

УДК 53.098:543.395:543.068.8

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ, НАБЛЮДАЮЩИЕСЯ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ЭЛЕКТРОНОВ, ИНДУЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

© 2019 г. М. Н. Шипко^{1,2,*}, Н. В. Усольцева¹, А. Л. Сибирев^{1,2},
О. М. Масленникова³, М. А. Степович^{1,4}, А. И. Смирнова¹

¹Ивановский государственный университет, 153025 Иваново, Россия

²Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,
153003 Иваново, Россия

³Центральная государственная медицинская академия
Управления делами Президента Российской Федерации, 121359 Москва, Россия

⁴Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского,
248023 Калуга, Россия

*E-mail: michael-1946@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2018 г.

После доработки 22.05.2018 г.

Принята к публикации 22.05.2018 г.

Изучены особенности эмиссии и прохождения электронов в структурированных водных растворах жидких кристаллов низкой концентрации. Объектами исследования служили водные растворы молекулярных комплексов поверхностно-активного вещества цетилтриметиламмония низкой концентрации. Исследовались взвешенные капли водного раствора, электронную эмиссию с поверхности и из объемной части которых стимулировали биполярными электрическими импульсами. Анализ результатов показал, что при концентрациях поверхностно-активного вещества до примерно 1.5×10^{-4} мол. % наблюдается изотропная эмиссия электронов с поверхности водного раствора. При больших концентрациях длинноцепочечные молекулы поверхностно-активного вещества образуют агрегаты (мицеллы), упорядоченные вдоль четырех направлений. Это обеспечивает формирование каналов облегченной анизотропной эмиссии электронов из объемной части раствора. Полученные экспериментальные данные позволили определить форму молекулярных комплексов, их пространственную ориентацию и характер упорядочения.

Ключевые слова: водные растворы, молекулярные комплексы, поверхностно-активные вещества, пространственная ориентация, газоразрядная визуализация.

DOI: 10.1134/S020735281908016X

ВВЕДЕНИЕ

В водных растворах жидкие кристаллы низкой концентрации характеризуются т.н. мицеллярной структурой. Мицеллы определяются как частицы дисперсной фазы в коллоидных растворах размером от 10^{-5} до 10^{-7} см. Они состоят из нерастворимого в данной среде ядра, окруженного двойным электрическим слоем ионов. Один слой ионов (адсорбционный) находится на поверхности ядра, сообщая ему электрический заряд. В состав адсорбционного слоя входит также часть ионов противоположного знака (компенсирующих ионов), основная масса которых образует диффузный слой, другая их часть, включающая в

себя только непосредственно связанные с коллоидной частицей молекулы и ионы, называется гранулой. В воде мицеллы представляют собой частицы, образуемые поверхностно-активными веществами (ПАВ) при достижении их определенной концентрации. Наличие упорядоченной мицеллярной структуры в водных растворах жидких кристаллов низкой концентрации позволяет ожидать, что при определенных условиях воздействие на них заряженных частиц может вызывать проявление эффектов, подобных наблюдающимся в твердых телах. Изучение этого и составляет предмет настоящей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили водные растворы ПАВ цетилтриметиламмония бромистого $C_{19}H_{42}N(CH_3)_3Br$ с концентрацией (5.4×10^{-3} мол. %), превышающей критическую концентрацию мицеллообразования. Растворы подвергали магнито-импульсной обработке ($H = 100$ Э, $t_{имп} = 0.4$ с, $\tau_{паузы} = 1$ с [1, 2]), которая способствовала процессам самосборки и разрушению мицелл.

Для исследования ориентационных эффектов, наблюдающихся при прохождении электронов, индуцированных электрическим полем в водных растворах жидких кристаллов низкой концентрации, был использован метод газоразрядной визуализации (ГРВ) [3]. Исследования выполнялись в импульсном электрическом поле камеры ГРВ со следующими параметрами электрического поля: напряженность 4.5×10^6 В/м, частота 1024 Гц, время действия импульса 3×10^{-6} с. Для калибровки прибора использовали результаты изучения газоразрядного изображения бидистиллированной воды.

Эмитируемые в жидкой среде электроны, выходя из жидкости, вызывали ионизацию молекул окружающего воздуха, формируя скользящий газовый разряд на стекле оптической системы фотокамеры. Свечение воздуха с помощью системы видеопреобразования визуализировали в виде газоразрядного изображения, которое представляло собой пространственно-распределенную группу участков свечения воздуха различной яркости, формы, размеров и частоты. В результате параметрического анализа получаемого изображения определяли амплитудные, яркостные, вероятностные параметры фотонов, и как следствие, параметры эмитируемых электронов (как с поверхности, так и из объемной части капли раствора).

Учитывая тот факт, что параметры разряда определяются только структурой поверхности и объемной части раствора, при неизменных параметрах внешней среды и электрического поля полученные значения характеристик эмиссионного процесса позволяют судить о форме и пространственном распределении молекулярных комплексов, присутствующих в жидкости. Используя методику ГРВ, можно получать информацию об изменении параметров эмиссии в процессе электроимпульсного воздействия в течение 0–70 с и интервалом через 7 с, что дает возможность оценить длительность процессов упорядочения молекулярных комплексов во внешнем электрическом поле.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено (рис. 1), что ГРВ-изображения пространственных конфигураций молекулярных

ассоциатов в процессе их упорядочения под влиянием электромагнитного поля коррелируют с характером изменения стереографических проекций элементов симметрии трех классов структур: кубической, тетрагональной и гексагональной. Позиционный порядок молекулярных ассоциатов ПАВ в водном растворе зависит от концентрации и длительности его магнитоимпульсной обработки.

Картины газоразрядного свечения раствора ПАВ после магнитоимпульсного воздействия (стереографические проекции следов свечения водных растворов ПАВ) различным числом импульсов и стереографические проекции элементов симметрии и плоскостей плотной упаковки ассоциатов, вдоль которых движутся электроны в растворе, для кубической и гексагональной сингоний, представлены на рис. 1.

Видно, что в зависимости от длительности магнитоимпульсного воздействия они представляют различные картины следов движения эмитируемых электронов. Учитывая, что в растворе существуют предмицеллярные ассоциаты и мицеллы, можно предположить, что их пространственное расположение упорядочено и они выполняют роль направляющих, вдоль которых движутся электроны. Взаимодействие между ассоциатами вследствие минимизации свободной поверхностной энергии способствует формированию квазиструктурных ансамблей (кластеров) с различным сочетанием плотности упаковки и симметрии позиционного порядка мицелл.

Исходя из принципа компактности упаковки структурных единиц, наиболее энергетически выгодными являются кубическая и гексагональная упаковки ассоциатов [4]. При кубической упаковке мицеллы формируют плотноупакованные слои, перпендикулярные четырем объемным диагоналям куба (рис. 1). Стереографические проекции этих слоев (плоскостей) соответствуют направлениям каналов, по которым осуществляется облегченная диффузия атомов, ионов и электронов (рис. 1). Для гексагональной упаковки таких направлений будет шесть.

Сопоставление картин свечения со стереографическими проекциями указывает на корреляцию между направлениями следов движения электронов и плоскостей симметрии в упаковках ассоциатов для планального класса кубической ($\bar{4}3m$) и гексагональной ($\bar{6}m2$) сингонии, а также центрального класса кубической сингонии $m\bar{3}$ или $m3m$ [5].

Наблюдаемые корреляции между картинками свечения и наборами элементов симметрии, свойственных этим классам сингоний, и ориентацией плоскостей с наиболее плотной упаковкой элементов структуры, были использованы для интерпретации процессов структурной транс-

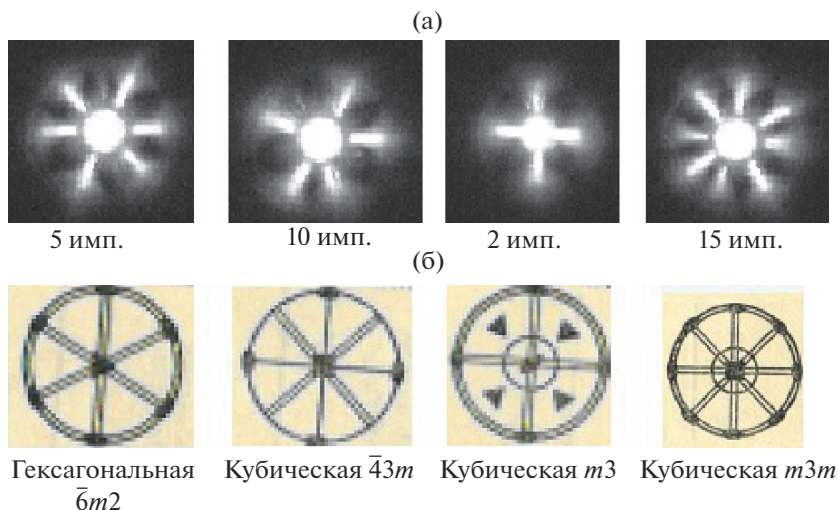


Рис. 1. Результаты экспериментальных исследований водных растворов ПАВ – стереографические проекции следов свечения водных растворов (концентрация 5.48×10^{-3} мол. %) после их магнитоимпульсной обработки (а). Под микрофотографиями указано число импульсов, использовавшихся в процессе обработки. Результаты анализа полученных экспериментальных данных: стереографические проекции элементов симметрии и плоскостей плотной упаковки ассоциатов, вдоль которых движутся электроны в растворе, для кубической и гексагональной сингоний [5] (б).

формации квазикристаллических ансамблей мицелл раствора ПАВ после магнитоимпульсного воздействия и в импульсном электрическом поле прибора ГРВ.

Установлено, что после кратковременной магнитоимпульсной обработки (2–10 импульсов) в электрическом поле прибора ГРВ стабилизируется кубическая или гексагональная упаковки мицелл. Кроме того, электрическое поле прибора изменяет не только пространственную упаковку, но влияет и на взаимную ориентацию нанокластеров. Повышение длительности магнитоимпульсной обработки раствора (10–15 импульсов) обеспечивает формирование кластеров с гексагональной упаковкой мицелл. При длительном магнитоимпульсном воздействии наблюдается разрушение структуры ансамблей. При этом в растворе сохраняются признаки, характерные для присутствующих отдельных мицелл, формирующих нитевидные или двумерно упорядоченные текстуры [6]. Отметим, что гексагональная упаковка сможет сформироваться при частичном разрушении крупных и мелких мицелл, проявляющихся в их полидисперсности, и способных образовать слои, отличающиеся степенью их заполнения по сравнению с классическими кубическими упаковками. Наблюдаемые изменения структурных упаковок ансамблей после магнитоимпульсной обработки сопровождаются изменением эмиссионной способности раствора, фрактальности и энтропии свечения.

Анализ результатов показал, что изменение позиционного порядка мицелл после обработки раствора 10 магнитными импульсами сопровож-

дается превращением гексагональной упаковки класса $\bar{6}m2$ в класс $6mm$, а далее в кубическую $\bar{4}3m$. В то же время после обработки 15 импульсами позиционный порядок в расположении мицелл остается неизменным практически в течение всего эксперимента и соответствует гексагональной упаковке $\bar{6}m2$. Следовательно, слабое магнитное поле позволяет изменять структурное состояние водного раствора ПАВ. В соответствии с квантовыми представлениями такое воздействие связано с изменением эффективности взаимодействующих радикалов раствора, в результате чего может происходить формирование нескольких суперструктурных группировок мицелл. Переструктурировка мицелл может сопровождаться их распадом, самосборкой и изменением характера взаимодействия, и как следствие их позиционного порядка [4, 7, 8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты указывают на возможность использования заряженных частиц, электронов, для идентификации фазовых превращений в структурированных водных растворах низкомолекулярных соединений, формирующих термодинамически устойчивые надмолекулярные агрегаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Староверов Б.А., Степович М.А., Шипко М.Н. // Промышленные АСУ и контроллеры. 2011. № 8. С. 1.

2. Шипко М.Н., Степович М.А., Староверов Б.А., Костюк В.Х. // Промышленные АСУ и контроллеры. 2012. № 1. С. 2.
3. Коротков К.Г. Принципы анализа в ГРВ биоэлектрографии. Санкт-Петербург, 2007. 283 с.
4. Усольцева Н.В. Жидкие кристаллы: лиотропный мезоморфизм: учебн. пособие. Иваново: Ивановский государственный университет, 2011. 316 с.
5. Шаскольская М.Л. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976. 391 с.
6. Dörfler Hans-Dieter. Grenzflächen und kolloidscheme. Weinheim, N.Y., Basel, Cambridge, Tokio: VCH, 1994. 597 p.
7. Смирнова А.И., Сыроешкин А.В. // Рос. хим. журнал. 2004. Т. XLVIII. № 2. С. 125.
8. Русанов А.И. // Коллоидный журн. 2016. Т. 78. № 1. С. 88.

Orientation Effects Observed During the Passage of the Electrons Induced by Electric Field in Aqueous Solutions of Liquid Crystals of Low Concentration

M. N. Shipko, N. V. Usoltseva, A. L. Sibirev, O. M. Maslennikova, M. A. Stepovich, A. I. Smirnova

The peculiarities of the emission and the passage of electrons in structured aqueous solutions of liquid crystals of low concentration are investigated. The materials studied were aqueous solutions of molecular complexes of surface-active substances cetyltrimethylammonium low concentration. Was studied the weighted drops of an aqueous solution, electron emission from the surface and from the volume of which was stimulated by bipolar electrical pulses. Analysis of the results showed that at concentrations of surfactant up to about 1.5×10^{-4} mol. % one observed isotropic emission of electrons from the surface of the aqueous solution. At high concentrations of long-chain molecules, surfactants form aggregates (micelles), ordered along the four directions. This ensures the formation of channels lightweight anisotropic emission of electrons from volume of the solution. The obtained experimental data allowed to determine the form of molecular complexes, their spatial orientation and the nature of the ordering.

Keywords: aqueous solutions, molecular complexes, surfactants, spatial orientation, gas discharge visualization.