

УДК 544.252.4+544.18

М. Н. Шипко^{1,2}, *Н. В. Усольцева*¹, *А. Л. Сибирев*², *О. М. Масленникова*³, *А. И. Смирнова*¹,
*М. А. Степович*⁴, *Г. Ф. Габдулсадыкова*⁵

**ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПОЗИЦИОННЫЙ
И ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ БРОМИСТОГО**

¹НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

²Ивановский государственный энергетический университет им. В. И. Ленина,
ул. Рабфаковская, д. 34, 153003 Иваново, Россия. E-mail: michael-1946@mail.ru

³Центральная государственная медицинская академия Управления делами
Президента Российской Федерации,
ул. Маршала Тимошенко, д. 19, стр. 1, 121359 Москва, Россия. E-mail: om_shipko@mail.ru

⁴Калужский государственный университет им. К. Э. Циолковского,
ул. Степана Разина, д. 26, 248023 Калуга, Россия. E-mail: m.stepovich@mail.ru

⁵Ивановская государственная медицинская академия,
Шереметевский пр., д. 8, 153012 Иваново, Россия

Изучено влияние импульсов электромагнитного поля на позиционный порядок ассоциатов (мицелл) в водных растворах цетилтриметиламмония бромистого (СТАВ) в концентрационном диапазоне $0,14 \div 54,88 \times 10^{-3}$ моль/л. Для исследования их позиционного порядка впервые использован метод газоразрядной визуализации (ГРВ), обеспечивающий получение стереографических проекций картин эмиссии электронов из раствора. Полученные картины газоразрядного свечения растворов позволили установить наличие плоскостей с наиболее плотной упаковкой мицелл, их пространственную ориентацию и, как следствие, класс симметрии структуры, формируемой в растворе. Изучена последовательность структурных превращений в растворе после воздействия импульсов магнитного поля при различных концентрациях СТАВ.

Ключевые слова: цетилтриметиламмоний бромистый, газоразрядное свечение, эмиссия электронов, позиционный порядок, мицеллы.

DOI: 10.18083/LCAppl.2018.1.47

M. N. Shipko^{1,2}, *N. V. Usol'tseva*¹, *A. L. Sibirev*², *O. M. Maslennikova*³, *A. I. Smirnova*¹,
*M. A. Stepovich*⁴, *G. F. Gabdulsadykova*⁵

**INFLUENCE OF PULSED ELECTROMAGNETIC FIELDS ON POSITIONAL
AND ORIENTATIONAL ORDERING IN AQUEOUS SOLUTIONS
OF CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE (CTAB)**

¹Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

²Ivanovo State Power Engineering University,

34 Rabfakovskaya St., Ivanovo, 153003, Russia. E-mail: michael-1946@mail.ru

³Central State Medical Academy by the Administration of the President of the Russian Federation,
19 Marshal Timoshenko St., bld. 1, Moscow, 121359, Russia. E-mail: om_shipko@mail.ru

⁴Kaluga State University, 26 Stepan Razin St., Kaluga, 248023, Russia. E-mail: m.stepovich@mail.ru

⁵Ivanovo State Medical Academy, 8 Sheremetevsky Ave, Ivanovo, 153012, Russia.

The influence of electromagnetic field pulses on the positional order of associates (micelles) in aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) with a concentration of $0,14 \div 54,88 \times 10^{-3}$ M was investigated. The method of gas-discharge visualization (GDV) has been used to study their positional order for the first time. The method provides obtaining of stereographic projections of electron emission patterns from solution. The obtained pictures of gas-discharge glow of solutions allowed to establish the existence of planes with the closest packing of micelles, their spatial orientation, and as a consequence, a symmetry class of the structure formed in solution was also determined. The sequence of structural transformations in solution after exposure to magnetic field pulses at various CTAB concentrations was studied.

Key words: cetyltrimethylammonium bromide, gas-discharge glow, electron emission, positional order, micelles.

Введение

Изучению процессов формирования мицелл в водных растворах поверхностно активных веществ (ПАВ) под действием различных физико-химических факторов в последнее время уделяется пристальное внимание [1]. В результате воздействий могут изменяться характер и интенсивность взаимодействий между молекулярными комплексами воды и ПАВ и, как следствие, фазовое состояние раствора без изменения его химического состава. Одним из факторов, существенно влияющих на процессы ассоциации в структурированных растворах, является воздействие слабыми магнитными и электрическими полями. В соответствии с квантовыми представлениями слабое магнитное поле может эффективно воздействовать на неравновесные системы с помощью снятия спиновых запретов [2]. В результате спиновой конверсии возможна трансформация радикалов и,

как следствие, реконструкция и упорядочение молекулярных комплексов воды и мономеров, образующих водные растворы. Важная роль в таких процессах отводится молекулярным ассоциатам ПАВ, концентрация которых оказывает влияние на состояние молекулярных комплексов воды. Это влияние является многофакторным и может способствовать как структурному упорядочению, так и разрушению молекулярных комплексов, ассоциатов и изменению их позиционного порядка.

Достаточно новым и перспективным методом для изучения ассоциативных процессов, а также ориентационного и позиционного порядков в структурированных водных растворах, является метод газоразрядной визуализации (ГРВ) объекта [3]. Метод основан на иницировании и изучении процессов оптоэлектронной эмиссии из водного раствора. Электронная эмиссия капли раствора, стимулированная электрическим полем, способствует ионизации молекул окружающего воздуха и в результате возбуждает газовый разряд.

Картина свечения такого разряда воспроизводит пространственное распределение каналов облегченного движения электронов в растворе. При наличии локального позиционного порядка в расположении молекулярных ассоциатов в растворе направления повышенной электропроводности совпадают с направлениями плоскостей наиболее плотной упаковки ассоциатов (мицелл). В результате по картине расположения таких направлений можно судить о типе надмолекулярной организации раствора. Кроме того, этот метод позволяет судить о характере и динамике ассоциативных процессов, протекающих в растворе под влиянием электромагнитного поля. В настоящей работе изучены особенности влияния импульсов слабого магнитного и электрического полей на надмолекулярную упаковку молекулярных ассоциатов ПАВ в водных растворах.

Эксперимент

Объектами исследования служили водные растворы поверхностно-активного вещества – цетилтриметиламмония бромистого, $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]Br$, (СТАВ) (рис. 1, табл. 1) в концентрационной области $0,14 \div 54,88 \times 10^{-3}$ моль/л после предварительной обработки импульсами магнитного поля ($H = 100$ э, $\tau_{имп} = 0,4$ с, $\tau_{паузы} = 1$ с). Исследования выполнены в импульсном электри-

ческом поле камеры прибора ГРВ ($E = 4,5 \times 10^6$ в/м, частота = 1024 Гц, $\tau_{имп} = (3 \div 5) \times 10^{-6}$ с) [3]. Для исследования использовали взвешенные капли водных растворов СТАВ после их магнитоимпульсной обработки. Импульсное электрическое поле камеры ГРВ стимулировало эмиссию электронов. Результаты обрабатывались с использованием методов, описанных ранее в [4, 5]. Эмитируемые из капли электроны формировали на стекле фотокамеры ГРВ-прибора скользящий газовый разряд. Наблюдаемые картины свечения воздуха воспроизводили стереографические проекции следов движения электронов, эмитируемых поверхностью капли и ее объемной частью. Параметры свечения, полученные в результате компьютерного анализа фотографий [3, 6], были использованы для интерпретации процессов реорганизации состояния молекулярных ассоциатов, а также изменения их ориентационного порядка в структурированных растворах СТАВ.

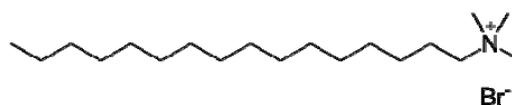


Рис. 1. Структурная формула цетилтриметиламмония бромистого (СТАВ)

Fig. 1. Structural formula of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)

Таблица 1. Концентрации цетилтриметиламмония бромистого (СТАВ) и типы самоорганизации агрегатов, соответствующие этим концентрационным областям

Table 1. Concentrations of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and types of self-organized aggregates corresponding to these concentration regions

С(СТАВ), мас. %	$C_M(\text{СТАВ}), \times 10^{-3}$ моль/л	Типы самоорганизации СТАВ [7]
0,005	0,14	Iso + предмицеллярные ассоциаты
0,01	0,27	Iso + предмицеллярные ассоциаты
0,1	2,74	сферические мицеллы
0,19	5,09	сферические мицеллы
0,2	5,49	сферические мицеллы
0,5	13,72	сферические мицеллы
1	27,46	цилиндрические мицеллы
2	54,88	цилиндрические мицеллы

С(СТАВ) – массовая концентрация СТАВ, $C_M(\text{СТАВ})$ – молярная концентрация СТАВ

Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 показаны картины газоразрядного свечения раствора СТАВ с концентрацией $13,72 \times 10^{-3}$ моль/л в бидистиллированной воде до и после магнито-импульсного воздействия.

Видно, что картина свечения исходного раствора представляет собой результат ионизационных процессов, обусловленных электронами,

эмитированными из поверхности капли (светлый центральный диск) и из объемной части капли (радиальные следы движения электронов) – стримеры. Стримеры имеют различную длину, интенсивность и пространственное расположение, что связано с различием в энергии и направлениях движения электронов в растворе. После магнито-импульсного воздействия картина свечения изменяется (рис. 2, *b, c*).

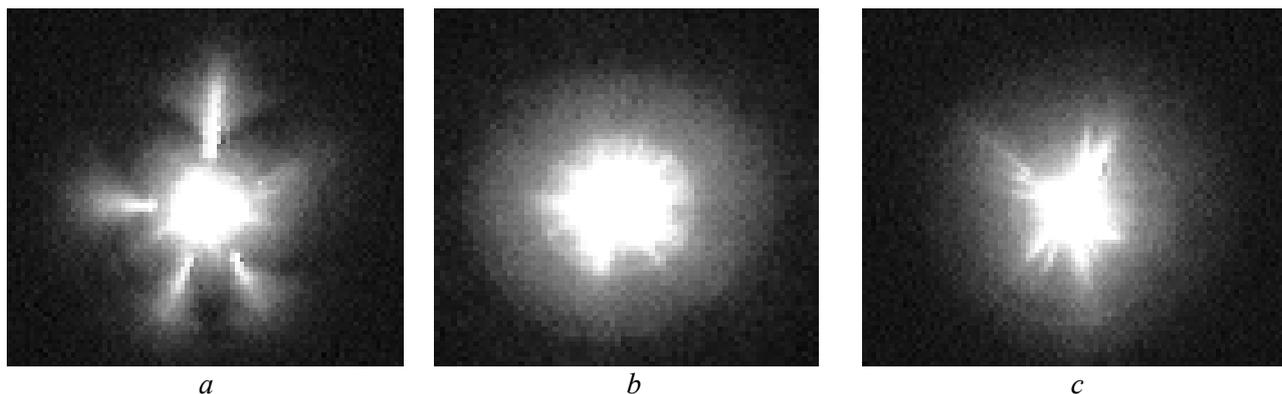


Рис. 2. Примеры картин газоразрядного свечения капель водного раствора СТАВ с концентрацией $13,72 \times 10^{-3}$ моль/л после обработки магнитными импульсами: *a* – 0 имп., *b* – 10 имп., *c* – 20 имп. Увеличение $\times 4$

Fig. 2. Examples of gas-discharge glow patterns of drops of STAB aqueous solution with a concentration of $13,72 \times 10^{-3}$ M after treatment by magnetic pulses: *a* – 0 imp., *b* – 10 imp., *c* – 20 imp. Magnification $\times 4$

Характер этих изменений зависит от концентрации СТАВ в растворе и количества импульсов, используемых при магнито-импульсной обработке. На рис. 3 показано изменение картин свечения для раствора с концентрацией $27,46 \times 10^{-3}$ моль/л с увеличением количества импульсов при его магнито-импульсной обработке. Видно, что с увеличением длительности импульсного воздействия изменяются не только направления облегченного движения электронов внутри раствора, но и их количество. Это указывает на изменение пространственной ориентации и позиционного порядка в расположении ассоциатов в растворе.

Учитывая тот факт, что при данной концентрации ПАВ в растворе присутствуют предмицеллярные ассоциаты и мицеллы, аналогичные исследования были выполнены для растворов с концентрацией выше $ККМ_1$. На рисунке 4

приведены картины газоразрядного свечения раствора с концентрацией СТАВ равной $5,49 \times 10^{-3}$ моль/л после магнито-импульсного воздействия. Видно, что картины свечения воспроизводят стереографические проекции элементов симметрии и плоскостей плотной упаковки ассоциатов, вдоль которых могут двигаться электроны. Такие проекции соответствуют трем полиморфным модификациям кубической сингонии [8]. Наблюдаемые корреляции между картинками свечения и ориентацией плоскостей с наиболее плотной упаковкой ассоциатов были использованы для интерпретации процессов структурной трансформации квазикристаллических ансамблей мицелл в растворах СТАВ после магнито-импульсного воздействия и в импульсном электрическом поле прибора ГРВ.

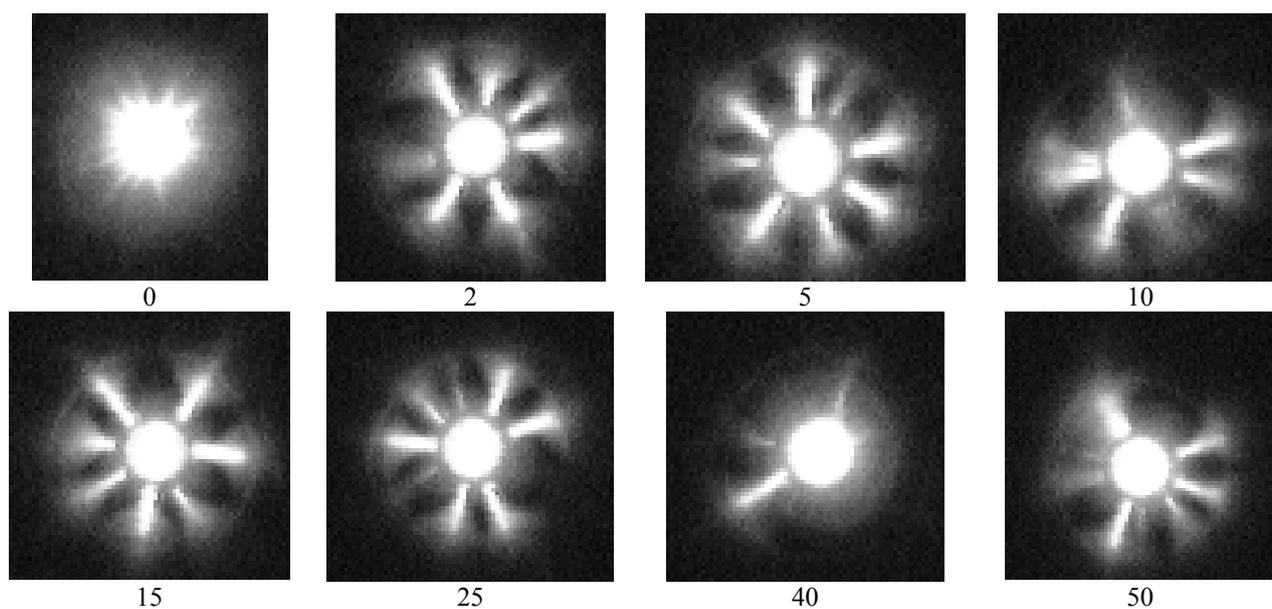


Рис. 3. Картины свечения капель водного раствора СТАВ с концентрацией $27,46 \times 10^{-3}$ моль/л после магнитоимпульсной обработки. Под кадром указано количество импульсов магнитного поля. Увеличение $\times 4,3$

Fig. 3. Pictures of the glow of drops of CTAB aqueous solution with a concentration of $27,46 \times 10^{-3}$ M after treatment by magnetic pulses. The number of pulses is shown below each the shot. Magnification $\times 4.3$

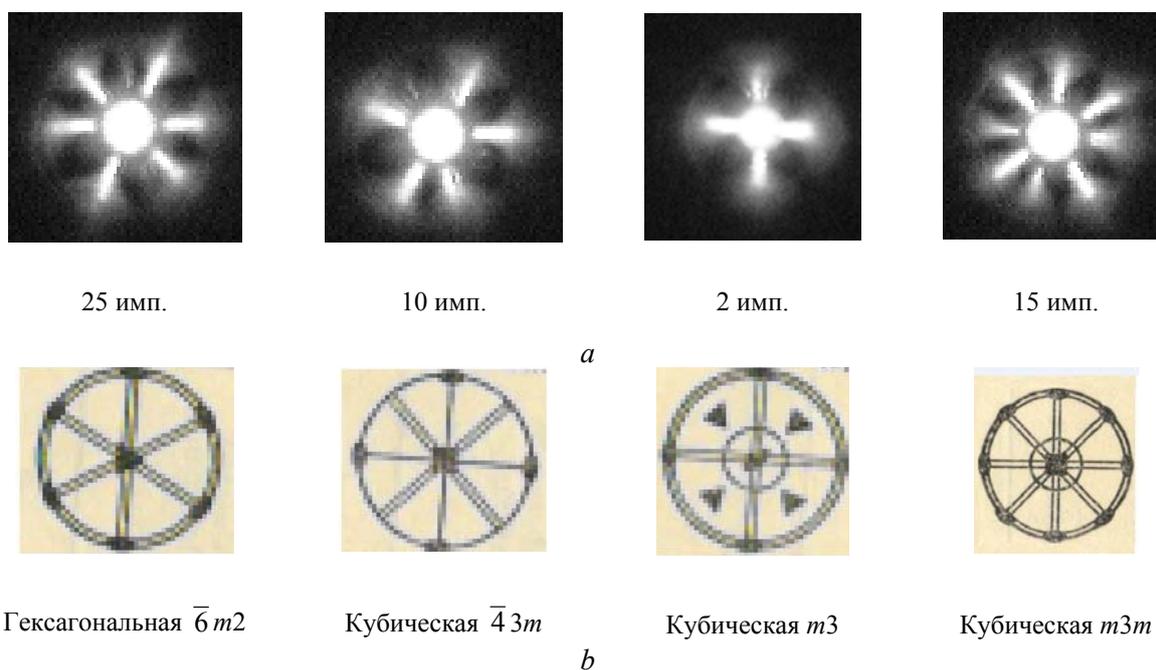


Рис. 4. *a* – Стереорафические проекции следов свечения водных растворов СТАВ (концентрация $5,49 \times 10^{-3}$ моль/л) после их магнито-импульсной обработки, *b* – Стереорафические проекции элементов симметрии и плоскостей плотной упаковки ассоциатов вдоль которых движутся электроны в растворе (для кубической и гексагональной сингоний) [8]

Fig. 4. *a* – Stereographic projections of luminescence traces of CTAB aqueous solutions ($5,49 \times 10^{-3}$ M) after treatment by magnetic pulses. The number of pulses is shown below each shot, *b* – Stereographic projections of symmetry elements and planes of dense packing of associates along which electrons move in solution (for cubic and hexagonal syngonies)

Таким образом, характер трансформации зависит от концентрации СТАВ в растворе и количества импульсов магнитного поля. В частности, для растворов с концентрацией, близкой к KKM_1 при кратковременной магнито-импульсной обработке (2–15 импульсов), стабилизируются полиморфные модификации кубической упаковки мицелл $m3$, $\bar{4}3m$ и $m\bar{3}m$. Повышение длительности обработки (свыше 15 импульсов), обеспечивает формирование кластеров с гекса-гональной упаковкой мицелл ($\bar{6}m2$ и $6/mmm$). При более длительном воздействии (более 25 магнитных

импульсов) наблюдается разрушение структуры ансамблей. При этом в растворе сохраняются признаки присутствия отдельных мицелл, а также нитевидных или сетчатых структур. Такая трансформация сопровождается изменением эмиссионной способности раствора и энтропии его свечения.

На рисунке 5 показаны зависимости удельной энтропии и эмиссионной способности раствора от количества импульсов, характеризующих его состояние после магнито-импульсной обработки.

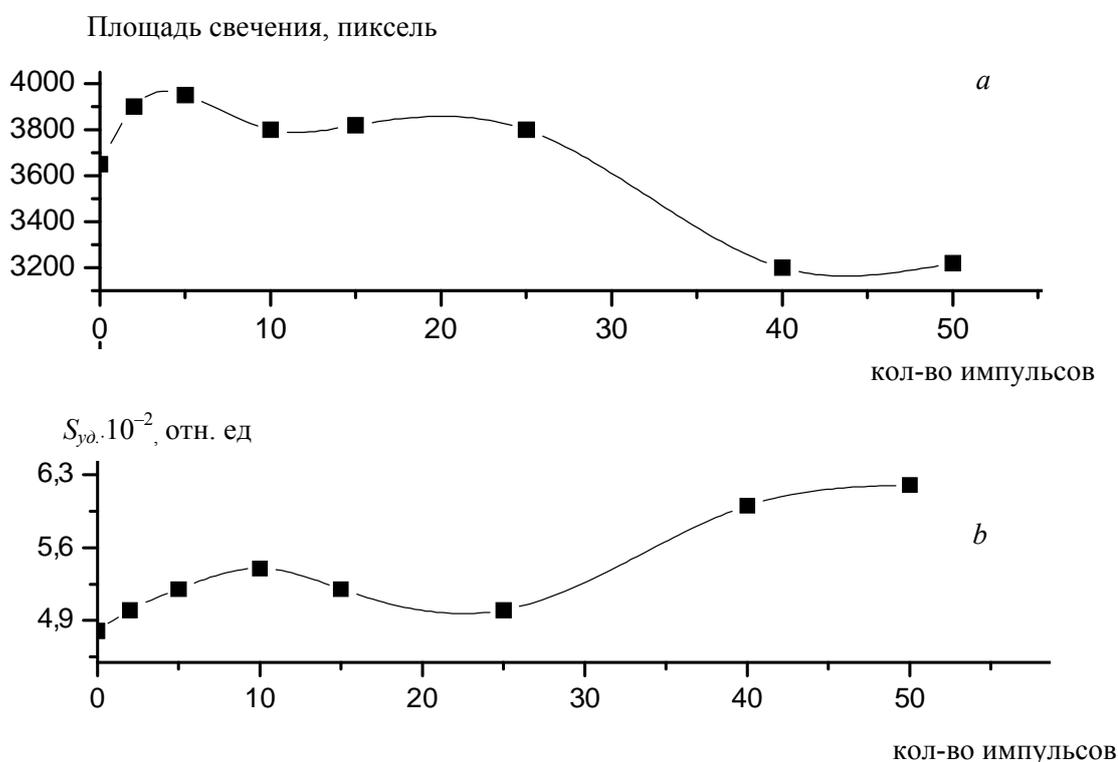


Рис. 5. Зависимость эмиссионной способности (a) и удельной энтропии (S_{y0}) картин свечения водных растворов СТАВ (b) от количества импульсов магнито-импульсной обработки. Квадраты соответствуют значениям, включающим абсолютную погрешность результатов

Fig. 5. Dependence of emissivity (a) and specific entropy (S) of the luminescence patterns of СТАВ aqueous solutions (b) on the number of pulses of magnetic treatment. The squares correspond to the values including the absolute error of the results

Обращает на себя внимание немонотонное изменение эмиссионной способности раствора (рис. 5, a). Это указывает на изменение как межмолекулярных связей между ассоциатами, так и внутри них и на уменьшение количества электронов, способных в электрическом поле прибора преодолеть потенциальный барьер на границе раствора с воздушной средой. Наиболее

отчетливо это прослеживается после длительного магнитного импульсного воздействия (25 и более импульсов, рис. 5, a). В то же время после кратковременного магнито-импульсного воздействия (5–10 импульсов) количество электронов, эмитируемых с раствора, увеличивается по сравнению с его исходным состоянием. Это может быть связано либо с разрушением молекулярных

ассоциатов, либо с изменением их позиционного порядка [9]. Такое предположение согласуется с изменением удельной энтропии свечения (рис. 5, б).

Более того, процесс упорядочения молекулярных ассоциатов сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии капли раствора, что приводит к уменьшению фрактальности свечения. Характер наблюдаемых изменений, как показывают результаты исследования, в значительной степени зависит не только от длительности магнитной обработки, но и от концентрации СТАВ в растворе. По данным оптических исследований, размер, форма и позиционный порядок молекулярных ассоциатов изменяются не только под влиянием электромагнитных полей, но и при изменении концентрации СТАВ в растворе [9, 10].

Сопоставление картин эмиссии электронов для растворов СТАВ и бидистиллированной воды

после их магнито-импульсной обработки показывает, что изменение параметров эмиссионного процесса связано как с эффектами, наблюдаемыми для ассоциатов СТАВ, так и с эффектами, связанными с молекулярными комплексами воды. В частности, после длительной магнитной обработки (более 30 импульсов) наблюдается разрушение ассоциатов и уменьшение их размеров (рис. 3 и 4). В свою очередь, трансформация формы мицелл происходит в несколько стадий. На начальной стадии магнитной обработки (2–20 импульсов) (табл. 2) изменение формы мицелл происходит без разрушения связей между ассоциатами и внутри их. На это указывают близкие значения средней энергии вылетающих электронов (E_{cp}), а также узкий интервал значений фрактальности свечения растворов, вычисленных на основе данных по интенсивности и площади картин свечения [11].

Таблица 2. Энергетические параметры эмитируемых электронов из капли водного раствора СТАВ ($54,88 \times 10^{-3}$ моль/л) после магнито-импульсной обработки

Table 2. Energy parameters of electrons emitted from a drop of СТАВ aqueous solution (concentration $54,88 \times 10^{-3}$ M) after treatment by magnetic pulses

Количество импульсов	2	5	10	15	25	40	50
E_{cp} , отн. ед.	39,7	40,7	38,7	38,5	38,9	33,7	34,2
Линейная фрактальность, 10^{-3} отн. ед.	5	4,9	5,2	5,0	5,0	6,1	5,9

После длительной магнито-импульсной обработки раствора (40–50 импульсов) средняя энергия вылетающих электронов уменьшается (~ на 15 %), а фрактальность свечения увеличивается на 18–20 % (табл. 2). Это свидетельствует о преимущественной эмиссии электронов из приповерхностных слоев капли раствора. В свою очередь, значительно уменьшается количество электронов, эмитируемых из ее объемной части. Принимая во внимание эффекты самоорганизации и специфику связей между ассоциатами, можно предположить формирование в растворе СТАВ фрактальной сетки после его длительной магнито-импульсной обработки. Такое предположение основывается на увеличении фрактальности свечения на 20 % для растворов, подвергнутых длительной обработке (более 25 импульсов). В этом случае кажется вполне правомерным допущение существования в

растворе надмолекулярных образований, имеющих более сложную структуру, чем в исходном растворе СТАВ. Полученный результат указывает на возможность использования электро- и магнито-импульсной обработки для управления свойствами структурированных водных растворов СТАВ, обеспечивающих формирование ассоциатов с заданным пространственным и ориентационным порядком в их расположении [4].

Заключение

Выполненные исследования указывают на возможность изучения изменений позиционного и ориентационного порядков в водных мицеллярных растворах СТАВ после электромагнитного воздействия с использованием методов, основанных

на явлении электронной эмиссии. Наиболее отчетливо ассоциативные процессы прослеживаются в растворах с концентрацией СТАВ, превышающей ККМ₂. При таких концентрациях молекулы СТАВ совместно с молекулярными комплексами воды формируют цилиндрические мицеллы. Электромагнитное воздействие, с одной стороны, усиливает процесс самосборки мицелл, с другой – инициирует их распад. В зависимости от количества импульсов магнитного поля под их влиянием в растворе СТАВ формируется определенный позиционный порядок, соответствующий полиморфным модификациям кубической структуры.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ «Наука будущего» (Грант Ивановскому государственному университету № 16.1037.2017/4.6).

Список литературы/References

1. Kuperkar K., Abezgauz L., Prasad K., Bahadur P. Formation and Growth of Micelles in Dilute Aqueous СТАВ Solutions in the Presence of NaNO₃ and NaClO₃. *J. of Surfactants and Detergents*, 2010, **13** (3), 293–303. DOI: 10.1007/s11743-009-1173-z.
2. Головин Ю. И., Моргунов Р. Б., Адюнина Н. И., Базилевич М. В. Квантовые явления, влияющие на пластическую деформацию диамагнитных материалов // *Вестн. ТГУ*. 2000. Т. 5, № 23. С. 167–169. [Golovin Yu. I., Morgunov R.B., Adunina N.I., Bazilevich M.V. Quantum phenomena affecting the plastic deformation of diamagnetic materials. *Vestnik TSU*, 2000, **5** (23), 167–169. (in Russ.)].
3. Коротков К. Г. Принципы анализа в ГРВ биоэлектрографии. С.-Петербург : Реноме, 2007. 286 с. [Kortkov K. G. Principles of analysis in the GDV bioelectrography. St. Petersburg, 2007, 283 p. (in Russ.)].
4. Браун Г., Уолкен Дж. Жидкие кристаллы и биологические структуры. М. : Мир, 1982. 200 с. [Brown G., Wolken J. Liquid crystals and biological structures. 1st Edition. Academic Press, Inc., (London), 1979, 200 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-136850-0.50002-2].
5. Брусиловский Б. А. Кинетическая ионно-электронная эмиссия. М. : Энергоатомиздат, 1990. 184 с. [Brusilovsky B.A. Kinetic ion-electron emission. M. : Energoatomizdat, 1990, 184 p. (in Russ.)].
6. Прэтт У. Цифровая обработка изображений : пер. с англ. М. : Мир, 1982. 480 с. [Pratt W. Digital image processing. John Wiley & Sons, New York, 1978, 750 p.].
7. Movchan T.G., Soboleva I.V., Plotnikova E.V., Shchekin A.K., Rusanov A.I. Dynamic light scattering study of cetyltrimethylammonium bromide aqueous solutions. *Colloid Journal*, 2012, **74** (2), 239–247.
8. Шаскольская М. Л. Кристаллография. М. : Высш. шк., 1976. 391 с. [Shaskolskaya M.L. Crystallography. M. : High School, 1976, 391 p. (in Russ.)].
9. Усольцева Н. В. Жидкие кристаллы: лиотропный мезоморфизм. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2011. 316 с. [Usol'tseva N.V. Liquid crystals: lyotropic mesomorphism. Ivanovo : IvSU, 2011, 316 p. (in Russ.)].
10. Клеман М., Лаврентович О. Д. Основы физики частично упорядоченных сред : жидкие кристаллы, коллоиды, фрактальные структуры, полимерные биологические объекты: пер. с англ. М. : Физматлит, 2007. 680 с. [Kleman M., Lavrentovich O.D. Physics fundamentals of partially ordered fluids: liquid crystals, colloids, fractal structures, polymers and biological objects. M. : Fizmatlit, 2007, 680 p. (in Russ.)].
11. Кортвов В. С., Звонарев С. В. Электрический пробой и эмиссия высокоэнергетических электронов при зарядении диэлектриков // *Изв. вузов. Сер. Физика*. 2008. Т. 51, № 3. С. 52–58. [Kortov V.S., Zvonarev S.V. Electrical breakdown and high-energy electron emission under dielectric charging. *Russian Physics Journal*, 2008, **51** (3), 277–284. DOI: 10.1007/s11182-008-9049-7].

*Поступила в редакцию 9.11.2017 г.
Received 9 November 2017*