V_l^3} + \frac{2}{V_t^3} \right)^{\frac{1}{3}}}, \quad (3.15)$$

де  $V_l$  и  $V_t$  – значення повздовжніх та поперечних швидкостей звуку. Середньоквадратичні відхилення розраховувалися за формулою (3.13).

В результаті проведених розрахунків, застосовуючи підхід, який було описано вище, було побудовано температурну залежність середньоквадратичних відхилень твердого азоту  $^{14}\text{N}_2$  з вузла кристалічної ґратки в орієнтаційно упорядкованій фазі (Рис. 3.3).

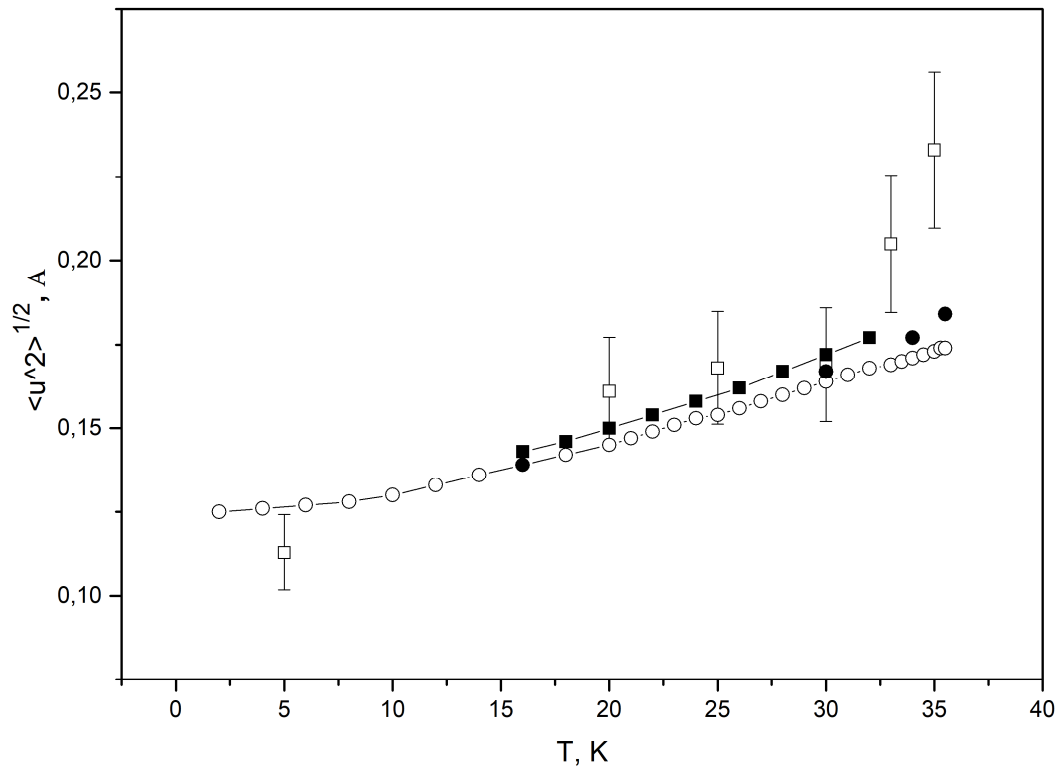


Рис. 3.3. Температурна залежність середньоквадратичних відхилень молекул  $^{14}\text{N}_2$  з вузла решітки. ○ - результати структурних експериментів, обчислені за універсальними функціями Дебая [111]; □ – експериментальні результати даної роботи [4]; ■ – результати розрахунку за даними про швидкості звуку [129]; ● – значення, розраховані теоретичним методом В.І. Пересади та ін. [123].

Як можна побачити, отримані результати досить добре узгоджуються між собою. Усі залежності  $\langle u^2 \rangle^{1/2} = f(T)$ , що представлені на Рис. 3.3, мають лінійний характер (в межах допустимої похибки).

Однак, вище 30 К значення розрахункових та експериментальних амплітуд виявляють суттєву розбіжність. Це може бути обумовлено тим, що в даних теоретичних працях у вузлах ґратки розглядається атом, що має масу двох атомів азоту, без урахування геометрії молекули. Тобто, у цих роботах не враховується «несферичність» (лінійність) симетрії молекули азоту, отже,

нерівномірність розподілу електронної щільності. У розрахунках за даними про швидкості звуку ця властивість проявляється у нерівномірності розподілу мас.

Також причиною неузгодження у поведінці амплітуд трансляційних коливань, можна вважати той факт, що середньоквадратичне зміщення є більш чутливою структурною характеристикою в рентгенівських дослідженнях фазових переходів, ніж, наприклад, параметр ґратки [39] та теплове розширення [3].

### 3.3. Дослідження трансляційних та лібраційних коливань у твердому $^{15}\text{N}_2$

Аналізуючи рентгенівські дифрактограми, отримані від твердого азоту  $^{15}\text{N}_2$  в інтервалі існування орієнтаційно упорядкованої фази, були побудовані температурні залежності інтенсивностей рентгенівських рефлексів від «регулярних» та «надструктурних» ліній в орієнтаційно упорядкованій фазі твердого азоту-15. Результати представлені на Рис. 3.4.

Як можна побачити на Рис. 3.4, з підвищенням температури інтенсивність рентгенівських ліній падає. Зменшення інтенсивності «регулярних» (Рис. 3.4 а) та «надструктурних» (Рис. 3.4 б) рефлексів пов'язане, як вже відзначалось, з розмиттям вузла оберненої ґратки за рахунок коливань молекул  $^{15}\text{N}_2$ .

Так, для «регулярних» ліній розмиття вузла оберненої ґратки викликано виключно трансляційними коливаннями молекул, а розмиття вузла оберненої ґратки «надструктурних» ліній визначається як трансляційними, так і лібраційними коливаннями молекул азоту-15.

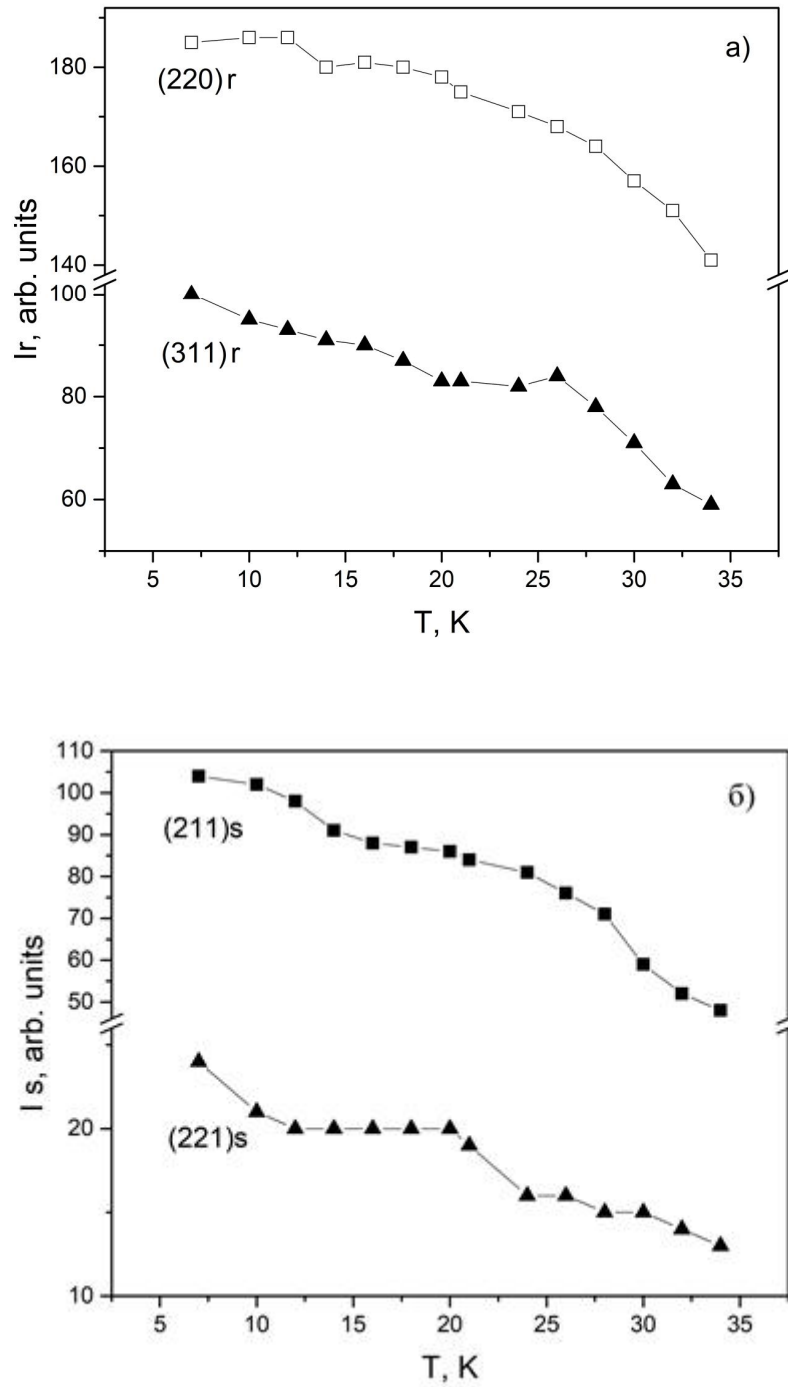


Рис. 3.4. Температурні залежності інтенсивностей рентгенівських піків для «регулярних» (а) та «надструктурних» (б) ліній в азоті-15.

На рисунку 3.5 представлено температурну поведінку «регулярної» та «надструктурної» ліній, які нормовані на інтенсивність лінії (220)r. Різниця в

поведінці наведених ліній цілком укладається в наведені вище міркування, про що свідчить різний нахил апроксимуючих прямих.

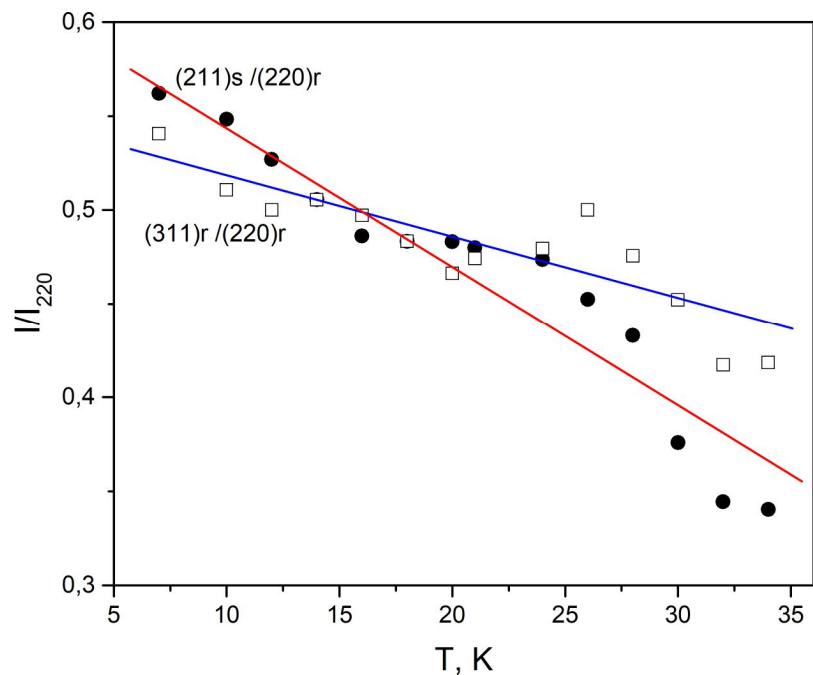


Рис. 3.5. Температурна залежність співвідношення інтенсивностей рентгенівських піків «надструктурної» та «регулярної» ліній, нормованих на інтенсивність лінії (220)r.

Для аналізу інтенсивностей рентгенівських відбивань, а також розрахунків структурного множника та теплового фактора був застосований метод, описаний вище в розділі 3.1.

Як показано у формулі (3.1), інтенсивність є функцією трьох змінних: температурного множника, параметра орієнтаційного порядку та відстані між ядрами в молекулі азоту-15. У цій роботі вважатимемо, що відстань між ядрами у важкому азоті є такою ж, як відстань між ядрами легкого ізотопу (з літературних даних  $2l=1.0979 \text{ \AA}$  [3]).

У випадку твердого азоту-15 молекулярна амплітуда розсіювання визначається за формулою (3.7), а атомний коефіцієнт розсіювання – за формулою:

$$f(S) = c + \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i S^2} \quad (3.16)$$

де  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c$  – коефіцієнти апроксимуючої функції (3.16) для атомної амплітуди розсіяння азоту [111].

Використовуючи підхід, запропонований у розділі 3.1, а також формули (3.1) та (3.7) для експериментальних залежностей «регулярних» рефлексів, були визначені значення середньоквадратичних відхилень молекул азоту-15 з положення рівноваги [5].

В таблиці 3.1 наведено результати розрахунків СКВ молекул  $^{15}\text{N}_2$  з вузла ґратки [5]: значення, розраховані з експериментальних рентгенівських даних, за універсальними формулами Дебая [111], та використовуючи дані по швидкості звуку [129].

Таблиця 3.1. Результати розрахунків середньоквадратичних відхилень молекули  $^{15}\text{N}_2$  з вузла ґратки.

Т, К	$\langle u^2 \rangle^{1/2}$ , Å експеримент	$\langle u^2 \rangle^{1/2}$ , Å теорія Дебая	$\langle u^2 \rangle^{1/2}$ , Å з даних по швидкостям звуку
6	–	0,015	–
7	0,01	–	–
8	–	0,016	0,016
10	0,018	0,016	0,017
12	0,023	0,017	0,017
14	0,02	0,018	0,018
15	–	–	–
16	0,025	0,019	0,019
18	0,032	0,02	0,02
20	0,036	0,021	0,021
21	0,038	–	–
22	–	0,022	0,022
24	0,044	0,023	0,023
25	–	–	–

Продовження Таблиці 3.1.

Т, К	$\langle u^2 \rangle^{1/2}$ , Å експеримент	$\langle u^2 \rangle^{1/2}$ , Å теорія Дебая	$\langle u^2 \rangle^{1/2}$ , Å з даних по швидкостям звуку
26	0,042	0,024	0,024
28	0,046	0,025	0,026
30	0,056	0,026	0,027
32	0,053	0,027	0,029
33	–	–	–
34	0,074	0,029	0,031
35	–	0,029	–
35,5	–	0,03	–

На рисунку 3.6 проведено порівняння температурних залежностей середньоквадратичних відхилень молекул  $^{15}\text{N}_2$  з вузла ґратки, отриманих з експериментальних даних, зі значеннями СКВ молекул  $^{14}\text{N}_2$  [4] даної роботи.

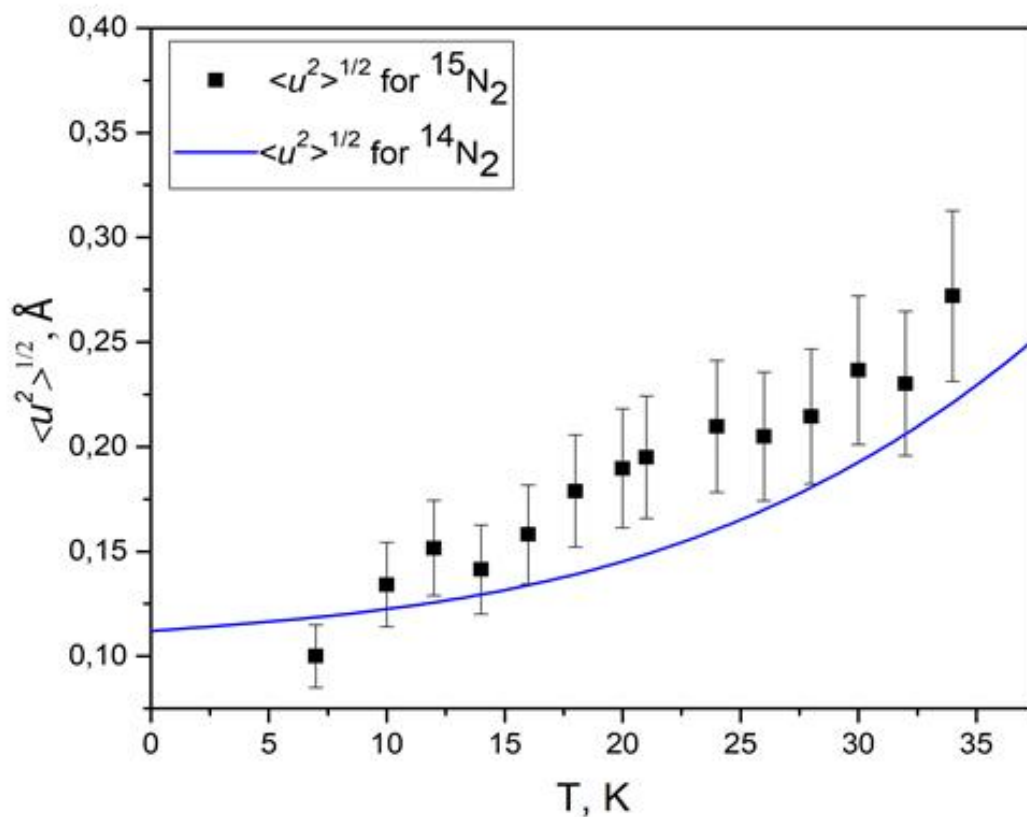


Рис. 3.6. Температурна залежність середньоквадратичних відхилень молекул азоту-15 з вузла ґратки. Суцільною лінією позначені розраховані з експерименту дані цієї роботи для азоту-14.



Як можна побачити з Рис. 3.6, отримані значення середньоквадратичних відхилень молекул азоту-15 з вузла ґратки якісно узгоджуються зі значеннями, отриманими для легкого азоту-14 [4].

Аналізуючи отримані дані з таблиці 3.1, можна побачити, що для азоту  $^{15}\text{N}_2$ , як і для  $^{14}\text{N}_2$ , розраховані значення середньоквадратичних відхилень молекул азоту-15 з даних рентгенівських дифрактограм не співпадають з даними розрахунку за універсальними формулами Дебая.

Використовуючи значення теплового множника (розраховані за формулою 3.4), залежність інтенсивності «надструктурних» рефлексів, та за допомогою підходу, наведеного в роботі [46, 62], була отримана температурна залежність значень параметра орієнтаційного порядку в азоті- 15, яка представлена на рисунку 3.7.

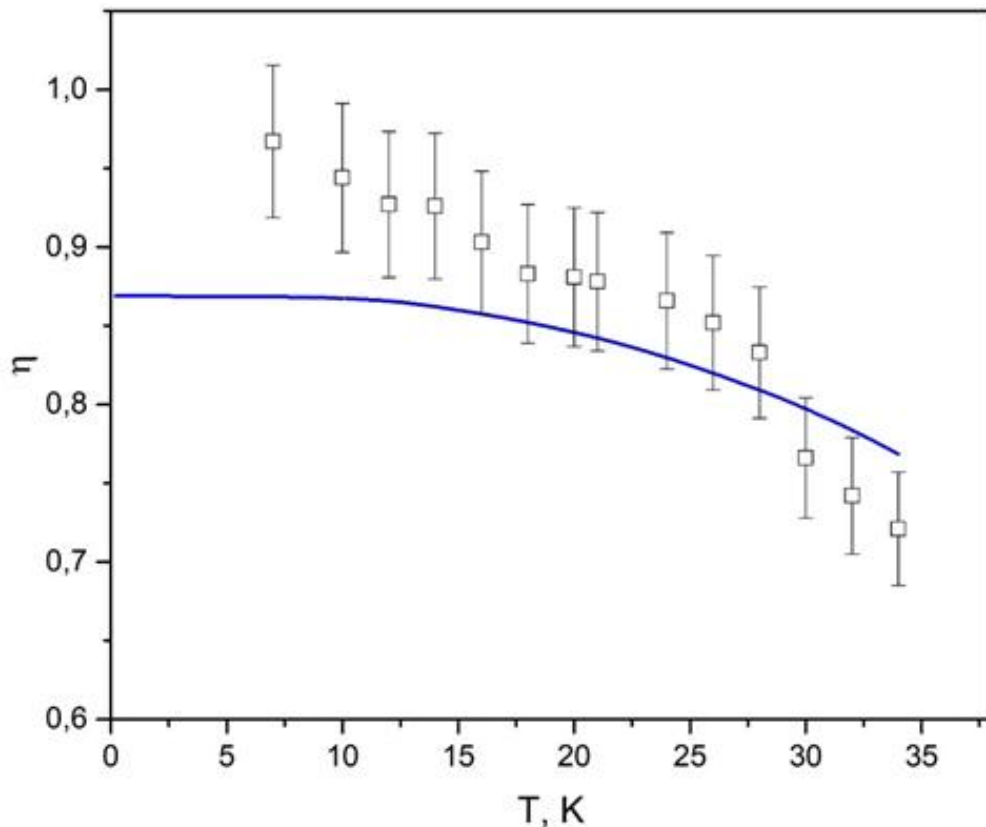


Рис. 3.7. Температурна залежність параметра орієнтаційного порядку для азоту-15 в орієнтаційно упорядкованій фазі.  $\square$  – дані дисертаційної роботи [5]; суцільною лінією позначено дані теоретичних розрахунків в роботі Т.М. Анцигіної та ін. [55].

Порівнюючи температурні залежності ПОП, отримані у цій роботі та у роботі Т.М. Анцигіної та ін [55], можна говорити про їхню досить прийнятну кореляцію. Було проаналізовано, що екстраполюючи експериментальну температурну залежність параметра орієнтаційного порядку до 0 К, результати теоретичних досліджень будуть нижчими, ніж результати, отримані з аналізу структурних ліній (відмінність становить приблизно 12 %).

Така відмінність може бути викликана використанням функції (3.7) в якості одного з аргументів лінійного розміру молекули  $^{15}\text{N}_2$ , яке ми прийняли як відстань між ядрами молекул легкого азоту [3]. Але, слід зазначити, що екстраполяція ПОП до 0 К не дає 1 ні в теоретичних розрахунках, ні з розрахунків з експериментальних даних. Це свідчить про те, що в азоті-15 при 0 К присутні лібраційні колибання.

В роботі Т.М. Анцигіної та ін. [56], для лінійних молекулярних кристалів було запропоновано критерій, згідно якого можна визначити, як поводить себе молекула в кристалі. Стверджується, що при значеннях параметра орієнтаційного порядку лінійних молекул ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ), що утворюють кубічну ґратку в низькотемпературній фазі  $\eta = \frac{1}{2}$ , – лінійна молекула в середньому «вільно» обертається в кристалі. Так, в роботі [56] було показано, що в твердому азоті-14 молекули  $^{14}\text{N}_2$  починають «вільно» обертатись при температурі вище за  $T = 45,35$  К, що є значно вище за температуру фазового переходу порядок-безлад ( $T = 35,7$  К [120]).

Екстраполюючи значення параметра орієнтаційного порядку з експериментальних даних (Рис. 3.7) на  $\eta = 0.5$ , отримуємо, що молекула  $^{15}\text{N}_2$  «вільно» обертається (відбувається процес переорієнтації) при  $T \approx 45$  К, що добре узгоджується з результатами теоретичної роботи [56].

### Висновки до розділу 3

З даних рентгеноструктурного аналізу вперше було побудовано температурну залежність середньоквадратичної амплітуди відхилення молекул в орієнтаційно упорядкованій фазі азоту  $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}_2$ . Було виконано

порівняння отриманих з експерименту значень середньоквадратичних амплітуд відхилення молекул азотів з розрахунками з використанням функцій Дебая та теоретичними розрахунками.

Вперше побудована температурна залежність параметра орієнтаційного порядку в низькотемпературній фазі азоту-15 з експериментальних рентгенівських даних.

Було показано, що у твердому азоті-15 при 0 К параметр орієнтаційного порядку не дорівнює 1, при 0 К молекула  $^{15}\text{N}_2$  здійснює лібраційні коливання. Застосовуючи критерій, запропонований в теоретичних роботах ( $\eta=0.5$ ), було встановлено, що молекули  $^{15}\text{N}_2$  «вільно» обертаються при температурі вище 45.35К.

Опис температурного множника розсіювання рентгенівських променів від молекулярного кристала, що складається з лінійних гомоядерних молекул, в рамках теорії Дебая не узгоджуються з експериментальними даними.

## РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМІДНИХ ПЛІВОК ПОЛІ-4,4'-  
ДІФІНІЛЕНОКСІД-ПІРОМЕЛЛІТІМІД

У даному розділі розглядається вивчення структури поліімідної плівки полі-4,4'-діфініленоксид-піромеллітїмід (PM) після механічних випробувань. Для обробки рентгенівських дифрактограм від некристалічних зразків застосовується метод побудови функції радіального розподілу [7, 130].

Побудовано криві радіального розподілу поліімідної плівки PM з даних дифрактограм: в початковому стані, після деформації за кімнатної температури, та після витримки при гелієвих температурах. Також був проведений розрахунок геометрії мономеру макромолекули 4,4'-діфініленоксид-піромеллітїмід методом теорії функціоналу густини (DFT – density functional theory) [7].

Поліімід полі-4,4'-діфініленоксид-піромеллітїмід є молекулярною речовиною. У твердому стані поліімід може знаходитись як в кристалічному, так і в аморфному стані [77]. Поліімід PM являє собою набір макромолекул полі-4,4'-діфініленоксид-піромеллітїмід (Рис. 4.1), що складаються з двох типів мономерів піромеллітїмід (PMDA) та 4,4'-діфініленоксид (4,4'-ODA), які транслюються.

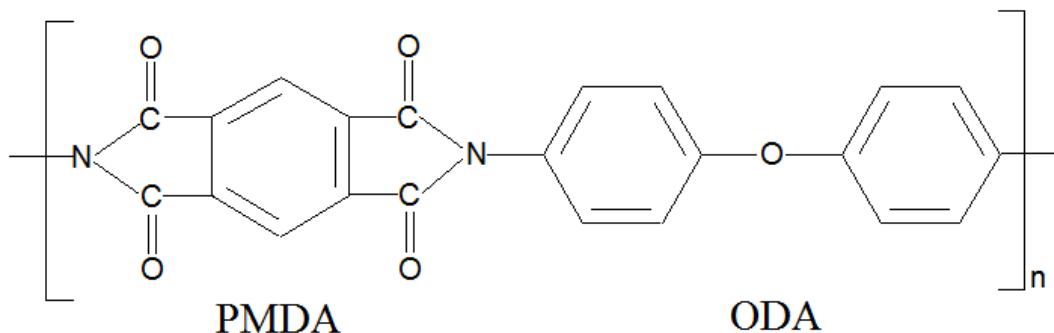


Рис. 4.1. Будова макромолекули поліімиду PM.

В роботі [88] було встановлено, що поліімід, який складається з макромолекул PM (рис. 4.1), в кристалічному стані формує орторомбічну

гратку з параметрами  $a=6.31 \text{ \AA}$ ,  $b=3.97 \text{ \AA}$ ,  $c=32 \text{ \AA}$  та двома макромолекулами на комірку ( $Z=2$ ).

Найбільш поширені у використанні, та, відповідно, представляють практичний інтерес плівки (покриття), що складаються з полімерних ланцюжків молекул РМ.

Плівки полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід мають унікальні механічні [84] та хімічні [85] властивості, а також електричний опір [86] та термостабільність [77] (дивись розділ 1.3.2).

#### 4.1. Рентгенівські дані

З даних структурних досліджень поліімідної плівки РМ [87], були отримані рентгенівські дифрактограми від трьох наборів зразків: вихідного зразка (плівка у початковому стані), деформованого та після витримки при гелієвих температурах.

Результат структурних досліджень плівок поліімиду РМ наведено на рисунку 4.2. Як можна побачити, на всіх рентгенівських дифрактограмах відсутні бреггівські відображення (присутній виключно широкий пік – гало, на малих кутах), це означає, що в досліджуваній полімерній плівці відсутній дальній порядок розташування атомів в опромінену об'ємі.

На рентгенівській дифрактограмі (Рис. 4.2 а), отриманій від вихідного зразка, спостерігається один широкий симетричний пік на малих кутах відбивання, що добре описується дзвоноподібною функцією.

Рентгенівські дифрактограми, отримані від плівок, що зазнали одновісного розтягування (Рис. 4.2 б) та «всебічного стиску» (Рис. 4.2 в), мають додатковий широкий максимум, і отримане гало описується двома симетричними функціями.

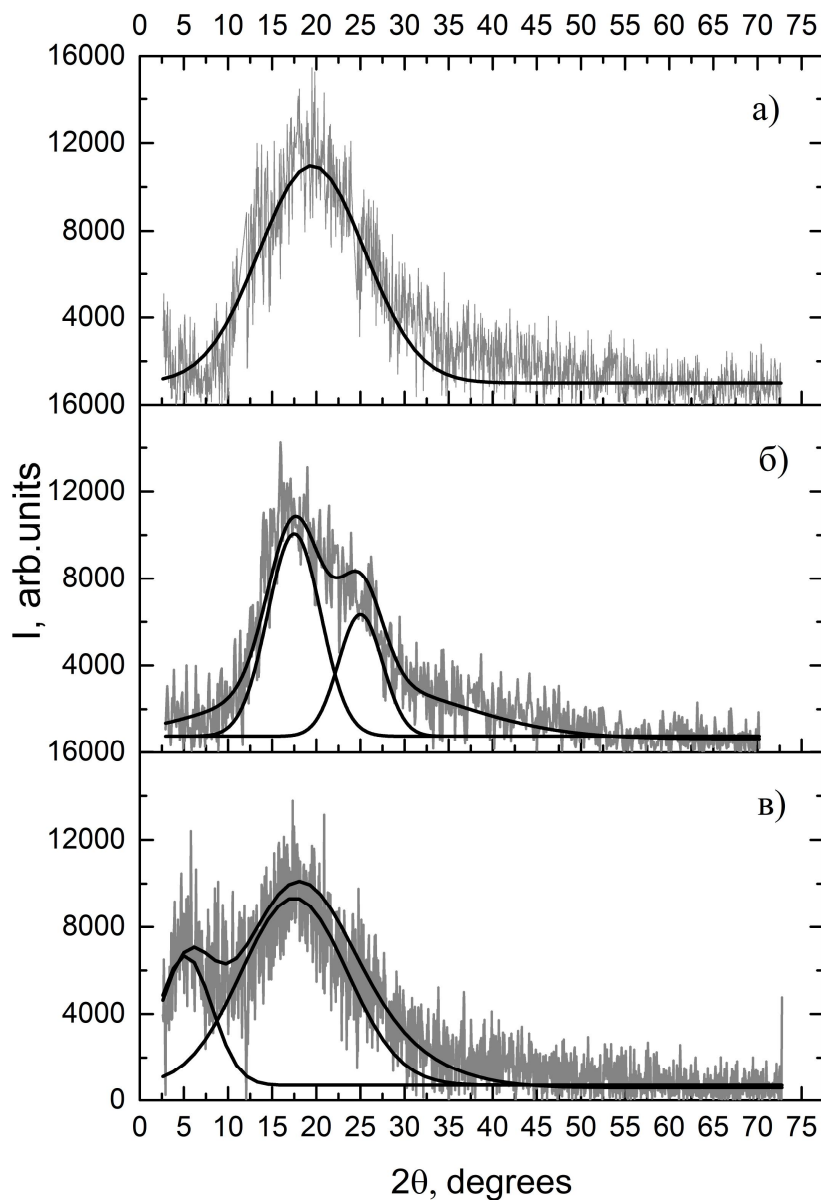


Рис. 4.2. Рентгенівські дифрактограми, отримані від полімерних плівок РМ: (а) вихідний; б) після одновісної деформації при кімнатній температурі; в) після витримки за низьких температур.

Даний експериментальний факт пояснюється тим, що в зразках, які зазнали зовнішнього впливу, виникають додаткові області («фази»), що відрізняються одна від одної розсіювальною здатністю (щільністю).

Наявність на рентгенівських дифрактограмах, отриманих після зняття навантаження зі зразків, або охолодження, додаткових максимумів дозволяє

зробити висновок про те, що будь-який зовнішній вплив на аморфні плівки досліджуваного полііміду призводить до незворотних структурних змін.

Авторами роботи [87] було зазначено, що, дослідження поліімідної плівки РМ методом рентгенівської дифракції не дає повної картини про те, які зміни відбуваються в структурі зразка під дією зовнішніх сил.

Тож, завданням дисертаційної роботи було дослідити процеси, що відбуваються в структурі поліімідної плівки полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід після деформації та всебічного стискання.

#### 4.2. Побудова кривих радіального розподілу

Для інтерпретації рентгенівських дифрактограм, отриманих від некристалічних твердих тіл, застосовувався метод побудови функції радіального розподілу (RDF) [130]. Цей метод дає можливість, використовуючи експериментальні дані, визначати параметри ближнього порядку відстаней між атомами і число найближчих сусідів (координаційне число), які знаходяться на певній відстані (Рис. 4.3).

Використовуючи експериментально отриману рентгенівську дифрактограму (Рис. 4.3 а), будуємо криву радіального розподілу (QRD) як функцію від відстані від початкового атому (Рис. 4.3 б), використовуючи формулу [130, 131]:

$$4\pi^2\rho(r) = 4\pi r^2\rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s i(s) \sin(rs) ds, \quad (4.1)$$

де  $\rho(r)$  – функція атомної густини на відстані  $r$  від початкового атома;  $4\pi r^2\rho(r)dr$  виражає кількість атомів у сферичному шарі з товщиною  $dr$  на відстані від  $r$  до  $r + dr$  від початкового атому;

$\rho_0$  – середня атомна густина;

$$s = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}, \quad i(s) = \frac{I(s)}{Nf^2} - 1;$$

$\theta$  – кут дифракції рентгенівського випромінювання;

$\lambda$  – довжина хвилі рентгенівських променів;

$I(s)$  – інтегральна інтенсивність;

$N$  – число атомів, які беруть участь у розсіюванні;

$f^2$  – атомна амплітуда розсіювання рентгенівських променів (електронів або нейтронів).

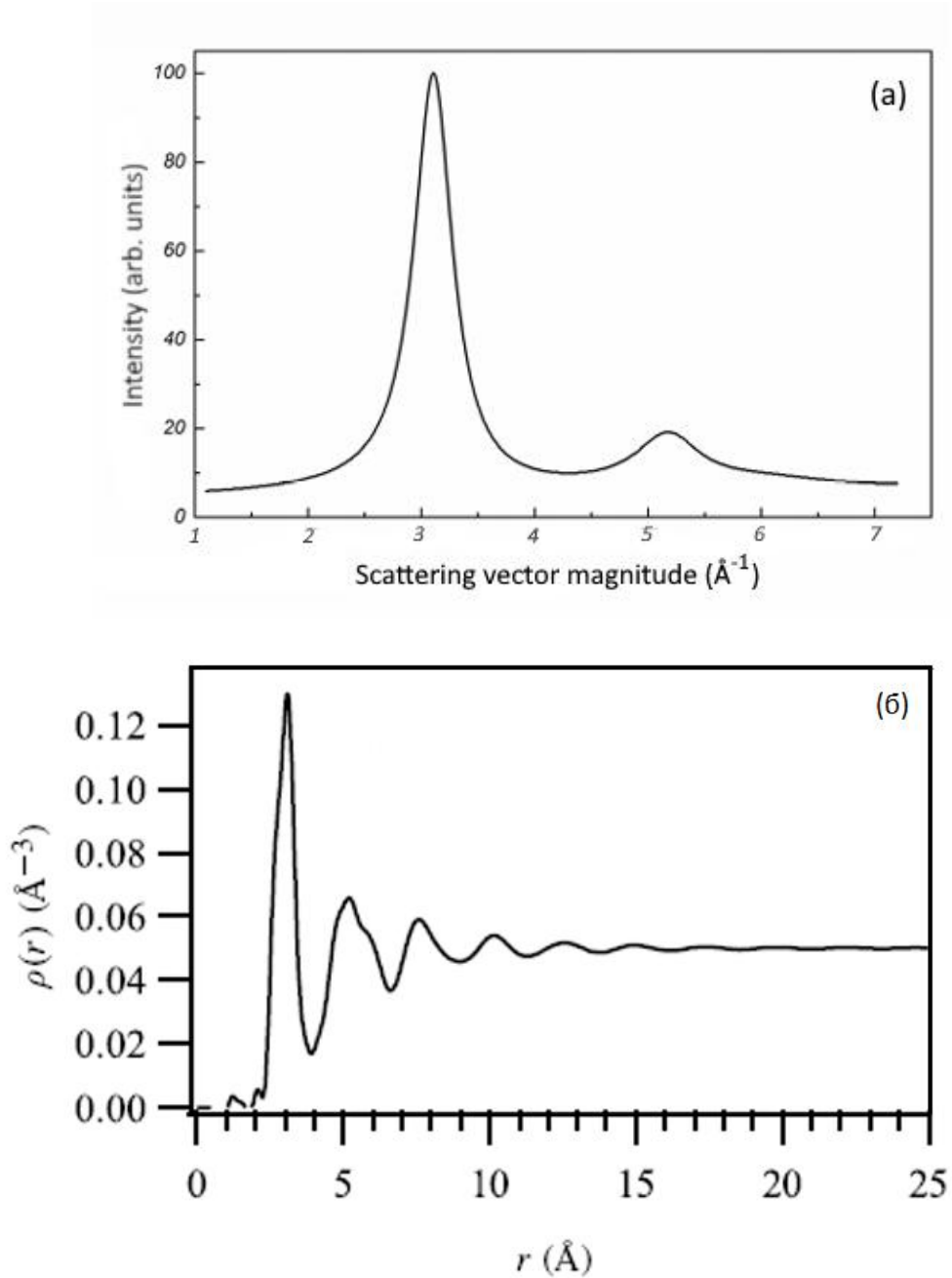


Рис. 4.3. Загальний вигляд дифрактограми, отриманої від некристалічного матеріалу (а), та крива радіального розподілу (б).



На рисунку 4.3 б QRD має декілька максимумів (екстремумів), які осцилюють навколо кривої  $4\pi r^2 \rho_0$ . Положення максимумів (екстремумів) QRD відповідає набору відстаней між атомами, а площа під ними відображає кількість сусідів навколо початкового атома.

На Рис. 4.4 представлено загальний вигляд зв'язку між функцією радіального розподілу та розташуванням атомів. Від початкового атома довільно обираються сферичні оболонки радіусом  $r$  і товщиною  $dr$  (наприклад сферичні оболонки I і II), що в свою чергу відповідає максимумам I і II на графіку RDF, а площа під ними відповідає кількості атомів у виділеній сферичній оболонці.

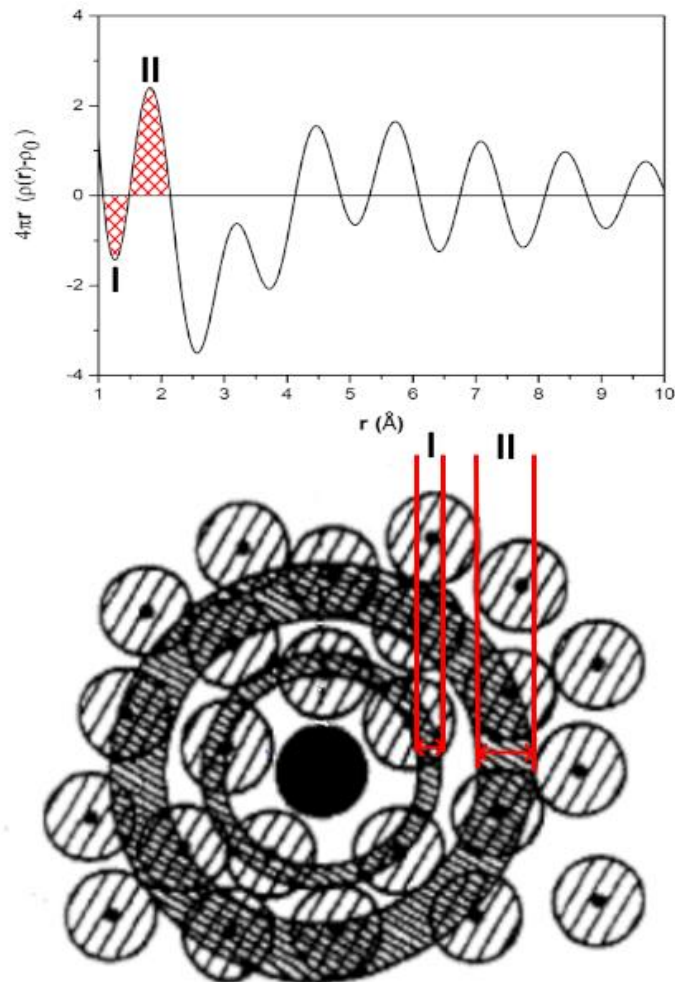


Рис. 4.4. Схема, яка пояснює зв'язок функції радіального розподілу з розташуванням атомів в аморфному зразку.

І тоді дифракційну картину можна представити у вигляді функції радіального розподілу, використовуючи вираз 4.1, в якому вказані межі інтегрування від 0 до  $\infty$ , на практиці ж береться інтервал кутів, в яких проводилася зйомка рентгенівських дифрактограм.

Для визначення міжатомних відстаней використовують функцію [130]:

$$U(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} s i(s) \sin(sr) ds, \quad (4.2)$$

При дослідженні елементарних речовин площа під максимумами RDF безпосередньо вказує на кількість найближчих сусідів, тобто координаційне число. У випадку речовин, які складаються з атомів різного типу, формула набуває вигляду:

$$4\pi r^2 \sum_{m,n} K_m \rho_m(r) = 4\pi r^2 \rho_0 \sum_m K_m + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s[S(s) - 1] \sin(sr) ds, \quad (4.3)$$

Тут  $K_m$  представляє собою ефективну розсіювальну здатність атома і є сталою для даного об'єму;  $S(s) = \frac{I(s)}{Nf^2}$ .

Для побудови функції радіального розподілу речовини, що складається з різного набору атомів, атомна амплітуда розсіювання  $f$  визначатиметься як середнє значення атомних амплітуд розсіювання атомів, які присутні у зразку:

$$f(\mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^4 w_i A_i(\mathbf{Q}) \quad (4.4)$$

де  $w_i$  – внесок  $i^{\text{го}}$  полімеру в розсіювання, наведеного в таблиці 4.1;

$A_i$  – атомний фактор розсіювання  $i^{\text{го}}$  атома, який визначається як [132]:

$$A(\mathbf{Q}) = c + \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i Q^2} \quad (4.5)$$

де  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c$  – коефіцієнти апроксимуючої функції (4.2) атомної амплітуди розсіювання для всіх типів атомів, з яких складається полімер (Табл. 4.1).

Таблиця 4.1. Значення коефіцієнтів апроксимаційної функції (формула 4.4), яка дозволяє визначити значення атомного фактору розсіювання атомів водню, вуглецю, азоту та кисню [45].

Коефіцієнти апроксимаційної функції (формула 4.2)		H	C	N	O
<i>a</i>	1	0.493	2.31	12.2113	3.0485
	2	0.3229	1.02	3.1322	2.2868
	3	0.1402	1.5886	2.0125	1.5463
	4	0.0408	0.865	1.1663	0.867
<i>b</i>	1	10.5109	20.8439	0.0057	13.2771
	2	26.1257	10.2075	9.8933	5.7011
	3	3.1424	0.5687	28.9975	0.3239
	4	57.7997	51.6512	0.5826	32.9089
<i>c</i>		0.003	0.2156	-11.529	0.2508

Використовуючи дані Табл. 4.1 та формулу 4.4 були розраховані значення внесків атомів H, C, N, O в атомну амплітуду розсіювання, які представлені в Табл. 4.2.

Таблиця 4.2. Величини внесків атомів ( $w$ ) у розсіювання полімеру PM.

тип атомів	H	C	N	O
$w$	10/39	22/39	2/39	5/39

Використовуючи підхід, який описаний вище в цьому Розділі, була проведена обробка рентгенівських дифрактограм, репрезентованих на Рис. 4.2. В результаті проведених обчислень, використовуючи вирази 4.2 та 4.4, був отриманий набір кривих радіального розподілу, який наведено на рисунку 4.5 [7].

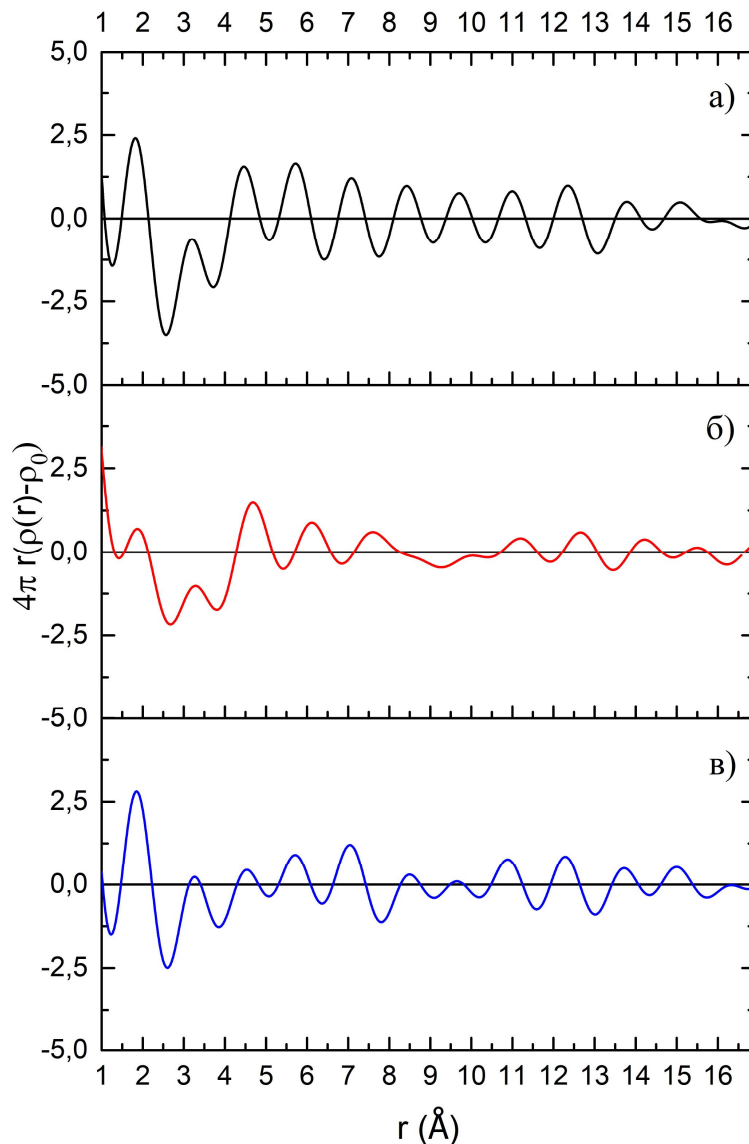


Рис. 4.5. Значення RDF як функція від відстані від початкового атома для плівок РМ: а) вихідних; б) після одновісного розтягування за кімнатної температури; в) після витримки при гелієвих температурах.

Результат обробки кривих RDF (Рис. 4.5), положення екстремумів, а також площин, обмежених функцією радіального розподілу та віссю координат, наведено в Таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 . Положення екстремумів функції радіального розподілу ( $r$ ), і площі ( $s$ ), обмежені RDF і віссю ординат для вихідного зразка, деформованого за кімнатних температур, ті витриманого при гелієвих температурах.

	Вихідний зразок		Деформований		Витриманий при гелієвих температурах	
	$r, \text{Å}$	$s, \text{Å}^2$	$r, \text{Å}$	$s, \text{Å}^2$	$r, \text{Å}$	$s, \text{Å}^2$
I	1,26	0,386	1,42	0,029	1,23	0,433
II	1,82	0,999	1,87	0,256	1,85	1,339
III	2,57	2,228	2,67	1,695	2,6	1,335
IV	3,72	1,240	3,8	1,236	3,26	0,044
V	4,46	0,706	4,68	0,820	3,85	0,680
VI	5,08	0,196	5,42	0,177	4,53	0,151
VII	5,72	0,807	6,12	0,480	5,07	0,112
VIII	6,42	0,516	6,85	0,129	5,71	0,437
IX	7,08	0,514	7,6	0,393	6,36	0,201
X	7,75	0,500	9,27	0,459	7,04	0,599
XI	8,43	0,416			7,81	0,586
XII	9,07	0,283			8,5	0,096
XIII	9,7	0,311			9,09	0,181

Як видно з рисунку 4.5, поведінка функцій радіального розподілу якісно відрізняється від «класичної» поведінки RDF для аморфних речовин (Рис. 4.3 б). Такий вид RDF, скоріше за все, пов'язаний з тим, що мономерна ланка макромолекули є досить довгою (довжина 4,4'-діфініленоксид-піромеллітімід становить  $\sim 18 \text{Å}$ ).

Для більш коректної інтерпретації результатів наведених на рисунках 4.2 та 4.5, були виконані розрахунки геометрії мономеру РМ молекули (сегменту полімеру Рис. 4.1 [7]) квантовомеханічними методами [133-138].

### 4.3. Будова молекули полі-4,4'-діфініленоксид-піромеллітімід

Використовуючи метод DFT (density functional theory) [133], було проведено розрахунок геометрії молекули 4,4'-діфініленоксид-піромеллітімід (визначено положення атомів) у випадку, коли система має мінімальну енергію [7].

Результат наведено на рисунку 4.6, в таблицях 4.4 та 4.5. Розрахунок геометрії молекули РМ виконувався програмою Gaussian 16 B.01 [134] з використанням гібридного функціоналу густини B3LYP [135-137] та стандартним базисним набором aug-cc-pVDZ [138].

В результаті аналізу отриманих результатів, можна стверджувати, що молекула 4,4'-діфініленоксид-піромеллітімід не є плоскою (Рис 4.6).

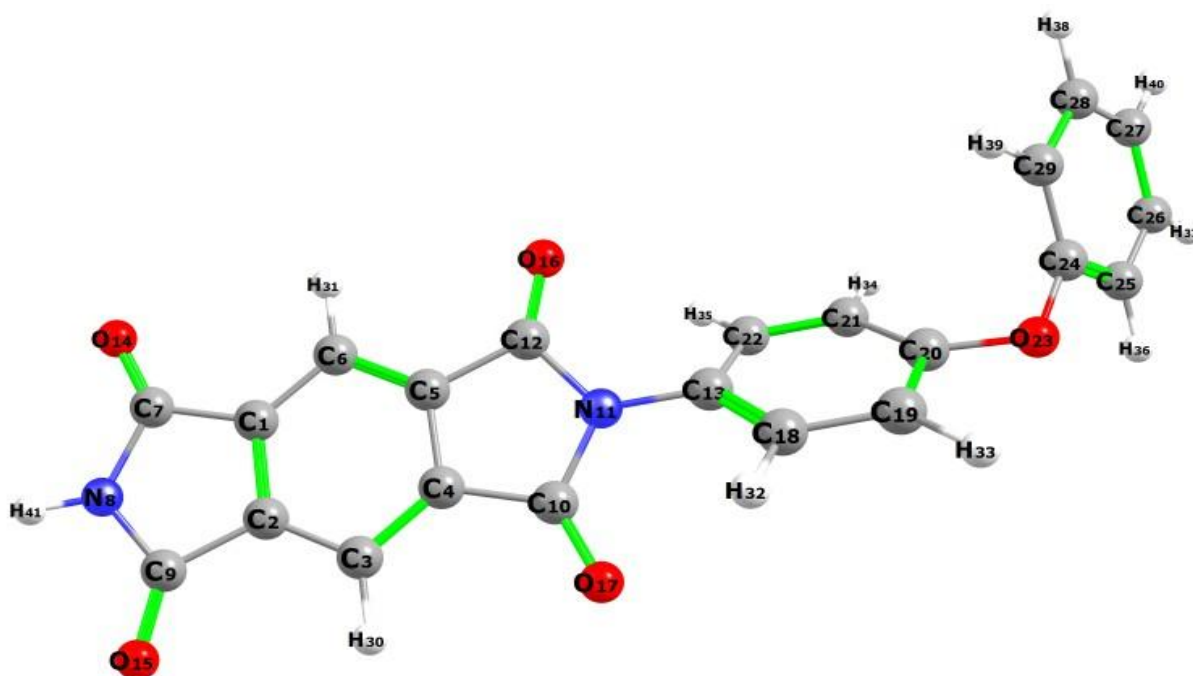


Рис. 4.6. Будова молекули 4,4'-діфініленоксид-піромеллітімід, отримана в результаті оптимізації геометрії молекули (червоні – атоми кисню, сині – атоми азоту, сірі - атоми вуглецю, білі – атоми водню).

В нижченаведених таблицях представлені результати розрахунку молекули РМ методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ [133-138]. В Табл. 4.4 наведені координати атомів молекули 4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід, в Табл. 4.5 – значення кутів між атомами в молекулі РМ [7].

Таблиця 4.4. Координати атомів молекули 4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід, розраховані методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Номер атома	x, Å	y, Å	z, Å	Номер атома	x, Å	y, Å	z, Å
C1	-4,907	0,941	0,003	C22	1,783	0,244	-0,626
C2	-5,092	-0,442	-0,145	O23	5,050	-1,226	0,300
C3	-4,027	-1,342	-0,182	C24	5,994	-0,237	0,057
C4	-2,765	-0,761	-0,062	C25	7,039	-0,553	-0,814
C5	-2,580	0,619	0,085	C26	8,064	0,376	-1,020
C6	-3,643	1,520	0,123	C27	8,042	1,610	-0,364
C7	-6,255	1,599	0,003	C28	6,990	1,912	0,508
N8	-7,170	0,548	-0,147	C29	5,964	0,989	0,729
C9	-6,565	-0,712	-0,244	H30	-4,169	-2,415	-0,296
C10	-1,421	-1,417	-0,062	H31	-3,498	2,592	0,237
N11	-0,477	-0,373	0,088	H32	0,829	-2,212	1,539
C12	-1,112	0,888	0,185	H33	3,298	-2,535	1,622
C13	0,939	-0,568	0,138	H34	3,817	0,697	-1,176
O14	-6,531	2,774	0,107	H35	1,366	1,023	-1,260
O15	-7,139	-1,769	-0,378	H36	7,042	-1,521	-1,313
O16	-0,560	1,957	0,322	H37	8,882	0,130	-1,698
O17	-1,169	-2,597	-0,169	H38	6,972	2,868	1,031
C18	1,481	-1,571	0,950	H39	5,151	1,216	1,417
C19	2,861	-1,756	0,999	H40	8,841	2,333	-0,528
C20	3,704	-0,936	0,241	H41	-8,173	0,687	-0,183
C21	3,166	0,065	-0,576				

Таблиця 4.5. Значення кутів утворених атомами молекули 4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід. Результат розрахунку геометрії молекули за методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ.

кут	значення, °	кут	значення, °	кут	значення, °
C2,C1,C6	122.51	C2,C1,C7	108.27	C6,C1,C7	129.22
C1,C2,C3	122.51	C1,C2,C9	108.27	C3,C2,C9	129.22
C2,C3,C4	114.88	C2,C3,H30	122.60	C4,C3,H30	122.55
C3,C4,C5	122.67	C3,C4,C10	129.09	C5,C4,C10	108.29
C4,C5,C6	122.62	C4,C5,C12	108.29	C6,C5,C12	129.09
C1,C6,C5	114.87	C1,C6,H31	122.59	C5,C6,H31	122.53
C1,C7,N8	104.97	C1,C7,O14	129.02	N8,C7,O14	126.01
C7,N8,C9	113.53	C7,N8,H41	123.24	C9,N8,H41	123.23
C2,C9,N8	104.97	C2,C9,O15	129.02	N8,C9,O15	126.01
C4,C10,N11	105.98	C4,C10,O17	127.88	N11,C10,O17	126.14
C10,N11,C12	111.45	C10,N11,C13	124.28	C12,N11,C13	124.27
C5,C12,N11	105.99	C5,C12,O16	127.86	N11,C12,O16	126.15
N11,C13,C18	120.07	N11,C13,C22	120.00	C18,C13,C22	119.95
C13,C18,C19	119.94	C13,C18,H32	120.26	C19,C18,H32	119.80
C18,C19,C20	120.00	C18,C19,H33	120.84	C20,C19,H33	119.16
C19,C20,C21	120.25	C19,C20,O23	116.26	C21,C20,O23	123.40
C20,C21,C22	119.59	C20,C21,H34	120.51	C22,C21,H34	119.90
C13,C22,C21	120.28	C13,C22,H35	120.15	C21,C22,H35	119.56
C20,O23,C24	120.49	O23,C24,C25	117.22	O23,C24,C29	121.69
C25,C24,C29	120.94	C24,C25,C26	119.36	C24,C25,H36	119.24
C26,C25,H36	121.40	C25,C26,C27	120.39	C25,C26,H37	119.48
C27,C26,H37	120.12	C26,C27,C28	119.61	C26,C27,H40	120.23
C28,C27,H40	120.16	C27,C28,C29	120.56	C27,C28,H38	120.05
C29,C28,H38	119.38	C24,C29,C28	119.14	C24,C29,H39	120.13
C28,C29,H39	120.7303				

Також було проведено порівняння геометрії розрахованої молекули 4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід [7] з геометрією молекули, що представлена в



інтернет ресурсі «Polymer Science Learning Center» (IP) [139], наведеної на рисунку 4.7.

Якісно геометрія розрахованої мономерної ланки макромолекули РМ збігається з взятою з IP. Основна відмінність у геометрії молекули РМ пов'язана з розбіжністю на  $5^\circ$  у величині кута утвореного атомами С20, О23, С24 (Рис. 4.6). Така відмінність швидше за все зумовлена тим, що в наших розрахунках молекула РМ побудована з атомами водню (протонами) на кінцях, а в [139] полімер складається з п'яти мономерів РМ (Рис. 4.7), з'єднаних між собою.

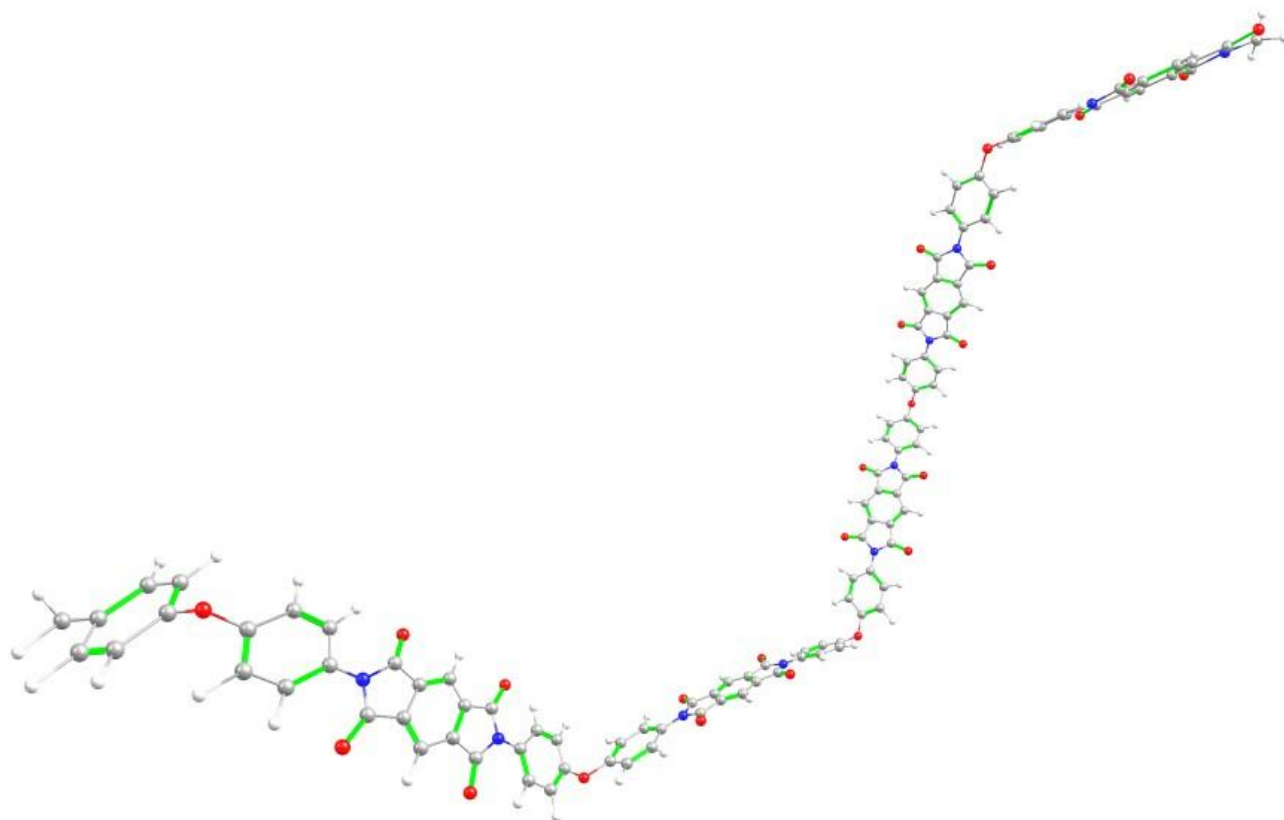


Рис. 4.7. Будова поліїмиду Картон Н, наведена з IP [139]

Як можна побачити, полімер, що складається з макромолекул полі-4,4'-діфініленоксид-піромеллітімід не закручується у вузол, як, наприклад, полімер полієфірїмід (ПЕІ) [140]. Це означає, що для полімеру, що складається з молекул РМ, не підходить клубкова модель опису структури досліджуваних плівок.

#### 4.4. Аналіз кривих функцій радіального розподілу

Отримані результати дозволяють нам зробити наступні висновки. Оскільки відстань між плоскими молекулами у «стекингу» не може бути меншою за 3,5 Å (відстань між шарами в графені та відстань між молекулами бензолу при утворенні стекингу) [141], умовно криву RDF (Рис. 4.5) можна розділити на дві ділянки:

- менше 3,5 Å – відстані, що характеризують розсіювання від найближчих сусідів у молекулі 4,4'-діфініленоксид-піромеллітімід (типу C-H, C-C, C-N, O-N, O-H);
- більше 3,5 Å – відстані між атомами в рамках однієї макромолекули, та відповідні відстані між атомами сусідніх полімерних ланцюжків.

При цьому слід зазначити, що у роботі [142] було визначено середню відстань між ланцюжками РМ, яка становить 4,45 Å.

При проведенні порівняльного аналізу кривих RDF [7], отриманих для вихідної плівки та плівки після одновісної деформації (Рис. 4.5 а та б) було виявлено наступне:

- просідання інтегральної інтенсивності кривих радіального розподілу, оскільки в результаті розтягування зменшується поперечна товщина плівки, отже, зменшується кількість центрів (атомів), що розсіюють рентгенівське випромінювання, густина  $\rho_0$  при цьому не змінилася;
- на Рис. 4.5 б зменшилася кількість екстремумів у другій області RDF( $r$ ). Цей факт пов'язаний з тим, що внаслідок дії зовнішньої сили змінилася геометрія молекули. Виходячи з проведеного аналізу, робиться висновок, що в РМ молекулі кут між ароматичними кільцями, утворений атомами C20, O23, C24 (Рис.4.6), прагне до 180°, молекула стає як би «лінійною», що може призводити до розгальмовування обертання навколо молекулярних вісей N8-O23 та O23-C27.

Відмінності в кривих радіального розподілу для вихідної плівки та плівки після витримки при температурах рідкого гелію (Рис. 4.5 а та в)

спостерігаються в області II (де внесок у розсіювання вносять атоми РМ молекул полімерних ланцюжків).

Така поведінка може бути пов'язана із взаємним упорядкуванням ланцюжків макромолекул полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід в результаті витримки за низьких температур.

Аналогічна поведінка спостерігалась авторами в роботі [143], коли у водному розчині поодинокі вуглецеві нанотрубки «злипаються», утворюючи «зв'язки» нанотрубок.

Слід зауважити, що пояснення процесів, які відбуваються у вільних плівках РМ зроблені виключно спираючись на рентгенівські експериментальні дані та квантовомеханічні розрахунки, які ґрунтуються на основі аналізу побудованих функцій RDF, що були наведені раніше. Для більшої достовірності необхідно провести спектральні та калориметричні дослідження, результати яких дозволять доповнити, або спростувати запропоновані висновки.

#### **Висновки до розділу 4**

Спільний аналіз розрахунку геометрії молекул 4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід та функцій радіального розподілення (RDF) атомів в поліімідній плівці дозволив зробити висновок, що полімерна молекула в зразку є квазілінійною (не закручується в «клубок»).

Аналіз рентгенівських дифрактограм та RDF підтверджує висловлене раніше припущення, що зовнішня дія на плівку полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід призводить до незворотних змін у структурі вільної плівки.

Якісна відмінність функцій радіального розподілення атомів в полімерних плівках, що піддавалися зовнішньому впливу різного типу, вказує на різницю процесів, які відбуваються в структурі полімерних плівок.

У досліджуваних полімерних плівках, внаслідок зовнішнього впливу, відбувається упорядкування макромолекул. При одновісному розтягуванні плівки відбуваються зміни в геометрії молекули (за рахунок зміни кутів між

двома ароматичними кільцями). Всебічне стискання не призводить до сильних змін в геометрії молекули, відбувається взаємне упорядкування полімерних ланцюгів.

## РОЗДІЛ 5

### ВИЯВЛЕННЯ СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ З ДОДАВАННЯМ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР

В даному розділі представлені дослідження структури композитів на основі епоксидної смоли з домішками кополімеру та вуглецевих наноструктур: (одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок та оксиду графену) після механічних випробувань. Методом рентгенівської дифракції була досліджена структура всіх типів зразків. Для більш чіткого розуміння розподілу конгломератів оксиду графену в матриці епоксидної смоли додатково були проведені оптичні дослідження.

Особливе місце в матеріалознавстві останнім часом займають полімерні композиційні матеріали. Подібні матеріали створюються на основі епоксидних та інших зв'язуючих речовин. Ці матеріали відрізняються високою адгезією, невеликою усадкою при затвердінні, теплостійкістю, покращеними технологічними можливостями під час створення виробів та багатьма іншими цінними властивостями. Це забезпечує широкий спектр використання цих композитів для ремонтних сумішей, герметизуючих складових та багатьох інших цілей.

Композитні матеріали, що містять наночастинки (нанотрубки, графен, оксид графену), часто виявляють цікаві фізико-механічні властивості вже при невеликому вмісті наповнювача (вже при 0,5-1 мас. %), що вигідно відрізняє матеріали цього типу від «традиційних» композиційних матеріалів. Незважаючи на малий вміст наповнювача, у таких матеріалів спостерігається покращення термо стабільності, підвищення міцності, пружності, покращення низки інших властивостей [101-106, 110].

Епоксидна смола добре зарекомендувала себе як термореактивна полімерна матриця передових композитів, демонструючи низку цікавих характеристик, які можна регулювати в широких межах. Завдяки високій

адгезії, малій вазі та гарній хімічній стійкості композиційні матеріали на основі епоксидних смол все частіше використовуються як конструкційні компоненти в аерокосмічній та електротехнічній промисловості [144].

В рамках дисертаційної роботи проводились рентгенівські дослідження структури 6 видів полімерних матеріалів на основі епоксидної смоли (ER) (Рис. 5.1) [6]:

- епоксидна смола + кополімер (CE) (Рис. 5.1 а);
- епоксидна смола + одностінні вуглецеві нанотрубки +кополімер (CCS) (Рис. 5.1 б);
- епоксидна смола + багатостінні вуглецеві нанотрубки + кополімер (CCM) (Рис. 5.1 в);
- епоксидна смола + багатостінні вуглецеві нанотрубки (ECM) (Рис. 5.1 г);
- епоксидна смола + одностінні вуглецеві нанотрубки (ECS);
- епоксидна смола + оксид графену (EOG) (Рис. 5.1 д).

Синтез композитів на основі епоксидної смоли з домішками вуглецевих наноструктур проводився в дослідницькій групі О. В. Долбина у відділі теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України.

Композити з домішками кополімеру, одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок створювались змішуванням невеликої кількості (близько 1-2 ваг. % на вагу смоли) у вигляді вільних зразків. Потім, при затвердінні зразка (близько 24 годин) проводились механічні випробування зразків на стандартній розривній машині.

Композит з домішками оксиду графена створювався таким чином: оксид графену, який був отриманий методом, описаним у роботі [119], був диспергований в рідкій епоксидній смолі (концентрація 1 ваг. % на вагу смоли) за допомогою ультразвукового диспергатора при температурі не вище за 40 °С. Потім отриманий композит наносився між двох алюмінієвих пластин, що

склеювались. Після склеювання (24 години), проводилися механічні випробування на стандартній розривній машині.

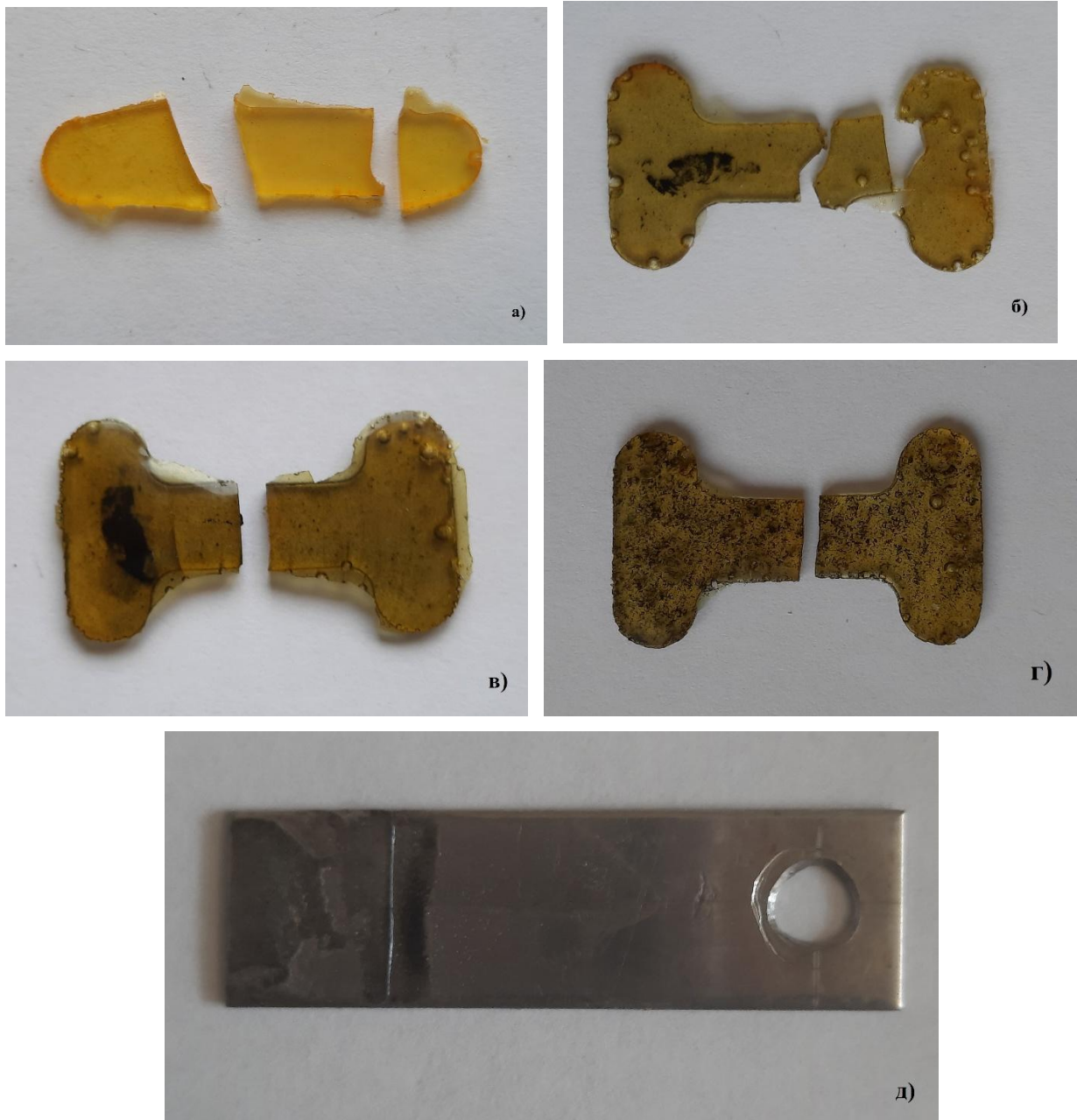


Рис. 5.1. Загальний вигляд зразків композиту на основі епоксидної смоли з домішками вуглецевих наноструктур: а) кополімер; б) кополімер + одностінні вуглецеві нанотрубки; в) кополімер + багатостінні вуглецеві нанотрубки; г) багатостінні вуглецеві нанотрубки; д) оксид графену.

### 5.1. Епоксидна смола з домішками кополімеру та вуглецевих нанотрубок

В результаті проведених досліджень було встановлено, що композити на основі епоксидної смоли з домішками кополімеру, одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок не містять кристалічної фази та є аморфними з досить великими областями ближнього порядку – 25-28 Å.

Про це свідчить наявність на дифрактограмах кожного типу зразків лише широких, інтенсивних гало на малих кутах дифракції  $2Q \approx (6-7)$  град. Піки когерентного розсіювання, які зазвичай свідчать про дальній порядок і кристалічну фазу в досліджуваному матеріалі, були відсутні.

Також для даних типів зразків відсутні відбивання від фази домішок, що пов'язано або з тим, що домішки добре диспергувались в матриці, або з невеликою кількістю наповнювача (~ 1 % ваг.). В композитах з додаванням одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок характерний пік на кутах дифракції  $2Q \approx 25$  град був відсутній.

Результати обробки рентгенівських дифрактограм наведено у Таблиці 5.1. На рисунках 5.2 - 5.7 наведено дифракційні картини на малих кутах відбивання для даних композитів. Було встановлено, що додавання до епоксидної смоли домішок інших компонентів помітно впливає на структурний стан матриці композиту.

Так введення в матрицю епоксидної смоли домішки кополімеру (СЕ) майже вдвічі знижує інтенсивність гало (Рис.5.2, Табл.5.1).



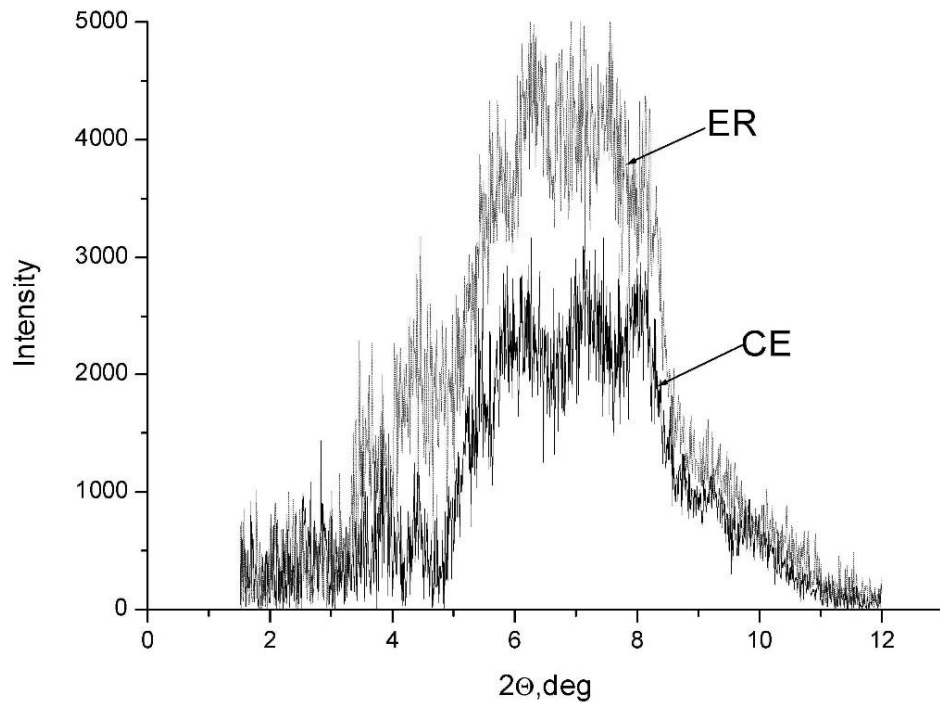


Рис. 5.2. Малокутове розсіювання від композиту епоксидна смола + кополімер (CE) з вирахуванням фону.

Це може свідчити про ізотропізацію базового полімеру в результаті чого при певній концентрації гостьової компоненти очікується зменшення та зникнення в розчині додаткових областей ближнього порядку.

Введення в матрицю ER одно- або багатостінних вуглецевих нанотрубок знижує інтегральну інтенсивність гало, зменшує ширину і зміщує його положення в область малих кутів (Рис.5.3-5.4, Табл. 5.1).

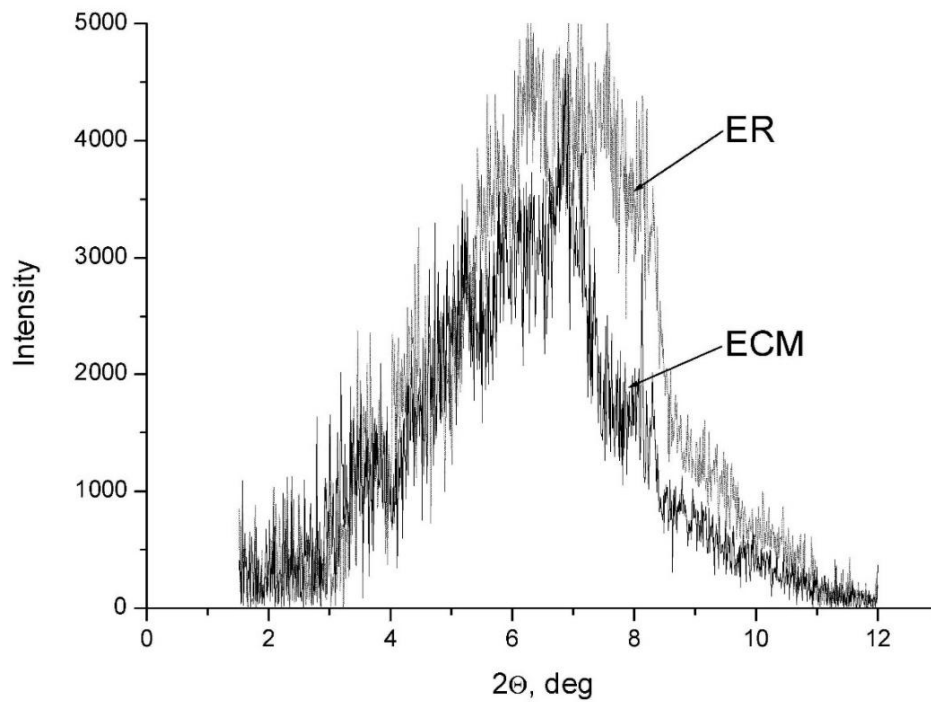


Рис. 5.3. Малокутове розсіювання від композиту епоксидна смола + багатостінні вуглецеві нанотрубки (ЕСМ) з вирахуванням фону.

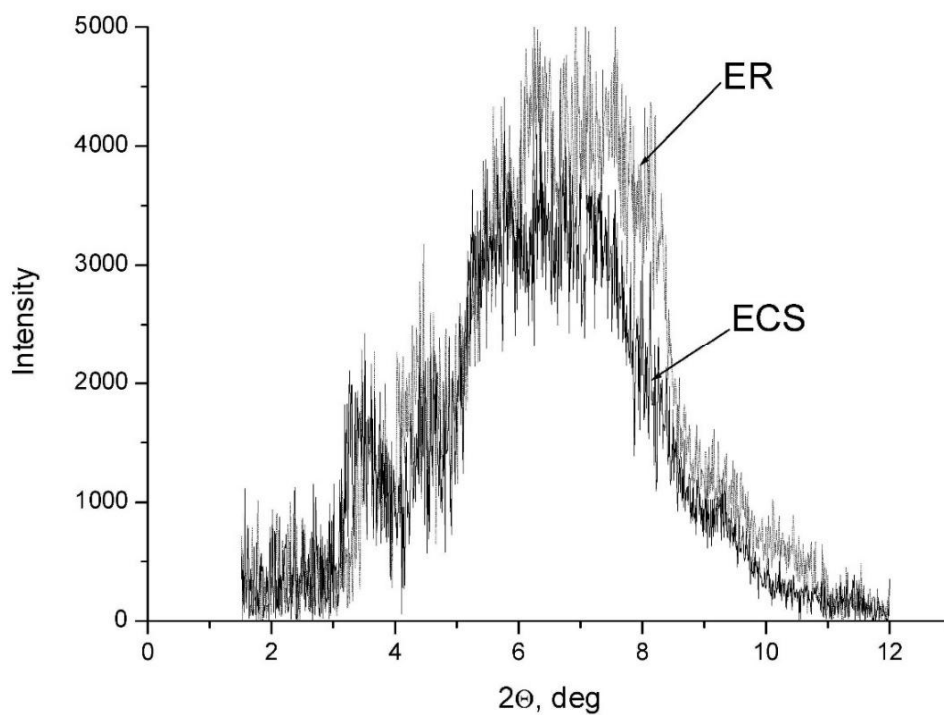


Рис. 5.4. Малокутове розсіювання від композиту епоксидна смола + одностінні вуглецеві нанотрубки (ЕСС) з вирахуванням фону.

Наявність вуглецевих нанотрубок в матриці епоксидної смоли не проявляється індивідуальною дифракцією, а тільки позначається на формі і положенні гало матриці. Останнє свідчить про вплив вуглецевих нанотрубок на міжмолекулярну взаємодію в матриці композиту.

У трикомпонентних системах епоксидна смола + одно- або багатостінні вуглецеві нанотрубки + кополімер, дифракційні картини мало відрізняються від випадку додавання до епоксидної смоли тільки кополімеру. Положення максимуму (гало) знаходиться на тих же кутах як і гало від чистої епоксидної смоли. У випадку додавання одностінних вуглецевих нанотрубок інтенсивність майже вдвічі знижується відносно спостережуваної при дифракції чистої матриці (Рис. 5.5-5.6, Табл. 5.1).

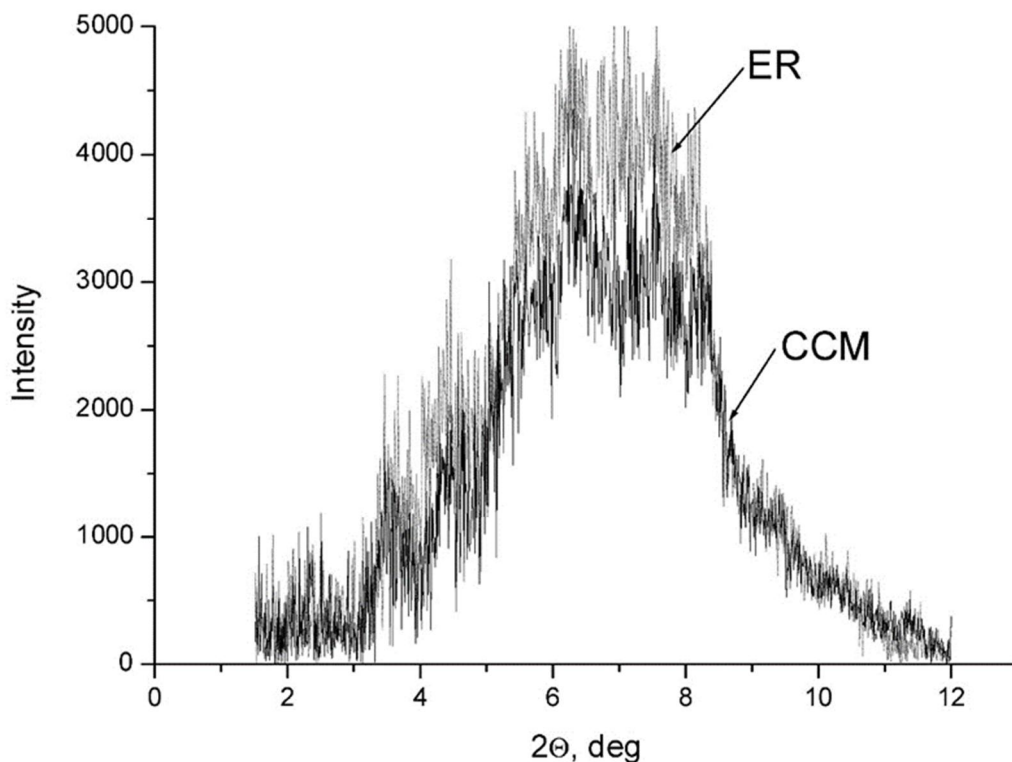


Рис. 5.5. Малокутове розсіювання від композиту епоксидна смола + багатостінні вуглецеві нанотрубки + кополімер (ССМ) з вирахуванням фону.

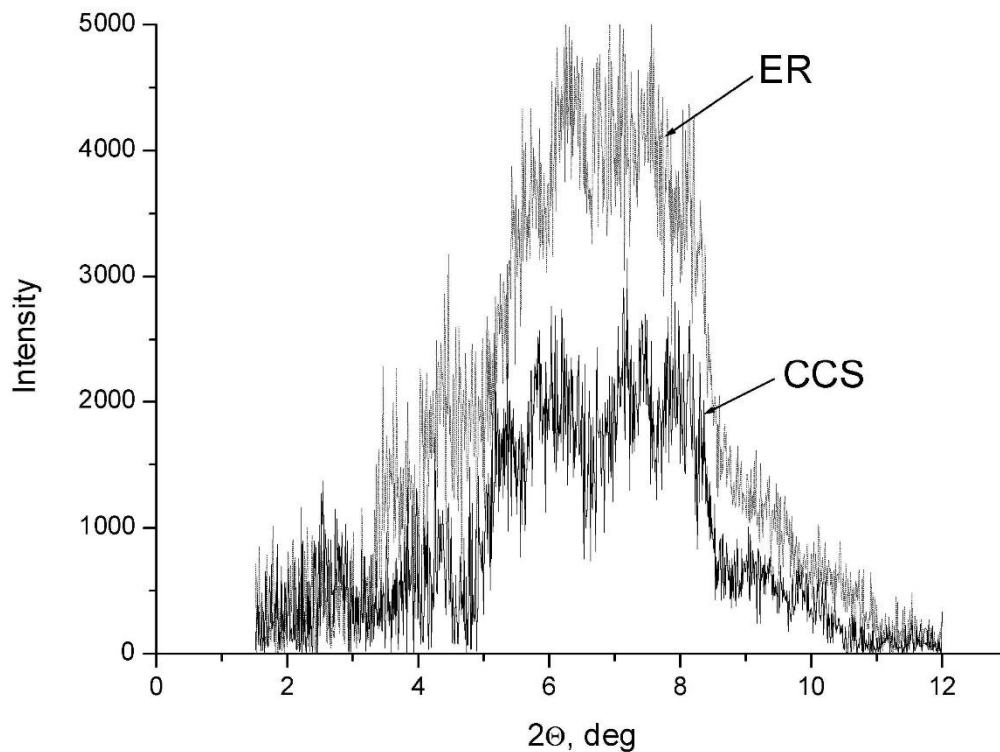


Рис. 5.6. Малокутове розсіювання від композиту епоксидна смола + одностінні вуглецеві нанотрубки +кополімер (CCS) з вирахуванням фону.

Розрахунок областей когерентного розсіювання проводилася за формулою Sherrer [115, 145]. Використовуючи напівширину піку (ширина піку на половині висоти), проводилась оцінка значень областей когерентного розсіювання, зі співвідношення:

$$\tau = \frac{\lambda}{\beta_{\tau} \cos \theta}, \quad (5.1)$$

де  $\tau$  – максимальне значення областей когерентного розсіювання;

$\beta_{\tau}$  – напівширина ліній;

$\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання ( $\lambda=1.5417 \text{ \AA}$  [111].);

$\theta$  – положення широкого максимуму на дифракційній картині.

В таблиці 5.1. наведені результати обробки рентгенівських дифрактограм: дані про кутове положення широкого максимуму (гало),

напівширина гало, інтегральна інтенсивність, та значення областей когерентного розсіювання досліджених зразків.

Таблиця 5.1. Структурні характеристики розсіювання рентгенівських променів на композитах, отриманих на основі епоксидної смоли (ER) [6].

Композит	Кутове положення гало, 2Q, град	Напівширина гало, D, град	Інтегральна інтенсивність гало	Значення областей когерентного розсіювання, Å
Епоксидна смола (ER)	6,72	3,11	15862	26,30
епоксидна смола + кополімер (CE)	7,02	2,83	7974	25,18
епоксидна смола + багатостінні вуглецеві нанотрубки (ECM)	6,22	3,02	11114	28,42
епоксидна смола + одностінні вуглецеві нанотрубки (ECS)	6,45	3,08	12263	27,40
епоксидна смола + багатостінні вуглецеві нанотрубки + кополімер (CCM)	6,80	3,25	12633	25,98
епоксидна смола + одностінні вуглецеві нанотрубки + кополімер (CCS)	6,84	2,88	6722	25,84

Внаслідок проведення рентгенівських досліджень композитів на основі епоксидної смоли, з додаванням кополімеру, одно-та багатостінних

вуглецевих нанотрубок, було встановлено, що в даних типах зразків відсутні відбивання від кристалічної фази.

Відмінності в широких максимумах композитів щодо чистої епоксидної смоли вказують на зміни міжмолекулярної взаємодії в матриці композиту. Відсутність дифракції від одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок (додаткової фази в композиті), може бути пов'язана як з їх малою концентрацією у зразках, так і з утворенням однорідного (гомогенного) твердого розчину.

## **5.2. Епоксидна смола з домішками оксиду графена**

Особливе місце у створенні нових нанокompозитних матеріалів займають графен та оксид графену. Дослідження механічних властивостей полімерних композитів як з додаванням вуглецевих нанотрубок (ВНТ) [101, 103, 105, 106, 108], так із додаванням оксиду графену [102, 110, 144, 146, 147] показують співрозмірне збільшення модулю Юнга, межі міцності. Тому переваги тих чи інших наночастинок з точки зору зміцнюючого ефекту при введенні в полімерну матрицю визначаються, зокрема, конкретним типом полімерної матриці, та особливостями синтезу.

Крім того, відмінності в зміцнюючій здатності ВНТ та оксиду графену можуть бути пов'язані з відмінностями у формі, співвідношенні геометричних розмірів та дисперсності наночастинок у матриці [148].

У роботі [146] було встановлено, що додавання графену в епоксидну матрицю призводить до значного збільшення жорсткості та міцності матеріалу, ніж введення в матрицю ВНТ. Це відбувається за рахунок більш ефективного проникнення графену в структуру матриці.

Синтез та дослідження відновленого оксиду графену (OG) було проведено у роботі О. В. Долбина та ін. [119]. Композити на основі епоксидної смоли з додаванням відновленого оксиду графену були синтезовані з додаванням OG, отриманого за методикою [119].

### 5.2.1. Рентгенівські дослідження

Для всіх зразків епоксидної смоли з домішками оксиду графена (EOG), як і для ER з домішками вуглецевих нанотрубок (Розділ 5.1), на рентгенівських дифрактограмах від EOG не спостерігаються відбивання, характерні для кристалічної фази. Вузкий максимум при  $2\theta \approx 35^\circ$  – це рефлекс від алюмінієвої підкладки.

На Рис. 5.7 наведено рентгенівську дифрактограму від епоксидної смоли без домішок, на Рис. 5.8 – типову дифракційну картину від композиту на основі епоксидної смоли з домішками оксиду графену.

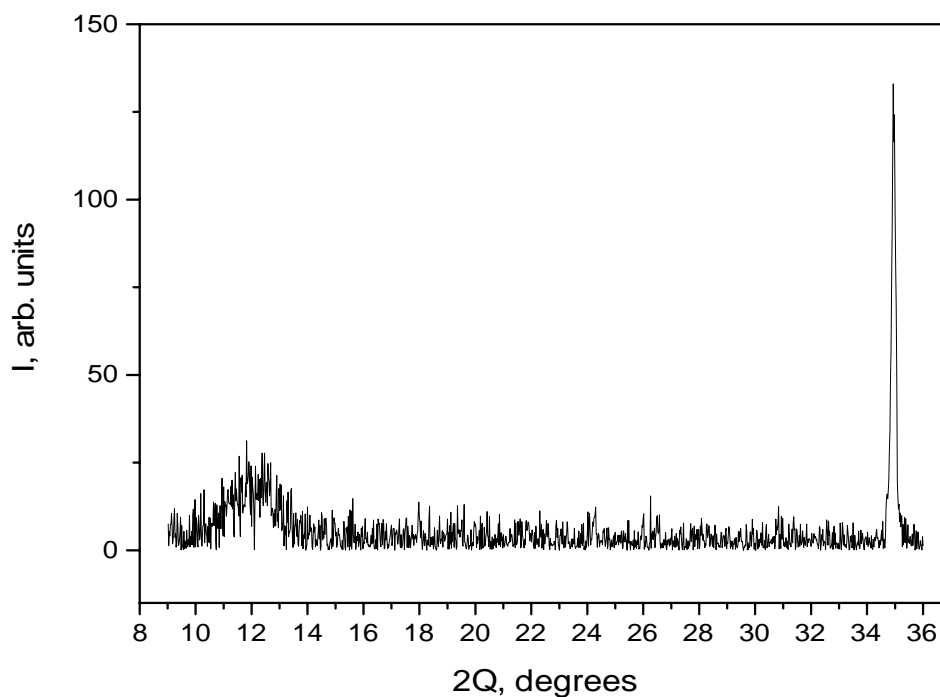


Рис. 5.7. Рентгенівська дифрактограма епоксидної смоли на алюмінієвій підкладці з вирахуванням фону.

Порівнюючи експериментальні дифрактограми від «вихідного» зразка (Рис. 5.7) та композиту (Рис. 5.8) видно, що при введенні домішок на дифрактограмі з'являється додатковий розмитий максимум в районі  $2\theta \approx 22^\circ$ . Даний максимум є характерним для зразків чистого відновленого оксиду графену (Рис. 5.9).

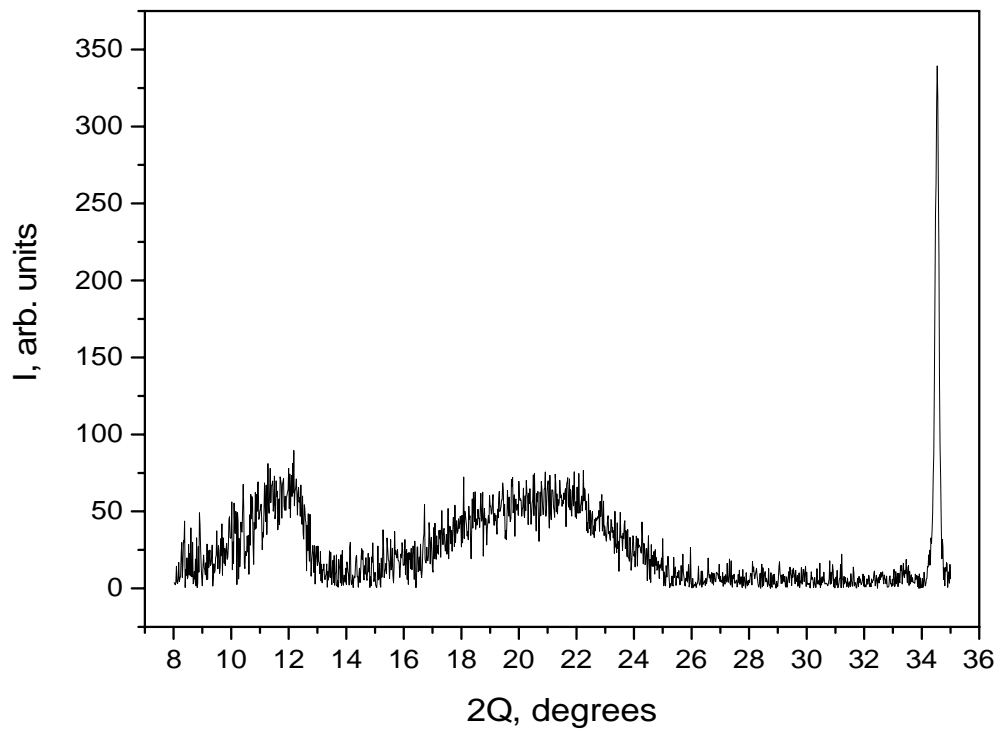


Рис. 5.8. Рентгенівська дифрактограма композиту (епоксидна смола з домішками оксиду графену).

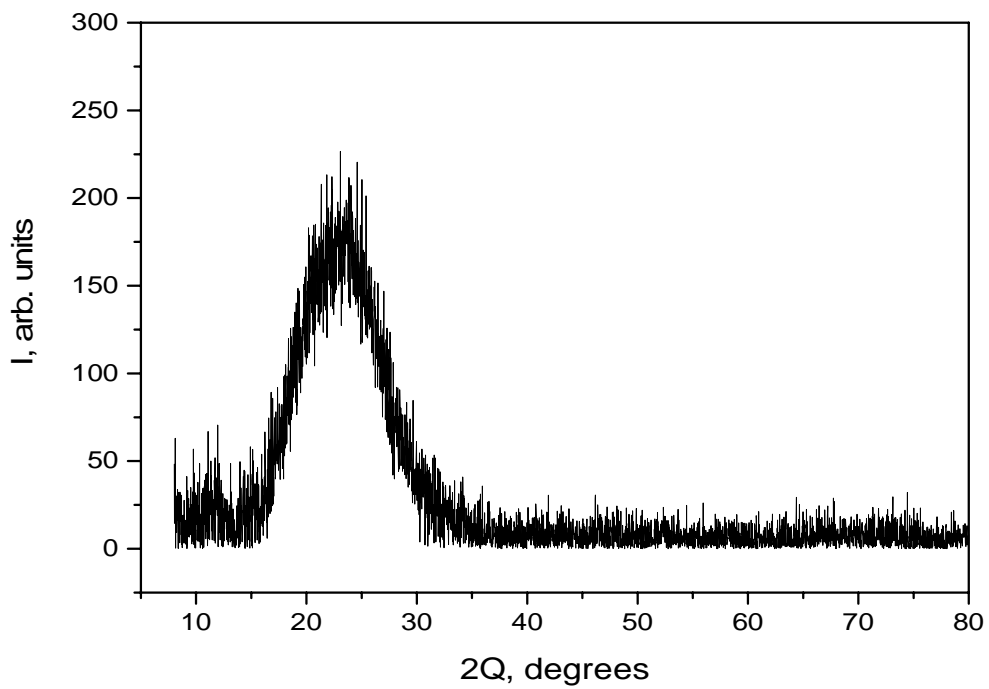


Рис. 5.9. Рентгенівська дифрактограма від відновленого оксиду графену.



Це є свідченням того, що в процесі приготування композиту, або внаслідок механічних випробувань, оксид графену утворює кластери. За виразом (5.1) було проведено оцінку області когерентного розсіювання для «фази» оксиду графену у композиті, яка становить близько 20 Å.

### 5.2.2. Оптична мікроскопія

Для більш чіткого розуміння, як розподіляються кластери оксиду графену в матриці епоксидної смоли, зразки були розглянуті в оптичному мікроскопі МБІ-6. Зйомка проводилась на відбиття зі збільшенням у 20 разів. На рисунках 5.10 та 5.11 наведені результати оптичного дослідження композиту EOG.

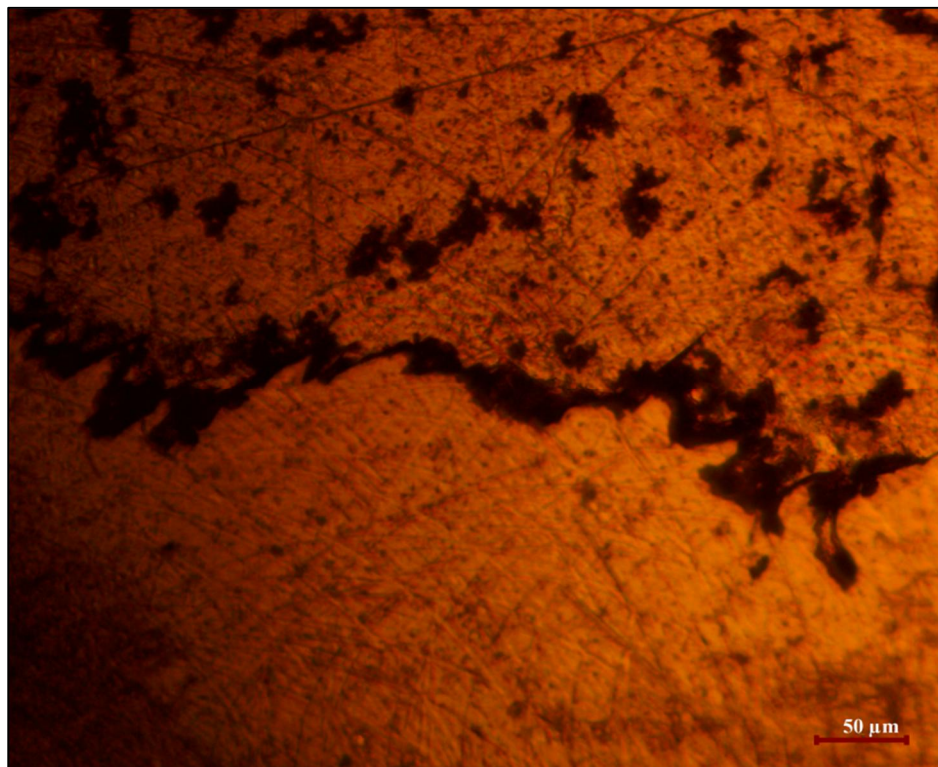


Рис. 5.10. Фото ділянки зразка композиту на основі епоксидної смоли з домішками оксиду графену на алюмінієвій підкладці (край композиту).

На рисунках 5.10 і 5.11 видно включення та смуги. При додаткових дослідженнях було встановлено, що смуги – це шорсткості на алюмінієвій підкладці, а включення (темні плями) – це кластери оксиду графену різних

розмірів, значення яких становить 1-15 мкм. Частка включень у видимій площині, за нашими оцінками становить 10 - 30 %.

Порівнюючи мікроскопічні знімки, отримані від різних ділянок зразка, було помічено, що «зерна» та розміри зерен оксиду графену не розподіляються рівномірно в об'ємі композиту.

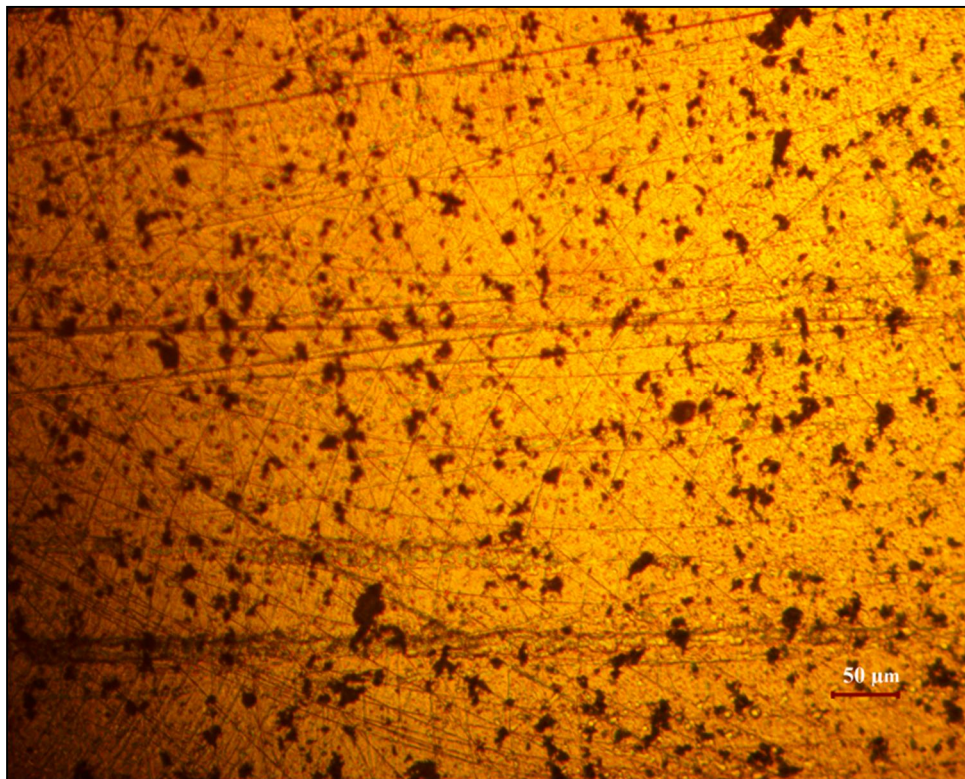


Рис. 5.11. Фото ділянки зразка композиту на основі епоксидної смоли з домішками оксиду графену на алюмінієвій підкладці (середня ділянка).

Як можна побачити, концентрація «зерен» оксиду графену помітно більша з краю (Рис. 5.10) ніж у середині (Рис. 5.11). Це пов'язано як з методикою приготування композиту, так і з проведенням механічних випробувань. Різниця в розмірах кластерів оксиду графена в середині зразка (Рис. 5.11) може бути пов'язана з наявністю механічних дефектів та концентраторів напруги: подряпин на підкладці, шорсткістю металевої поверхні.

## Висновки до розділу 5

Виконаний якісний аналіз рентгенівських дифрактограм, отриманих від композитів (епоксидна смола з домішками вуглецевих нанотрубок та оксиду графену).

Показано, що додавання в матрицю епоксидної смоли невеликої кількості вуглецевих нанотрубок (~ 1 % ваг.) та оксиду графену (~ 1 % ваг.) не призводить до утворення кристалічної фази після затвердіння композиту.

Експериментально показано, що введення домішок вуглецевих нанотрубок в епоксидну смолу призводить до зменшення (послаблення) взаємодії молекул в матриці. Композити з домішками вуглецевих нанотрубок є однофазною речовиною.

Додавання оксиду графена до епоксидної матриці призводить до утворення твердого розчину епоксидної смоли та кластерів оксиду графена. Отримано значення області ближнього порядку для композита з додаванням оксиду графена, що складає порядку  $20 \text{ \AA}$ .

Оптичні дослідження виявили нерівномірний розподіл домішки оксиду графена в матриці епоксидної смоли. Це може бути пов'язано з методом приготування зразка (механічні випробування на розрив), та з наявністю механічних дефектів на металевій підкладці.

## ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена дослідженню структури молекулярних сполук у кристалічному (азот  $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}_2$ ) та аморфному (поліімідна плівка та композити з додаванням вуглецевих наноструктур) станах. Основні результати полягають у наступному:

- З даних рентгеноструктурного аналізу вперше була отримана температурна залежність середньоквадратичної амплітуди відхилення молекул  $^{14}\text{N}_2$  та  $^{15}\text{N}_2$  з вузла кристалічної ґратки в орієнтаційно упорядкованій фазі. Вперше побудована температурна залежність параметра орієнтаційного порядку в низькотемпературній фазі  $^{15}\text{N}_2$ .
- Спираючись на власні експериментальні дані та теоретичні розрахунки було показано, що у твердому Азоті-15 при екстраполяції в 0 К, параметр орієнтаційного порядку не дорівнює 1. Відповідно до критерію, запропонованому в теоретичних роботах ( $\eta=0.5$ ), було встановлено, що молекули  $^{15}\text{N}_2$  «вільно обертаються» при температурі вище 45 К.
- Спільний аналіз розрахунку геометрії молекул 4,4'-діфеніленоксид-піромеллітімід та функцій радіального розподілу атомів в поліімідній плівці дозволив зробити висновок, що полімерна молекула в зразку є квазілінійною (не закручується в «клубок»).
- Якісна відмінність функцій радіального розподілу атомів в поліімідних плівках вказує на різницю процесів, які відбуваються в структурі: 1) при одновісному розтягуванні плівки відбуваються зміни в геометрії молекули (за рахунок зміни кутів між двома ароматичними кільцями); 2) всебічне стискання не призводить до сильних змін в геометрії молекули, відбувається взаємне упорядкування полімерних ланцюгів.
- З аналізу рентгенівських даних встановлено, що введення домішок вуглецевих нанотрубок в епоксидну смолу призводить до зменшення

(послаблення) взаємодії молекул в матриці композиту. Виявлено, що в композитах з додаванням вуглецевих нанотрубок відсутні відбивання від фази домішок, в той час як додавання оксиду графену до епоксидної матриці призводить до утворення багатофазної речовини. Значення області ближнього порядку для кластерів оксиду графену складає порядку  $20 \text{ \AA}$ .

## ПОДЯКИ

Перш за все дисертантка завдячує Захисникам і Захисницям України, за можливість жити і працювати в нашій країні.

Окрема подяка наставнику м.н.с. Гальцову Миколі Миколайовичу за здобуті знання та навички в експериментальних дослідженнях і проведенні аналізу, за допомогу і підтримку на всіх етапах роботи. Авторка вдячна науковому керівнику д.ф.-м.н., проф. Кривчікову Олександровичу за наставництво, підтримку та цінні поради протягом всього терміну навчання в аспірантурі.

Дисертантка завдячує завідувачу відділу д.ф.-м.н., проф., Долбину О.В. та всім співробітникам відділу теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України за дружелюбну атмосферу в колективі, доброзичливе ставлення, за цікаві дискусії, поради та підтримку.

Також авторка вдячна співробітникам відділу молекулярної біофізики ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України, зокрема д.ф.-м.н. Степаньяну С.Г., за цінні зауваження та поради.

Авторка завдячує рецензентам д.ф.-м.н. Гламазді О.Ю. та к.ф.-м.н. Сагану В.В., та опонентам д.т.н., к.ф.-м.н. Першину Ю.П. та д.ф.-м.н., проф. Довбешко Г.І. за обговорення роботи, зауваження та досвідчені поради.

Дисертантка висловлює подяку вченому секретарю к.ф.-м.н. Калиненко О.М. та к.ф.-м.н. Буравцевій Л.М. за допомогу в оформленні дисертації та документів.

Також дисертантка висловлює щирі подяки своїй родині та близьким, зокрема: Чередниченку С.В., Гуровій О.Є., Гуровій Є.Є., Гуровій Т.В., Волковій Ю.Є. та Леонарду за підтримку та віру в мене.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ganshin, A.; Grigor`ev, V.; Maidanov, V.; Mikhin, N.; Penzev, A.; Polev, A.; Rudavskii, E.; Rybalko, A. Properties of Solid  $^3\text{He}$  Inclusions Embedded in Crystalline  $^4\text{He}$  Matrix at Ultralow Temperatures: Low-Temperature Physics and Chemistry in Cryomatrice. *Fizyka Nyzkykh Temperatur*. 2000, Vol. 26, No. 9, P. 884-888.
2. Manzhelii V. G., Prokhvatilov A. I., Gavrillko V. G., and Isakina A. P. Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals. Begell House, Inc., New York, 1999. 316 p.
3. Manzhelii V. G., Freiman Yu. A. Physics of cryocrystals, New York: AIP Press, 1997.
4. Alekseeva L. A., Syrkin E. S., **Hurova D. E.**, Aksenova N. A., Galtsov N. N. and Feodosyev S. B. Translational vibrations in  $\alpha\text{-N}_2$  from x-ray data. *Low-Temperature Physics*. 2022. Vol. 48, No. 2. P. 113–116.
5. **Hurova D. E.**, Erenburg A. I., Aksenova N. A., Galtsov N. N. and Zinoviev P. V. Orientational order parameter and mean square displacement of solid heavy nitrogen in the low-temperature phase. Experimental data. *Low-Temperature Physics*. 2023. Vol. 49, No. 10. P. 1184–1189.
6. **Hurova D. E.**, Cherednichenko S. V., Aksenova N. A., Vinnikov N. A., Dolbin A. V. and Galtsov N. N. Structural studies of epoxy resin with impurities of carbon nanostructures. *Low-Temperature Physics*. Vol. 50, No. 2. P. 167–170.
7. **Hurova D. E.**, Geidarov V. G., Braude I. S., Aksenova N. A., Stepanian S. G., Adamowicz L. and Galtsov N. N. Structural studies of amorphous polymer films: Experiment and calculation. *Low-Temperature Physics*. 2024. Vol. 50, No. 3. P. 272–278.
8. Alekseeva L.A., Syrkin E.S., **Hurova D.E.**, Aksenova N.A., Galtsov N.N. Mean squared displacement of molecules in the low-temperature phase of solid Nitrogen. in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference

- Condensed Matter and Low Temperature Physics». 2021. Kharkiv, Ukraine. P. 109.
9. **Hurova D. E.**, Geidarov V. G., Aksenova N. A., Galtsov N. N. Scattering by molecules of the Kapton H polymer. Amorphous films. in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics». 2021. Kharkiv, Ukraine. P. 184.
  10. **Hurova D.E.**, Erenburg A.I., Aksenova N.A., Alekseeva L.A., Galtsov N.N. Temperature behavior of the thermal factor of scattering in the ordered phase of solid Nitrogene-15. in Book of Abstracts “Multiscale Phenomena in Condensed Matter online conference for young researchers (YOUNG MULTIS 2023)”. Krakiv, Poland (online). P.73.
  11. **Hurova D.E.**, Erenburg A.I., Aksenova N.A., Galtsov N.N. Determination of orientational order parameter in the low-temperature phase of solid Nitrogen-15. in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM & LTP 2023) ». 2023. Kharkiv, Ukraine. P. 104.
  12. **Hurova D.E.**, Geidarov V.G., Aksenova N.A., Braude I.S. X-ray studies of the P-MA polyimide films under external action. in Book of Abstracts “8th international conference Nanobiophysics: fundamentl and applied aspects. 2023, Kyiv, Ukraine. P.93.
  13. Попов Г.М., Шафрановський І.І. Кристалографія: підручник. – Львів: Вид-во Львів. ун-ту. 1959. 338 с.
  14. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела, М: Наука. 1978. 625 с.
  15. Китайгородский А.И. Порядок и беспорядок в мире атомов. М.: Наука, 1984. 176 с.
  16. Словотенко Н.О., Бакуменко І.Т.. Геометрична кристалографія. Ч. 1: навч. посібник для студентів ОКР «Бакалавр» напряму 6.040103 – геологія, Львівський національний університет імені Івана Франка, 2015. – 96 с
  17. Joni I. M., Nulhakim L., Vanitha M. and Panatarani C. Characteristics of crystalline silica (SiO<sub>2</sub>) particles prepared by simple solution method using



- sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) precursor. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1080. P. 012006.
18. Zhang, G., Xu, Y., Xu, D., Wang, D., Xue, Y., & Su, W. Pressure-induced crystallization of amorphous  $\text{SiO}_2$  with silicon-hydroxy group and the quick synthesis of coesite under lower temperature. *High Pressure Research*. 2008. Vol 28, No. 4. P. 641–650.
19. Зиман З.З. Основи структурної кристалографії: Навчальн. посібник. Х.: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2008. 212 с.
20. Шаскольская М. П. Кристаллография: Учебное пособие. М: Высшая школа. 1984. 376 с.
21. Ginzburg B. M, Tuichiev Sh., Tabarov S. Kh., Shepelevsky A. A. and Shibaev L. A. *Technical Physics*. 2005. Vol. 50, No. 11. P. 1458–1464.
22. Шулаков Е. В., Данилян Р.А., Рибченко О.Г., Шехтман В.Ш., Молекулярный форм-фактор и анализ дифракционной картины кристалла фуллерена. *Кристаллография*, 1996. Т. 41, №1, с. 39-42.
23. Prokhvatilov A., Galtsov, N., Legchenkova, I., Strzhemechny M., Cassidy D., Gadd G., Moricca S., Sundqvist B., Aksenova N. Hysteretic Phenomena in Xe-Doped  $\text{C}_{60}$  from X-Ray Diffraction. *Fiz. Nizk. Temp.* 2005. Vol. 31, No. 5. P. 585-589.
24. Press W. Analysis of orientationally disordered structures. II. Examples: solid  $\text{CD}_4$ , p-D2 and MD4Br. *Acta Crystallographica Section A*. 1973. Vol. 29, No. 3. P. 257–263.
25. Press W., Huller A. Analysis of orientationally disordered structures. I. Method. *Acta Crystallographica Section A*. 1973. Vol. 29, No. 3. P. 252–256
26. Hüller A., Press W. Analysis of orientationally disordered structures. III. Positive definiteness of orientational distribution functions. *Acta Crystallographica Section A*. 1979. Vol. 35, no. 6. P. 876–880.
27. Ibers J. A., Hamilton W. C. *International Tables for X-ray Crystallography*. The Kynoch Press. Birmingham, England. 1969. Vol. I. 558 p.

28. Vegard L. Die structure derjenigen Form von festem Stickstoff, die unterhalb 35,5 K stabil ist. *Z. Physik.* 1929. Vol. 58. P. 497-510.
29. Vegard L. Structure und Leuchtfähigkeit von festem Kohlenoxyd, *Ibid.* 1930. Vol. 61. P. 185-190.
30. Ruhemann M. Röntgenographische Untersuchungen an festem Stickstoff und Sauerstoff, *Z. Physik.* 1932. Vol. 76. P. 368-385.
31. Smedt J, Keesom W.H, The structure of solids nitrous oxide and carbon dioxide, *Proc. Kon. ned. akad. wetensch. B.* 1924. Vol. 27. P. 849-846.
32. Feltsteiner J. Electric quadrupole interaction in cubic nitrogen. *J. Phys. C.* 1971. Vol. 4, P. L281-L282.
33. Feltsteiner J., Litvin D. V., Zak J. Quadrupole arrangements in solid hydrogen and nitrogen. *Phys. Rev. B.* 1971. Vol. 3, No. 8. P. 2706 -2716.
34. Goodings D.A., Henkelman M. Librational motion in the  $\alpha$ -phase of solid  $N_2$  and CO. *Can. J. Phys.* 1971. Vol. 49. P. 2898-2910.
35. Kohin B. Molecular rotation in crystals of  $N_2$  and CO. *J. Chem. Phys.* 1960. Vol. 33, No. 3, P. 882-889.
36. Zunger A., Huler E. Calculation of structural properties and vibrational frequencies of  $\alpha$ - and  $\gamma$ - $N_2$  crystals. *The Journal of Chemical Physics.* 1975. Vol. 62, No. 8. P. 3010–3023.
37. Bolz L. H., Boyd M. E., Mauer F. A. and Peiser H. S. A reexamination of the crystal structures of  $\alpha$  and  $\beta$  nitrogen. 1959. Vol. 12, no. 3. P. 247–248.
38. Jordan T. H., Smith H. W., Streib W. E. and Lipscomb W.N. Single-Crystal X-Ray Diffraction Studies of  $\alpha$ - $N_2$  and  $\beta$ - $N_2$ . *The Journal of Chemical Physics.* 1964. Vol. 41, No. 3. P. 756–759.
39. Krupskii I.N., Prokhvatilov A. I. and Erenburg A.I. X-ray diffraction study of the structure and thermal expansion of solid  $N_2$ . *Fizyka Nizkikh Temp.* 1975. Vol. 1, No. 3. P. 359-367.
40. Schuch A. F., Mills R. L. Crystal Structures of the Three Modifications of Nitrogen 14 and Nitrogen 15 at High Pressure. *The Journal of Chemical Physics.* 1970. Vol. 52, No. 12. P. 6000–6008.

41. Horl E.M., Marton L. Electron diffraction studies on solid  $\alpha$ -nitrogen. *Acta Cryst.* 1961. Vol. 14, No. 1. P. 11-19.
42. Venables J.A. Electron microscopy and diffraction of solid  $\alpha$ -N<sub>2</sub>. *Phil. Mag.* 1970. Vol. 21. P.147-166.
43. Venables J.A. and English C.A. Electron diffraction and the structure of  $\alpha$ -N<sub>2</sub>. *Acta Cryst. B.* 1974. Vol. 30. P. 929-935.
44. Donohue J. A refinement of the positional parameter in  $\alpha$ -nitrogen. *Ibid.* 1961. Vol. 9. P. 1000-1001.
45. Ibers J. A., Hamilton W. C. International Tables for X-ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England. 1972. Vol. II. 444 p.
46. N. N. Galtsov, O. A. Klenova, and M. A. Strzhemechny. *Low Temperature Physics.* 2002. Vol. 28, No. 5. P. 365-368.
47. Бурахович И.А., Слюсарев В.А., Фрейман Ю.А., Термодинамика кристаллов типа N<sub>2</sub> в приближении самосогласованного поля. *Физика конденсированного состояния*, Харьков, 1971, вып. XVI, с. 74-80.
48. Slusarev V.A., Freiman Yu. A., Krupskii I. N., Burakhovich I.A. The orientational disordering and thermodynamic properties of simple molecular crystals. *Phys status solidi (b).* 1972. Vol. 54, No. 2. P. 745-754.
49. Raich J. C.  $k=0$  librion spectra for solid  $\alpha$ -N<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56, No. 5. P. 2395-2401.
50. Scott T. A. Solid and liquid nitrogen. *Physics Reports.* 1976. Vol. 27, No. 3. P. 89-157.
51. Schnepf O., Ron A. Lattice dynamics and spectral line widths of  $\alpha$ -N<sub>2</sub>. *Discuss. Faraday Soc.* 1969. Vol. 48, No. 1. P. 26-38.
52. Kjems J. K., Dolling G. Crystal dynamics of nitrogen: The cubic  $\alpha$ -phase. *Physical Review B.* 1975. Vol. 11, No. 4. C. 1639-1647.
53. Huler E., Zunger A. Lattice dynamics of solid  $\alpha$ - and  $\gamma$ -N<sub>2</sub> crystals at various pressures. *Physical Review B.* 1975. Vol. 12, No. 12. P. 5878-5889.
54. Анцыгина Т. Н., Слюсарев В. А., Фрейман Ю. А., Эренбург А. И. Динамика либрационного движения в кристаллах типа N<sub>2</sub>. I. Теория

- самосогласованного поля и гармоническое приближение. Физ. Низк. Темп. 1982. Т. 8, № 2. С. 199-210.
55. Анцыгина Т. Н., Слюсарев В. А., Фрейман Ю. А., Эренбург А. И. Динамика либрационного движения в кристаллах типа  $N_2$ . II. Совместный учет ангармонических и корреляционных эффектов. Физ. Низк. Темп. 1982. Т. 8, № 3. С. 296-302.
56. Анцыгина Т. Н., Слюсарев В. А., Фрейман Ю. А., Эренбург А. И. Динамика либрационного движения в кристаллах типа  $N_2$ . III. Сравнение с экспериментом. Физ. Низк. Темп. 1982. Т. 8, № 10. С. 1095-1110.
57. Antsygina T. N., Slusarev V. A., Freiman Yu. A., and Erenburg A. I. Anharmonic effects in librational motion of  $N_2$ -type crystals. J. Low Temp. Phys. 1984. Vol. 56, No. 3-4. P. 331–354..
58. Mandell M. J. On the intermolecular potential in solid  $N_2$ . J Low Temp Phys. 1974. Vol. 17, No. 1-2. P. 169–177.
59. Mandell M.J. On the intermolecular potential in solid  $N_2$ . II. Libronic frequencies. J Low Temp Phys. 1975. Vol. 18, No. P. 273–281.
60. Sandor E., Johnson M. W. Kinetics of the Lower Phase Transition in Solid Deuterium Bromide. Nature. 1969. Vol. 223. P. 730–732.
61. Sandor E., Farrow R. F. C. Neutron diffraction study of molecular motion in solid deuterium chloride. Disc. Faraday Soc. 1969. Vol. 48. P. 78-86.
62. Danchuk V. V., Galtsov N. N., Strzhemechny M. A., and Prokhvatilov A. I. Orientational order parameter in the ordered phase of solid deuterium from neutron-diffraction data. Low Temperature Physics. 2004. Vol. 30, No. 2. P. 118–121.
63. Brookeman J. R., McEnnan M. M., Scott T. A. Solid Nitrogen: A Nuclear Quadrupole Resonance Study. Physical Review B. 1971. Vol. 4, No. 10. P. 3661–3676.
64. Yarnell J.L., Mills R.L., and Schuch A.F. Neutron diffraction studies of deuterium solid structures and transitions. Fiz. Nyzk. Temp. 1975. Vol. 1, No. 6. P. 760-769.

65. Kranendonk J. Van. Solid Hydrogen; Theory of the Properties of Solid H<sub>2</sub>, HD and D<sub>2</sub>. Plenum, New York. 1982. 306 p.
66. Масленнікова Л. Д., . Іванов С. В., Фабуляк Ф. Г., Грушак З. В. Фізико-хімія полімерів : підруч. К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ–друк», 2009. 312 с.
67. Велика українська енциклопедія. URL: <https://vue.gov.ua/%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D1%96%D0%BC%D0%B5%D1%80%D0%B8> .
68. Базюк Л.В. Хімія високомолекулярних сполук, курс лекцій (Лекція 2), Івано-Франківськ. 2020. 6 с.
69. Bower D.I. An introduction to Polymer Physics, Cambridge University Press, New York. 2002. 444 p.
70. Мельник Л.І. Хімія і фізика полімерів: Навч. Посібник. Київ: НТУУ «КПІ». 2016. 161 с.
71. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Фізика полімерів. під ред. А.М. Ельяшевича, , Л: Хімія. 1990. 432 с.
72. Хорошилова Т.І., Хромишев В.О., Рябов С.В. Високомолекулярні сполуки: підручник. Мелітополь: видавництво Мелітопольського державного педагогічного університету імені Богдана Хмельницького. 2013. 178 с.
73. Курс лекцій: «Високомолекулярні сполуки», Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. Івано-Франківськ. 2010. URL: <https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2021/02/Polymerization-processes-pract.pdf> .
74. Мигалина Ю.В., Козарь О. П. Основи хімії та фізико-хімії полімерів. Київ: Кондор. 2018. 325 с.
75. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А., Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Изд. «Наука». 1988. 212 с.
76. Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П. Полиимиды - новый класс термостойких полимеров, Л.: Изд. «Наука». 1968. — 211 с.

77. Sroog C. E. Polyimides. *Progress in Polymer Science*. 1991. Vol. 16, No. 4. P. 561–694.
78. Bogert T.M., Renshaw R.R. 4-Amino-o-phthalic acid and some of its derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 1908. Vol. 30. P. 1140.
79. Endrey A.L. *Can. Pat.* 645,073, E. I. Du Pont & Co. 1962; *Can. Pat.* 659,328, E. I. du Pont & Co. 1963; A. L. END~Y, *U.S. Pat.* 3,179,630 1965; *U.S. Pat.* 3,179,631 1965; *U.S. Pat.* 3,179,633 1965; *U.S. Pat.* 3,179,635, E. I. du Pont & Co. 1965.
80. Edwards W.M. *U.S. Pat.* 3,179,614 1965; *U.S. Pat.* 3,179,634, E. I. du Pont & Co. 1965.
81. Jones J. J., Ochynski F. W., Rackley F. A. Polypyromellitimides: A New Class of Thermally Stable Polymers. *Chem. and Ind.* 1962. V. 22. No. 9. P. 1686.
82. Bower G. M., Frost L. W. Aromatic polyimides. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1963. Vol. 1, No. 10. P. 3135–3150.
83. Sroog C E, Endrey A L, Abramo S V, Berr C E, Edwards W. M. and Oliver K. L. Aromatic polypyromellitimides from aromatic polyamic acids *J. Polym. Sci. A*. 1965. Vol. 3, no. 4. P. 1373–1390.
84. Lototskaya, V. A., Yakovenko, L. F., Aleksenko, E. N., Abraimov, V. V., & Zhu Shao. Low temperature deformation and strength of polyimide films due to thickness and deformation speed. *W. East European Journal of Physics*. 2017. Vol. 4. P. 44-52.
85. Liawa D.-J., Wangb K.-Li, Huang Y.-Chi, Lee K.-R., Lai J.-Yih, Ha C.-S. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2012. Vol. 37, no. 7. P. 907–974
86. Jiahui Lin, Jingtao Su, Mengman Weng, Weihao Xu, Jintao Huang\*, Tianju Fan, Yidong Liu, Yonggang Min. Applications of flexible polyimide: barrier material, sensor material, and functional material. *Soft Sci*. 2023. Vol. 3. 53 p.
87. Braude I. S., Gal'tsov N. N., Geidarov V. G., Kirichenko G. I., and V. V. Abraimov. Effect of deformation and temperature on the ordering of polyimide

- PM-A molecules. X-ray data *Low Temperature Physics*. 2016. Vol. 42, No. 3. P. 204–206.
88. Kazaryan L.G., Tsvankin D.Ya., Ginzburg B.M., Tuichiev Sh., Korzhavin L.N., Frenkel S.Ya. X-ray diffraction study of the crystalline structure of aromatic polyimides. *Polymer Science U.S.S.R.* 1972. Vol. 14, No. 5. P.1344-1354.
89. В.П. Солдатов, Г.И. Кириченко, В.В. Абраимов, И.С. Брауде, В.Г. Гейдаров. Закономерности деформации аморфной полиимидной пленки ПМ при ее растяжении в интервале температур 1,6–300 К. *Фіз. Низьк. Темп.* 2016. Т. 42, № 9. с. 1043–1052.
90. Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов, М., Л: Химия.1964. 387 с.
91. Natsik V. D., Rusakova H. V. Low-temperature elasticity of amorphous polymers: Molecular model and rheological equation. *Low Temperature Physics*. 2022. Vol. 48, No. 3. P. 253–263.
92. Natsik V. D., Rusakova H. V. Theory of low-temperature elasticity of amorphous polymers: Deformation at a constant rate and relaxation of deforming stress. *Low Temperature Physics*. 2023. Vol. 49, No. 2. P. 228–237.
93. Natsik V. D., Rusakova H. V. Nonlinear effects at the deformation of amorphous polymers in warm and frozen states. *Low Temperature Physics*. 2023. Vol. 49, No. 11. P. 1306–1315.
94. Braude I. S., Gal'tsov N. N., Geidarov V. G., Kirichenko G. I., Lototskaya V. A., and Plotnikova Yu. M. Effect of deformation on the structure of polyimide PM-A at low temperatures. *Low Temperature Physics*. 2017. Vol. 43, No. 10. P. 1226–1229.
95. V. G. Geidarov V. G., Braude I. S., Gal'tsov N. N., and Pohribnaya Yu. M. Influence of low temperature on deformation changes in the structure of the polyimide film PMA. *Mol. Crys. Liq.Crys.* 2018. Vol. 661, No. 1. P. 20–24.
96. Geidarov V. G., Braude I. S., Gal'tsov N. N., Pohribnaya Yu. M., Lototskaya V. A., and Aksenova N. A. Structural studies of polyimide films. Size effect. *Nano Studies*. 2019. Vol. 53, No. 19. P. 11-14.

97. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: Химия. 2006. 200 с.
98. Saba N., Jawaid M., Alothman O. Y., Paridah M. T. and Hassan A. Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2015. Vol. 35, No. 5. P. 1-24.
99. Parameswaranpillai J., Pulikkalparambil H., Rangappa S.M., Siengchin S. *Epoxy Composites: Fabrication, Characterization and Applications*. Wiley: Hoboken, NJ, USA. 2021. 448 p.
100. Кольшкин В. А., Тузова С. В., Кравченко Т. П., Коротеев В. А., Казаков С. И., Кербер М. Л., Дорошенко Ю. Е., Горбунова И. Ю. Изучение влияния условий отверждения на свойства клеев на основе эпоксидных олигомеров. *Пластические массы*. 2013. № 10. С. 24-26.
101. Balguri P. K., Harris Samuel D.G., Thumu U. A review on mechanical properties of epoxy nanocomposites. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 44, No. 1. P. 346-355.
102. Rusakova H. V., Fomenko L. S., Lubenets S. V., Natsik V. D., Dolbin A. V., Vinnikov N. A., Basnukaeva R. M., Cherednichenko S. V., Blyznyuk A. V. Low-temperature micromechanical properties of polyolephin/graphene oxide nanocomposites with low weight percent filler. *Low Temperature Physics*. 2023. Vol. 49, No. 11. P. 1213–1218.
103. Weijun W., Fred M., Yongfeng W., Greg M. and Srinagesh P. *Carbon Nanotube Enhanced Composite Materials*, Zyvex Performance Materials. 2009. 1255 Kinnear Rd., Columbus OH 43212. 13 p.
104. Castellino M., Alessandro C., Imran S. M., Vitthal J. P., Alberto T. Electrical conductivity phenomena in an epoxy resin-carbon-based materials composite. *Composites: Part A*. 2014. Vol. 61. P. 108–114.
105. Liu S., Chevali V. S., Xu Z., Hui D., Wang H. A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials. *Composites Part B*. 2017. Vol. 136. P. 197-214



106. Mansour G., Tzetzis D., and Bouzakis K.D. A Nanomechanical Approach on the Measurement of the Elastic Properties of Epoxy Reinforced Carbon Nanotube Nanocomposites. *Tribology in Industry*. 2013. Vol. 35. P. 190-199.
107. Tang X. Z., Kumar P., Alavi S., Sandeep K. P. Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2012. Vol. 52, No. 5. P. 426–442.
108. Peng-Cheng Ma, Marom G. Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010. Vol. 41, No. 10. P.1345-1367.
109. Fomenko L. S., Lubenets S. V., Natsik V. D., Prokhvatilov A. I., Galtsov N. N., Li Q. Q., and Koutsos. Investigation of the low-temperature mechanical behavior of elastomers and their carbon nanotube composites using microindentation. *V. Low Temperature Physics*. 2019. Vol. 45, No. 5. P. 568–576.
110. Rusakova H. V., Fomenko L. S., Lubenets S. V., Dolbin A. V., Vinnikov N. A., Basnukaeva R. M., Khlistyuck M. V., Blyznyuk A. V. Synthesis and micromechanical properties of graphene oxide-based polymer nanocomposites. *Low Temperature Physics*. 2020. Vol. 46, No. 3. P. 276-284.
111. Mirkin L. I. *Handbook of X-Ray Analysis of Polycrystalline Material*, Consultants Bureau, New York. 1964. 731 p.
112. Прохвятилов А.И. Крупский И.Н. Барылькин А.С. Янцевич Л.Д. Криостат для рентгеновских дифрактометрических исследований в интервале температур 1,5 – 293 К. *ПТЭ*. 1981. №3. 261с.
113. Bolshytkin D. I., Gasan V. M., Cucherjavy V. A., Mironov-Kolysov V. S., Mokry N. N., Prokhvatilov A. I. *Apar. and meth. struct. anal.* 1968. Vol. 4. P. 12.
114. *User Manual Model 321*. Lake Shore Cryotronics, Inc. Ohio, USA. 2001.
115. Lifshin E. *X-ray Characterization of Materials: Handbook*. WILEY-VCH. 1999. 278 p.

116. Микроскоп биологический исследовательский МБИ-6. Инструкция к пользованию. Ленсовнархоз. 1964. 23 с.
117. Li Q., Zaiser M., and Koutsos V. Carbon nanotube/epoxy resin composites using a block copolymer as a dispersing agent. *Phys. Status Solidi A*. 2004. Vol. 201, No. 13. P. R89-R91.
118. Li Q., Zaiser M., Blackford J. R., Jeffree C., He Y., and Koutsos V. Mechanical properties and microstructure of single-wall carbon nanotube/elastomeric epoxy composites with block copolymers. *Mater. Lett.* 2014. Vol. 125. P. 116-119.
119. Dolbin A. V., Vinnikov N. A., Esel'son V. B., Gavrilko V. G., Basnukaeva R. M., Khlistyuck M. V., Prokhvatilov A. I., Meleshko V. V., Rezinkin O. L., Rezinkina M. M., Cherednychenko S. V., and Kępiński L. The impact of treating graphene oxide with a pulsed high-frequency discharge on the low-temperature sorption of hydrogen. *Low Temperature Physics*. 2020. Vol. 46, No. 3. P. 293–300.
120. Крупский И. Н., Прохвятилов А. И., Зренбург А. И., Исакина А. П. Структура и термодинамические свойства твердого  $^{15}\text{N}_2$ . *Fiz. Nyzk. Temp.* 1980. Т. 6, №5. С. 661-679.
121. Clusius K., Sperandio A., Piesbergen U. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XXIV. Vergleich der Mol-, Umwandlungs- und Schmelzwärmen sowie der Entropien der kondensierten Isotope  $^{14}\text{N}_2$  und  $^{15}\text{N}_2$ . *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1959. Vol. 14, No. 9. P. 793–801.
122. Prokhvatilov A. I. *Plasticity and Elasticity of Cryocrystals: Handbook*. Begell House. 2001. 237 p.
123. Peresada V. I., Syrkin E. S. On the calculation of rms atom displacements in a crystal lattice. *Surface Science*. 1976. Vol. 54, No. 2. P. 293–302.
124. Peresada V.I., in: *Physics of Condensed State (PCS)*, Vol. 2 (Physico-Technical Institute of Low Temperatures of the Ukrainian Academy of Sciences, Kharkiv. 1972. 1968 p).

125. Пересада, В. И., Афанасьев В. Н. Об аналитическом представлении функции распределения частот колебаний идеальной кристаллической решетки. Ж. эксп. и теор. физики. 1970. Т. 58, № 1. С. 135.
126. Уманский М. М. Аппаратура для рентгеновских исследований. Физматгиз. 1960. 348 с.
127. Брусенцов Ф.А. Математичні методи вирішення деяких задач фізики твердого тіла та структурної хімії з використанням ЕВМ. Київ: Наукова думка. 1973. С. 240.
128. Титов Ю. Г., Верхобродин Л. Ф., Матюшенко Н. Н. О программе уточнения структуры методом наименьших квадратов по дифракционным данным от поликристалла. Кристаллография. 1972. Т. 17, № 5. С. 1053-1059.
129. Heberlein D. C., Adams E. D., Scott T. A. Thermal expansion and isothermal compressibility of solid nitrogen. Journal of Low Temperature Physics. 1970. Vol. 2, No. 3-4. P. 449–463.
130. Татарина Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ, М: Наука. 1983. 151 с.
131. Warren B E. X-Ray Determination of the Structure of Glass. Journal of the American Ceramic Society. 1934. Vol. 17, No. 1-12. P. 249-254.
132. Ibers J. A., Hamilton W. C. International, Tables for X-ray Crystallography. The Kynoch Press, Birmingham, England. 1974 Vol. IV. 366 p.
133. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys. 1993. Vol. **98**, No. 7. P. 5648-5652.
134. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson , Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K.,

- Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., and Fox D. J. Gaussian 16, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2016.
135. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*. 1988. Vol. 38, No. 6. P. 3098–3100.
136. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*. 1988. Vol. 37, No. 2. P. 785–789.
137. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*. 1980. Vol. 58, No. 8. P. 1200–1211.
138. Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen *Journal of Chemical Physics*. 1989. Vol. 90. P. 1007-1023.
139. Michalovic M., Brust G. J., Polymer Science Learning Center: web site. URL: <https://pslc.ws/modelhtmls/pimide.htm> .
140. Michalovic M., Brust G. J., Polymer Science Learning Center: web site. URL: <https://pslc.ws/macrog/imide.htm> .
141. Plokhotnichenko A. M., Stepanian S. G., Adamowicz L. Unusual behavior of the pyrimidine–2-hydroxypyrimidine heterodimer isolated in argon matrices. *Chemical Physics Letters*. 2014. Vol. 608. P. 84–89.
142. Stern S. A., Mi Y., Yamamoto H., Clair St. An. K. Structure/permeability relationships of polyimide membranes. Applications to the separation of gas mixtures. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 1989. Vol. 27, No. 9. P. 1887–1909.
143. Karachevtsev V.A., Glamazda A.Yu., Dettlaff-Weglikowska U., Leontiev V.S., Mateichenko P.V., Roth S., Rao A.M. Spectroscopic and SEM studies of

- SWNTs: Polymer solutions and films. *Carbon*. 2006. Vol. 44, No. 7. P. 1292–1297.
144. Srivastava V. K. Modeling and mechanical performance of carbon nanotube/epoxy resin composites. 2012. Vol. 39. P. 432-436.
145. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. «Металлургия». 1969. 496 с.
146. Rafiee M.A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z., Koratkar N. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content. *ACS Nano*. 2009. Vol. 3. P. 3884-3890.
147. Tang L. C., Wang X., Gong L. X., Peng K., Zhao L., Chen Q., Wu L. B., Jiang J. X., Lai G. Q. Creep and recovery of polystyrene composites filled with graphene additives. 2014. Vol. 91. P. 63-70.
148. Chatterjee S., Nafezarefi F., Tai N. H., Schlagenhauf L., Nuesch F.A., Chu B.T.T. Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites. *Carbon*. 2012. Vol. 50, No. 15. P. 5380-5386.

## ДОДАТОК А

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧКИ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації у періодичних наукових виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science:*

1. Alekseeva L. A., Syrkin E. S., **Hurova D. E.**, Aksenova N. A., Galtsov N. N. and Feodosyev S. B. Translational vibrations in  $\alpha$ -N<sub>2</sub> from x-ray data. Low Temperature Physics. 2022. Vol. 48, No. 2. P. 113–116.  
<https://doi.org/10.1063/10.0009289> Q3
2. **Hurova D. E.**, Erenburg A. I., Aksenova N. A., Galtsov N. N. and Zinoviev P. V. Orientational order parameter and mean square displacement of solid heavy nitrogen in the low-temperature phase. Experimental data. Low Temperature Physics. 2023. Vol. 49, No. 10. P. 1184–1189.  
<https://doi.org/10.1063/10.0020873> Q3
3. **Hurova D. E.**, Cherednichenko S. V., Aksenova N. A., Vinnikov N. A., Dolbin A. V. and Galtsov N. N. Structural studies of epoxy resin with impurities of carbon nanostructures. Low Temperature Physics 2024. Vol. 50, No. 2. P. 167–170.  
<https://doi.org/10.1063/10.0024329> Q3
4. **Hurova D. E.**, Geidarov V. G., Braude I. S., Aksenova N. A., Stepanian S. G., Adamowicz L. and Galtsov N. N. Structural studies of amorphous polymer films: Experiment and calculation. Low Temperature Physics. 2024. Vol. 50, No. 3. P. 272–278.  
<https://doi.org/10.1063/10.0024972> Q3

## ДОДАТОК Б

### Апробація матеріалів дисертації

Наукові результати, які увійшли до дисертаційної роботи, представлено на міжнародних конференціях:

- II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM&LTP, 2021, 6-12 June 2021, Kharkiv, Ukraine);
- “CryoCourse 2022” workshop, 9-21 September, 2022, Heidelberg, Germany.
- III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM&LTP 2023, 5-11 June 2023, Kharkiv, Ukraine).
- Multiscale Phenomena in Condensed Matter – “YOUNG MULTIS 2023”, 3-5 July, 2023, Poland, Krakiv (online).
- 8th International Conference “NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects” (NBP–2023), 3–6 October, 2023 Kyiv, Ukraine.