

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՇԱՐԻՆՅԱՆ ԳՈՐԱՐ ԱՇՈՏԻ

Ն-ՀԵՊՏԱՆ-ԱՕՏ (ՆԱՏՐԻՈՆ ՄԻ ԴԻՕԿՏԻԼ
ՍՈՒԼԼՑՈՍՈՒԼ ԿՑԻՆԱՏ)- ԲԵՎԵՌԱՅԻՆ ՖԱԶ ՇՐՋՎԱԾ
ՄԻՑԵԼԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԼ ԹՅՈՒԼՆԸ

ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԼ ԹՅՈՒԼՆ

Բ.00.04. - “Ֆիզիկական քիմիա” մասնագիտությամբ
քիմիական գիտությունների թեկնածուի
գիտական աստիճանի հայցման

Գիտական ղեկավար՝
քիմիական գիտությունների դոկտոր,
պրոֆեսոր Շ.Ա. Մարգարյան

ԵՐԵՎԱՆ 2017

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ	2
ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ	4
ԳԼՈՒԽ 1. ԳՐԱԿԱՆ ԱԿՆԱՐԿ	10
1.1. ՇՐՋՎԱԾ ՄԻՑԵԼ ՆԵՐԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ՈՒ ՍՈՒ ՄՆԱՍԻՐՄԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐԸ ...	10
1.1.1. Ձրայ ին շրջված միցել ներ	10
1.1.2. Ձրայ ին և ոչ ջրայ ին շրջված միցել ների սահմանումը	13
1.1.3. Շրջված միցել ների բնութագրումը. Մեթոդները, որոնք վկայում են շրջված միցել ների առկայության մասին	16
1.1.4. ՄԱՆ-ի փաթեթավորումը շրջված միցել ների մակերևույթին	19
1.1.5. Շրջված միցել ների առաջացման պայմանները	23
1.2. ՄԻՑԵԼ ԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒ Մ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԵՎԵՌԱՅԻՆ ԼՈՒ ԾԻՉՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ	24
1.3. ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՆԱՐՆՁԱԳՈՒ ՅՆԻ ՀԻՄՔԻ (ԱՆՀ) ԹՎԱՀԻՄՆԱՅԻՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿԾՌՈՒԹՅՈՒՆԸ	31
ԳԼՈՒԽ 2. ՓՈՐՁԱՐԱՐԱԿԱՆ ՄԱՍ	37
2.1. ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ՆՅՈՒԹԵՐԸ	37
2.2. ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ՄԵԹՈԴՆԵՐԸ ԵՎ ՓՈՐՁԱՐԱՐԱԿԱՆ ՏԵԽՆԻԿԱՆ	39
2.2.1. Խտաչ ափումը	39
2.2.2. Մածուցիկաչ ափումը	40
2.2.3. Էլեկտրահաղորդականումը	40
2.2.4 Էլեկտրոնային կլանման սպեկտրոսկոպիա	41
2.2.5. Ֆլուորեսցենսային առաքման սպեկտրոսկոպիա	41
2.3. ԹՎԱՑՅԱԼ ՄՈՒ ԱՅԻՆ ԾԱՎԱԼԻ ՀԱԾՎԱՐԿԸ	42
2.4. ՖԼՈՒՈՐԵՍԵՆՏՍԱՅԻՆ ԱՆԻՉՈՏՐՈՊԻԱՅԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ	45
ԳԼՈՒԽ 3. ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ՔՆՆԱՐԿՈՒՄԸ	49

3.1. Ն-ՅԵՊՏԱՆ/ԱՕՏ/ԲԵՎԵՌԱՅԻՆ ՖԱԶ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՈՒՍՈՒ ՄՆԱՍԻՐՈՒ ԹՅՈՒՆ ՆԸ ԱՕՏ-Ի ԲԱՂԱԴՐՈՒ ԹՅՈՒՆ ՆԻՑ ԿԱԽՎԱԾ	49
3.1.1. Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր + ԴՄՍՕ (ԴԵՍՕ) շրջված միցելային համակարգի ծավալային և ռեոլոգիական հատկությունները	50
3.1.2. Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր + ԴՄՖ (ԱՑՆ) շրջված միցելների ծավալային հատկությունները	63
3.1.3. Էլեկտրահաղորդականության պերկոլյացիան ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր + ԴՄՍՕ (ԴԵՍՕ) շրջված միցելներում	68
3.2. Ն-ՅԵՊՏԱՆ/ԱՕՏ/ԲԵՎԵՌԱՅԻՆ ՖԱԶ ՄԻՑԵԼ ԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՈՒՍՈՒ ՄՆԱՍԻՐՈՒ ԹՅՈՒՆ ՆԸ ՆԱՆՈԿԱԹԻԼԻ ՏԱՐԲԵՐ ՉԱՓՍԵՐԻ ԴԵՊՔՈՒՄ ...	76
3.2.1. Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր + ԴՄՍՕ (ԴԵՍՕ) շրջված միցելների ծավալային հատկություններին ուսումնասիրությունը՝ կախված նանոկաթիլի չափսերից	77
3.2.2. Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր + ԴՄՍՕ շրջված միցելների ուսումնասիրությունը արտաքին նշանակրի կիրառության մեջ	85
3.2.3. Միցելային միջուկի միկրոմիջավայրի հետազոտությունը ֆլուորեսցենսային անիզոտրոպիայի որոշման եղանակով	100
ԵԶՐԱԿԱՑՈՒ ԹՅՈՒՆ ՆՆԵՐ	111
ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ՀԱՊԱՎՈՒՄՆԵՐ	113
ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ	114

ՆԵՐԱՃՈՒԹՅՈՒՆ

Թեմայի արդիականությունը

Ձուր-յուղ տիպի միկրոեմուլսիաների ուսումնասիրությունները կարևորվում են այն տեսանկյունից, որ այսպիսի համակարգերն ունեն հիդրոֆիլ միացությունները օրգանական լուծիչներում լուծելու եզակի հատկություն: Այս հատկության շնորհիվ շրջված միցելային համակարգերը լայնորեն կիրառվում են որպես միկրոռեակտորներ տարբեր քիմիական և կենսաբանական ռեակցիաների իրականացման համար, որոնցում մասնակցում են հիդրոֆիլ և հիդրոֆոբ ռեագենտներ: Այս համակարգերը մեծ կիրառություն են ձեռք բերել նաև նանոմասնիկների սինթեզում՝ որպես համապատասխան միջավայր, ինչի շնորհիվ շրջված միցելային համակարգերի հետազոտությունը ձեռք է բերում մեծ կարևորություն, քանի որ ներկայումս նանոտեխնոլոգիաները մեծապես կիրառվում են բազմաթիվ հիվանդությունների ախտորոշման և բուժման գործընթացներում: Շրջված միցելները, շնորհիվ կենսաբանական թաղանթների հետ կառուցվածքային նմանության, նաև կիրառվում են որպես թաղանթների մոդելներ: Օրգանական բևեռային լուծիչներ պարունակող ոչ ջրային միկրոեմուլսիաները մեծ կիրառություն ունեն նաև կոսմետիկայի արդյունաբերության մեջ:

Շրջված միցելային համակարգերը իրենցից ներկայացնում են մակերևութային ակտիվ նյութի (ՄԱՆ) միաշերտով շրջափակված բևեռային ֆազի (մեծ մասամբ ջրային) նանոկաթիլներ, որոնք հավասարապես բաշխված են ոչ բևեռային օրգանական լուծիչում: Շրջված միցելներ առաջացնող ՄԱՆ-երի շարքում առավել հաճախ կիրառվում է նատրիումի բիս (2-էթիլ հեքսիլ) սուլֆոսուկցինատը, որը հայտնի է նաև Աերոզոլ-ՕՏ (ԱՕՏ) անունով: Այն ունակ է հեշտությամբ առաջացնել շրջված միցելներ՝ ոչ բևեռային լուծիչների լայն տեսականու դեպքում (ալկաններ, արոմատիկ ածխաջրածիներ, հալոալկաններ և այլն) առանց համա-ՄԱՆ-երի կիրառության և կարող է սուլյուբիլիզացնել մեծ քանակությամբ

չուր՝ $W=[\text{չուր}]/[\text{ԱՕՏ}]=40\div 60$ ՝ կախված ջերմաստիճանից և օրգանական լուծիչի տեսակից:

Շրջված միցելներ կարող են առաջանալ նաև ջրի փոխարեն այլ բևեռային լուծիչների կիրառման դեպքում: Վերջինները պետք է ունենան մեծ դիէլեկտրիկ հաստատուն և աննշան լուծելիություն ոչ բևեռային լուծիչում: Ոչ ջրային միկրոեմուլսիաների ուսումնասիրությունը վերջին տարիների ընթացքում ներկայացնում է մեծ հետաքրքրություն, քանի որ օրգանական ռեագենտների մեծամասնությունը կամ քիչ լուծելի, կամ ընդհանրապես անլուծելի է ջրում: Ոչ ջրային լուծիչների կիրառությունը հանգեցնում է հետերոգեն համակարգերում ռեագենտների լուծելիության և ռեակցիոնունակության մեծացմանը: Սակայն ոչ ջրային լուծիչների կիրառության դեպքում նանոկաթիլների չափերը (W) սահմանափակ են և առավելագույնը տատանվում են $2\div 6$ միջակայքում, քանի որ բևեռային ֆազի ավելի մեծ քանակությունների դեպքում միկրոեմուլսիան քայքայվում է: W -ի այս արժեքների դեպքում տեղի չի ունենում ՄԱՆ-ի բևեռային գլխիկների ամբողջական սոլյուբիլիզացիա, այդ պատճառով մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում օրգանական բևեռային լուծիչի ջրային լուծույթի կիրառումը՝ որպես բևեռային ֆազ, որը թույլ է տալիս մեծացնել նանոկաթիլների չափերը:

Որպես այդպիսի լուծույթներ կարևորություն են ներկայացնում կենսաբժշկական նշանակություն ունեցող դիմեթիլսուլֆօքսիդի (ԴՄՍՕ), դիէթիլսուլֆօքսիդի (ԴԵՍՕ)-ի, N,N -դիմեթիլֆորմամիդի (ԴՄՖ) և ացետոնիտրիլի (ԱՅՆ) ջրային լուծույթները: Նկարագրված բոլոր լուծույթների հատկություններն էականորեն տարբերվում են իդեալական լուծույթի հատկություններից: Այս լուծույթներում ջուր-օրգանական լուծիչ միջմուլեկուլային փոխազդեցություններն ավելի ուժեղ են, քան ջուր-ջուր և օրգանական լուծիչ-օրգանական լուծիչ միջմուլեկուլային փոխազդեցությունները:

Սույն ատենախոսությունն իր մեջ ընդգրկում է օրգանական բևեռային լուծիչներ (ԴՄՍՕ, ԴԵՍՕ, ԴՄՖ և ԱՑՆ) պարունակող ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր շրջված միցելային համակարգերի ֆիզիկաքիմիական առանձնահատկությունների ու սումնասիրությունը խտաչափության, մածոցիկաչափության, էլեկտրահաղորդականության որոշման, ինչպես նաև էլեկտրոնային կլանման, ստացիոնար ֆլուորեսցենցիայի սպեկտրոսկոպիաների և ֆլուորեսցենտային անիզոտրոպիայի որոշման եղանակներով:

Ստացված արդյունքները թույլ են տալիս բացահայտել ոչ ջրային բևեռային լուծիչի բնույթի և քանակության ազդեցությունը ջրային միկրոէմուլսիաների ֆիզիկաքիմիական հատկությունների և կառուցվածքային բնութագրերի վրա: Այսպիսի հատկությունների բացահայտումը կարող է օգտակար լինել հետերոգեն կատալիզի ռեակցիաների և նանոմասնիկների սինթեզի կառավարման և օպտիմալացման համար:

Աշխատանքի նպատակը

Սույն ատենախոսության նպատակն է պարզել ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռային ֆազ շրջված միցելային համակարգի միջարք ֆիզիկաքիմիական հատկությունների (թվացյալ ծավալ, մածոցիկություն, նանոկաթիլի միկրոմածոցիկություն և միկրոբևեռայնություն, միցելային մակերևույթի կոշտություն և այլն) վրա ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի և ՄԱՆ-ի միաշերտով պարփակված նանոկաթիլի չափսերի ազդեցությունը: Աշխատանքի նպատակներից է նաև պարզել ոչ ջրային բևեռային լուծիչների (ԴՄՍՕ, ԴԵՍՕ, ԴՄՖ, ԱՑՆ) քանակության և բնույթի ազդեցությունը ԱՕՏ-ի ջրային միկրոէմուլսիայի վերը նշված հատկությունների վրա: Աշխատանքն իր մեջ ներառում է նաև արտաքին նշանակրի՝ ակրիդինային նարնջագույնի հիմքի (ԱՆՀ) կիրառությամբ շրջված միցելների ու սումնասիրությունը էլեկտրոնային կլանման և ֆլուորեսցենտային սպեկտրոսկոպիաների մեթոդներով:

Նշված նպատակների իրականացումը հնարավորություն է տալիս բացահայտել միցելային համակարգի ֆիզիկաքիմիական

բնութագրերի փոփոխման օրինաչափությունները՝ կախված օրգանական բևեռային և ուծիչի բնույթից և քանակությունից:

Դրված նպատակին հասնելու համար առաջադրվել են հետևյալ խնդիրները

- Ուսումնասիրել դիալկիլսուլֆօքսիդի (ԴՄՍՕ, ԴԷՍՕ) ազդեցությունը ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր շրջված միցելային համակարգի ծավալային և տրանսպորտային հատկությունների վրա:
- Բացահայտել այլ օրգանական բևեռային և ուծիչների ազդեցությունը միցելային համակարգի ծավալային հատկությունների վրա՝ կիրառելով սուլֆօքսիդներից տարբեր ապրոտոնային բևեռային և ուծիչներ (ԴՄՖ և ԱՅՆ):
- Բացահայտել ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը միջմիցելային փոխազդեցությունների բնույթի վրա:
- Յետազոտել միցելային միջուկի միկրոմածուցիկությունը և միկրոբևեռայնությունը՝ արտաքին նշանակրի կիրառմամբ:
- Ուսումնասիրել նանոկաթիլի չափսերի ազդեցությունը օրգանական և ուծիչ պարունակող ջրային միկրոէմուլսիայի մակրոսկոպիկ և միկրոսկոպիկ հատկությունների վրա:

Գիտական նորույթը

Աշխատանքում առաջին անգամ իրականացվել է օրգանական բևեռային և ուծիչի (ԴՄՍՕ, ԴԷՍՕ, ԴՄՖ, ԱՅՆ) ջրային և ուծույթ պարունակող ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր շրջված միցելների բազմակողմանի ուսումնասիրություն՝ ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայի և նանոկաթիլի չափսերի փոփոխության և այն տիրույթում: Նաև առաջին անգամ իրականացվել է ոչ ջրային ապրոտոնային և ուծիչի կոնցենտրացիայի ազդեցության ուսումնասիրություն միկրոէմուլսիայի ֆիզիկաքիմիական հատկությունների վրա: Սույն առեմախոսությունն իր մեջ ընդգրկում է նաև արտաքին նշանակրի կիրառությունը ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ շրջված

միցելների և ջուր+ԴՄՍՕ լուծույթների մանրամասն ուսումնասիրությունը էլեկտրոնային կլանման և ֆլուորեսցենսային սպեկտրոսկոպիաների եղանակներով:

Կիրառական նշանակությունը

Սույն առենախոսության տվյալները կարող են կիրառվել ջրում վատ լուծվող կամ ոչ ջրալուծ ռեագենտների պարունակող հետերոգեն կատալիզի ռեակցիաներում: Կատարված հետազոտությունները բացահայտում են միցելային նանոկաթիլների չափսերի փոփոխության օրինաչափությունները, նանոկաթիլի միջուկում միկրոմիջավայրի միկրոմածուցիկության ու միկրոբևեռայնության, ինչպես նաև նանոկաթիլի մակերևույթի կոշտության վրա ազդող գործոնները: Ստացված տվյալները կարող են օգտակար լինել նաև նանոմասնիկների սինթեզի ռեակցիաներում՝ թույլ տալով օպտիմալացնել ռեակցիայի պայմանները:

Արդյունքների փորձարկում

Առենախոսության մի շարք դրույթներ ներկայացվել են հետևյալ գիտաժողովներում՝

- VI конференция молодых ученых “Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем”, 8-12 ноября, 2011, Иваново, РФ
- Международная конференция “Современные проблемы химической физики”, 9-12 октября, 2012, Ереван, РА
- Young Scientists’ Conference “New Aspects in Molecular Biotechnology and Biochemistry”, 27-28 June, 2013, Yerevan, RA
- International Conference “Frontiers in Chemistry, Armenia”, 25-29 August, 2013, Yerevan, RA
- 4th International Conference of Young Scientists “Chemistry Today-2014”, 18-22 August, 2014, Yerevan, RA

- XII Всероссийская конференция с международным участием “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”, 29 июня-03 июля, 2015, Иваново, РФ
- IV International Conference “Current Problems of Chemical Physics”, 5-9 October, 2015, Yerevan, RA

Ջրատարակումներ

Ատենախոսությունն անցավ նյութերի հիման վրա հրատարակվել են 14 տպագիր աշխատանքներ, այդ թվում 7 հոդված և 7 թեզիս:

Ատենախոսությունը կազմված է ներածություն, գրական ակնարկ, փորձարարական մաս, արդյունքները և դրանց քննարկումը, եզրակացություններ բաժիններից: Ներառում է օգտագործված հապավումների և գրականության ցանկը, որը պարունակում է 145 անուն տպագիր հրատարակում:

Աշխատանքը շարադրված է 127 էջերի սահմաններում, իսկ փորձարարական տվյալները ներկայացված են 31 նկարների և 20 աղյուսակների տեսքով:

ԳԼՈՒԽՄ. ԳՐԱԿԱՆ ԱԿՆԱՐԿ

1.1. ՇՐՋՎԱՃ ՄԻՑԵԼՆԵՐԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ՈՒ ՍՈՒ ՄՆԱՍԻՐՄԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐԸ

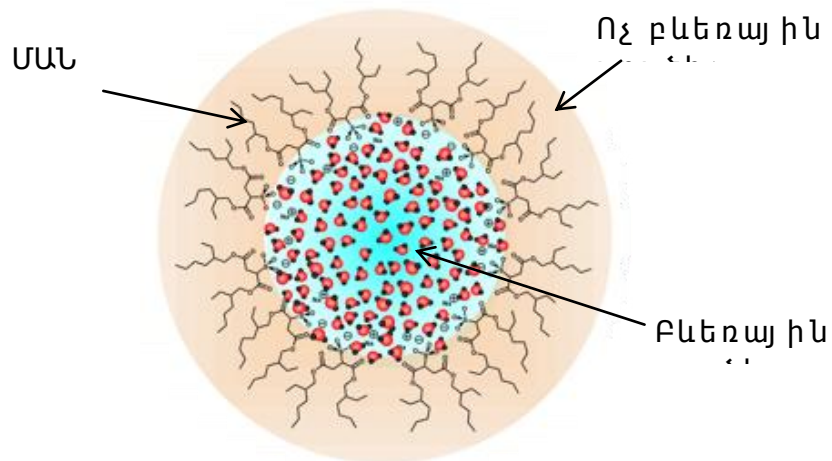
Մուլ եկուլլ այ ին փոխազդեցութիւնների շնորհիվ ջուրն ունակ է փոխազդել իր և այլ նյութերի մուլ եկուլլների հետ: Ջրի այս հատկութիւնը հանգեցնում է բնութիւն մեջ գոյութիւն ունեցող համակարգերում մուլ եկուլլների հետաքրքիր և օգտակար խմբավորումների առաջացմանը: Դա իր մեջ ընդգրկում է սպիտակուցների ճշգրիտ փաթեթավորումը, քրոմատինի միջուկում դեզօքսիռիբոնուկլէինաթթվի (ԴՆԹ) պարուրած և պտույտը, միլիոնավոր ճարպերի դասավորումը շերտերով, որոնք բաժանում են բջջի ներսն ու դուրսը: Բնութիւն մեջ ջուրը կարևորագույն դեր է խաղում ինքնակարգավորման պրոցեսներում, իսկ Լաբորատոր պայմաններում հետազոտողները փնտրում են ոչ ջրային միջավայրում այդ պրոցեսի դրդապատճառները՝ դրանով իսկ տրամադրելով նոր ուսումնասիրման օբյեկտներ քիմիկոսներին:

1.1.1. Ջրային շրջված միցելներ

Ջրի եզակի հատկութիւններն, ինչպիսիք են նրա բևեռայնութիւնը և բարձր կարգավորվածութիւնն ունեցող ջրածնական ցանցը, հանգեցրել են որոշ ամֆիֆիլների Լայնորեն կիրառմանը՝ որպէս ինքնակարգավորվող կառուցվածքներ: Ամֆիֆիլ բառն առաջին անգամ օգտագործվել է Ուինգորի կողմից 50 տարի առաջ: Այն ունի հունական արմատներ՝ ամֆի (amphi) նախածանցը նշանակում է “կրկնակի”, “երկու կողմից”, մյուս արմատը ֆիլոսն է (philos), որը նշանակում է սիրել: Ամֆիֆիլ միացութիւնն ունի երկակի համատեղելիութիւն, որը ֆիզիկաքիմիական տեսանկյունից կարելի է ընդունել որպէս բևեռային – ոչ բևեռային երկվութիւն (դուալիզմ): Տիպիկ ամֆիֆիլ մուլ եկուլլը կազմված է երկու մասից: Առաջինը բևեռային մասն է, որը պարունակում է թթվածնի, ծծմբի, ֆոսֆորի և ազոտի

հետերոատոմներ, որոնք այնպիսի ֆունկցիոնալ խմբերում են գտնվում, ինչպիսին ունեն սպիրտները, թիոլները, եթերները, էսթերները, թթուները, սուլֆատները, սուլֆոնատները, ֆոսֆատները, ամինները, ամիդները և այլն: Մյուսն ամբողջությամբ ոչ բևեռային խումբն է, որը, սովորաբար, ալկիլ կամ ալկիլբենզոլային տիպի ածխաջրածնային շղթա է: Այն երբեմն կարող է պարունակել հալոգենի ատոմ կամ նույնիսկ որոշ չափով ոչ իոնացված թթվածնի ատոմ:

Բևեռային մասն ուժեղ ձգողական փոխազդեցության մեջ է մտնում բևեռային լուծիչների, մասնավորապես ջրի հետ, և այն հաճախ կոչվում է մոլեկուլի հիդրոֆիլ մաս: Ոչ բևեռային մասը կոչվում է հիդրոֆոբ կամ լիպոֆիլ, հունական phobos (վախ) և lipos (ճարպ) արմատներից [1]: Որոշ ամֆիֆիլների մոլեկուլներ ջրի կամ որոշ այլ բևեռային լուծիչների առկայությամբ կարող են ոչ բևեռային լուծիչներում առաջացնել շրջված միցելներ [2, 3]: Շրջված միցելներն առաջանում են, երբ ՄԱՆ-ի մոլեկուլները բաժանում են ջրային ֆազի նանոկաթիլները ոչ բևեռային միջավայրից՝ շրջապատելով լուծույթից մեկուսացված ջրի կաթիլը, ինչպես ցույց է տրված նկ.1-ում:



Նկ.1. Շրջված միցելի կառուցվածքը

Այս ջրային նանոչափսի կաթիլները ձեռք են բերել լայն կիրառություն և որպես միջավայր նանոմասնիկների սինթեզի համար

[4-9], քիմիական ռեակցիաների արագության մեծացման մեջ [10, 11], որպես կենսաբանական համակարգում ջրի [12-14] և թաղանթների մոդելներ [15-17], ինչպես նաև որպես միկրոռեակտորներ՝ ֆերմենտատիվ ռեակցիաների համար [18-21]:

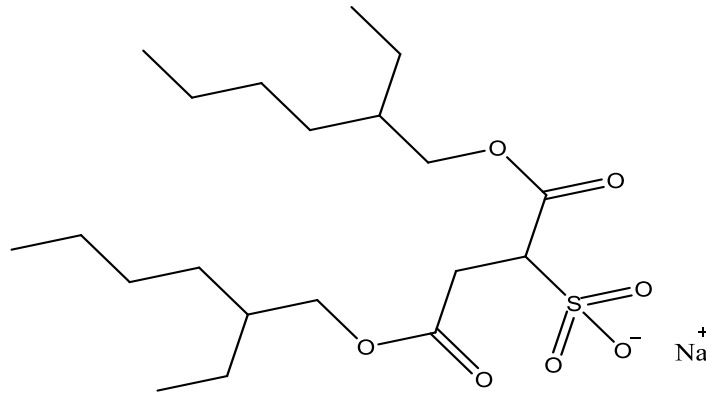
Շրջված միցելների յուրահատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով կիրառվել են ամենատարբեր մեթոդները, հատկապես ուշադրության կենտրոնում են եղել այն փոփոխությունները, որոնք տեղի են ունենում ջրային նանոկաթիլի ներսում, երբ վերջինս գտնվում է շրջված միցելային միջավայրում: Շրջված միցելների ձևն ու չափսն ուսումնասիրվել են մի շարք մեթոդներով, որոնք, հիմնականում, ընդգրկում են ճառագայթների ցրման մեթոդներն, ինչպիսիք են փոքր անկյունով նյութոնային ցրումը (ՓԱՆՑ) [22], փոքր անկյունով ռենտգենյան (X) ճառագայթների ցրումը (ՓԱՄՑ) [23], լույսի դիսամիկ (ԼԴՑ) [24] և ստատիկ ցրման մեթոդները (ԼՍՑ) [25]: Շրջված միցելի միջուկում եղած ջրի բնույթն ուսումնասիրվել է ստացիոնար և ակնթարթային ֆլուորեսցենտային սպեկտրոսկոպիաների միջոցով: Այս ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ ավելի փոքր շրջված միցելներում պարփակված ջրի հատկությունները տարբերվում են ծավալային ջրի հատկություններից: Օրինակ, ֆլուորեսցենտային նշանակրի միջոցով կատարված ուսումնասիրությունները ցույց են տվել միցելային միջուկի միկրոմածուցիկության աճ և սովատացիայի դիսամիկայի դանդաղեցում [12, 26]: Ավելին, մոլեկուլային նշանակիրը թույլ է տվել գծել շրջված միցելի ներսում բևեռայնության քարտեզը [27]:

Չնայած այս աշխատանքներում օգտագործվել են տարբեր ՄԱՆ-եր, այնուամենայնիվ, շրջված միցելներին վերաբերվող ուսումնասիրությունների մեծ մասում, որպես դիֆիլ, կիրառվում է նատրիումի բիս(2-էթիլ հեքսիլ) սուլֆոսուկցինատը, որը հայտնի է նաև Աերոզոլ-ՕՏ – ԱՕՏ անունով: Վերջինիս քիմիական կառուցվածքը ներկայացված է նկ.2-ում: Այս ՄԱՆ-ը առաջացնում է շրջված միցելներ ոչ բևեռային միջավայրերի լայն տեսական ու դեպքում, ինչպիսիք են ալկանները, արոմատիկ լուծիչները, հալոալկանները և այլն [28]: Առաջացած մասնիկների չափերը

կախված են ջրի և ՄԱՆ-ի քանակական հարաբերություններից, որը հաճախ ներկայացվում է հետևյալ հավասարման միջոցով [29, 30]՝

$$W = [\text{բևեռային ֆազ}] / [\text{ՄԱՆ}] \quad (1)$$

(W-ն հաճախ նշանակվում է նաև R-ով կամ ω-ով):



Նկ.2. Անիոնային ՄԱՆ ԱՕՏ-ի մոլեկուլային բանաձևը

Շրջված միցելներ պարունակող մասնիկների չափսերը կախված են նաև այլ գործոններից: Դրանց թվին են դասվում ոչ բևեռային ֆազի տեսակը, ջերմաստիճանը, համաՄԱՆ-ի առկայությունը և այլն: Չնայած շրջված միցելների առաջացման համար օգտագործվող ՄԱՆ-երից ԱՕՏ-ը ամենալավ ուսումնասիրվածն է, սակայն կան նաև այլ ՄԱՆ-եր, որոնք նույնպես էֆեկտիվորեն ձևավորում են շրջված միցելներ ինչպես համաՄԱՆ-ի առկայության, այնպես էլ բացակայության պայմաններում [31]:

1.1.2. Ջրային և ոչ ջրային շրջված միցելների սահմանումը

Շրջված միցելները կառուցվածքային ենթաբազմություն են, որոնք կարող են գոյություն ունենալ ջուր-յուղ (ջ/յ) միկրոէմուլսիաներում: Մինչ ջրի փոքր քանակների առկայությամբ շրջված միցելների առաջացումը քննարկելը նախ հարկ է որոշակիացնել այն տերմինները, որոնք օգտագործվելու են աշխատանքում: Միկրոէմուլսիաները ընդգրկում են ջուր, յուղ և

ամֆիֆիլ պարունակող մեծ թվով մակրոսկոպիկ հոմոգեն, թերմոդինամիկորեն կայուն հեղուկ համակարգեր: Դանիելսոնը և Լինդմանը միկրոէմուլսիան սահմանել են որպես ջրի, յուղի և ամֆիֆիլի համակարգ, որը թերմոդինամիկորեն կայուն հեղուկ է լուծույթում առաջացնում է մեկ ամբողջական և օպտիկապես իզոտրոպ ֆազ [32]: Միկրոէմուլսիաները չեն նկարագրվում որոշակի ստեխիոմետրիայով, սակայն ունեն միջմոլեկուլային դասավորվածության խիստ որոշակի աստիճան: Միկրոէմուլսիաների սահմանման համար Դանիելսոնն ու Լինդմանն առաջարկել են վերջինների միջառք օրինակներ: Այսպիսով, ըստ այս սահմանման միկրոէմուլսիաներ են համարվում՝

- ՄԱՆ-ի ջրային միցելային լուծույթները, որոնք պարունակում են սոլյուբիլիզացված ՄԱՆ-ի մոլեկուլներ. “յուղը ջրում միկրոէմուլսիաներ”
- ՄԱՆ-ի լիպոֆիլ միցելային լուծույթները, որոնք պարունակում են սոլյուբիլիզացված ջուր. “ջուրը յուղում միկրոէմուլսիաներ”
- Համակարգեր, որոնք հանդես են գալիս որպես շարունակական անցում ջրայինից լիպոֆիլ լուծույթի
- ՄԱՆ-ի ֆազը ոչ իոնային ՄԱՆ-ի լուծույթներում:

Ըստ սահմանման միկրոէմուլսիաների խմբի մեջ չեն մտնում հետևյալ համակարգերը՝

- ՄԱՆ-ի (անկախ նրանից, այն միցելային է թե ոչ) ջրային լուծույթները, որոնք հավելանյութ չեն պարունակում
- ՄԱՆ-ի ջրային լուծույթները, որոնք որպես հավելանյութ պարունակում են միայն անօրգանական էլեկտրոլիտներ
- ՄԱՆ-ի ջրային լուծույթները, որոնք որպես հավելանյութ պարունակում են միայն ջրալուծ ոչ էլեկտրոլիտներ
- Հեղուկ բյուրեղային համակարգերը
- Իրական էմուլսիաները, որոնք թերմոդինամիկորեն կայուն չեն
- Ամեն տեսակի համակարգերը, որոնք չեն պարունակում ՄԱՆ-ի մոլեկուլներ:

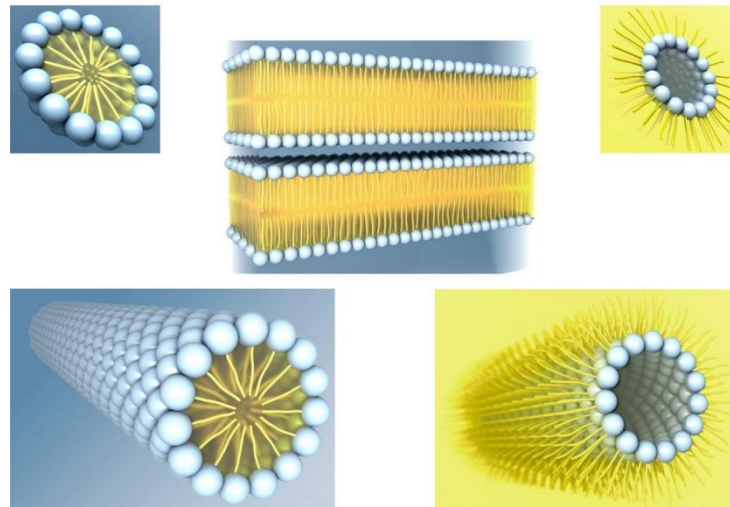
Միկրոեմուլսիաների սահմանումն իր մեջ ընդգրկում է նաև սուլյուբիլիզացված ջուր պարունակող (ջուրը յուղում միկրոեմուլսիա) և հարֆիլ միցելային ՄԱՆ-երի և ուծույթները, որոնցում էլ առաջանում են շրջված միցելները: Ըստ Ֆրիբերգի սահմանման՝ ավելի խելամիտ է թերմոդինամիկորեն կայունությամբ պայմանը փոխարինել ինքնաբերաբար ձևավորման պահանջով [33]:

Այսպիսով, ստացվում է, որ շրջված միցելային համակարգերը հանդիսանում են միկրոեմուլսիաների ենթաբազմություն: Ակնհայտ է, որ շրջված միցելները ջ/յ տիպի միկրոեմուլսիաներ են, սակայն ոչ բոլոր ջ/յ տիպի միկրոեմուլսիաներն են շրջված միցելներ: Գրականության մեջ շրջված միցելները սահմանվում են որպես ՄԱՆ-ի մոլեկուլների ընդհատագրեգատներ, որոնք բաժանում են բևեռային նանոֆազը ոչ բևեռային ֆազից [2, 31]: Այստեղ ներկայացվում է շրջված միցելների որոշակիացումը ըստ հետևյալ հատկությունների՝

- (1) Լուծույթի ընդհանուր մածուցիկությունը նույնն է կամ գրեթե նույնն է, ինչ մաքուր և ուծիչի մածուցիկությունը, որում առաջացել են շրջված միցելները:
- (2) Լուծույթը պարունակում է առանձին մասնիկներ, որոնք դիֆուզվում են ոչ բևեռային և ուծիչի միջով: Դիֆուզիայի գործակիցը կարող է առանձնացվել և չափվել առանձին մասնիկների համար:
- (3) Լուծույթը պարունակում է բևեռային և ոչ բևեռային ֆազերն իրարից առանձնացնող բաժանման մակերևույթ:
- (4) Լուծույթը պարունակում է երեք ֆազեր՝ անընդհատ ոչ բևեռային ֆազը, բևեռային ֆազը և նրանց միջև բաժանման մակերևույթը:
- (5) Լուծույթում մասնիկների չափսերը կախված են բևեռային ֆազի քանակությունից:

Իդեալական դեպքում միցելները հանդիսանում են ընդհատ, գնդաձև կաթիլներ, որոնք փոխազդում են միմյանց հետ միայն միջմիցելային բախումների միջոցով [34]: Սակայն երբեմն

միցելները կարող են լինել անընդհատ և ունենալ գնդաձևից տարբերվող տեսք [35], ինչպես ցույց է տրված նկ.3-ում:



Նկ.3. Գնդաձև, հարթ և գլանաձև կառուցվածք ունեցող միցելներ

Սովորաբար, ջուրը հանդիսանում է միկրոեմուլսիաների անհրաժեշտ բաղադրիչը: Սակայն եթե միկրոեմուլսիայի սովորական բաղադրատոմսում ջուրը փոխարինվում է ոչ բևեռային լուծիչի հետ չխառնվող բևեռային օրգանական միացությամբ, ապա կրկին կարող է ձևավորվել միկրոեմուլսիա: Բևեռային օրգանական լուծիչները, ինչպիսիք են, օրինակ, պրոպիլենգլիկոլը (ՊԳ), էթիլեն գլիկոլը (ԷԳ) և \$ֆորմամիդը (\$Ա), ջրին նման են որոշ կարևորագույն հատկություններով՝ ջրածնական ցանցային կառուցվածք, համեմատաբար բարձր դիէլեկտրիկ հաստատուն, բևեռային լուծիչի և ոչ բևեռային \$ազի միջև մեծ մակերևութային լարվածություն: Այս հատկություններն էլ ապահովում են նշված լուծիչների անլուծելիությունը ոչ բևեռային \$ազում:

1.1.3. Շրջված միցելների բնութագրումը. Մեթոդները, որոնք վկայում են շրջված միցելների առկայության մասին

Շրջված միցելների առկայությունն ապացուցելու համար պահանջվում են խիստ որոշակի մեթոդներ: Ինչպես արդեն նշվել է, ի

տարբերությունն միկրոէմուլսիաների, որոնք նկարագրվում են միայն լուծույթում առկա մաքուր առանձին մակրոսկոպիկ ֆազով, շրջված միցելները գոյություն ունեն այս ֆազերի ենթացանցում:

Իդեալական դեպքում լուծույթում շրջված միցելների առկայությունը ստուգելու համար պետք է ուսումնասիրել լուծույթում առկա առանձին մասնիկները: Ամենալավ տարբերակներից է ցրման մեթոդների կիրառումը, մասնավորապես ԼԴՑ [24], ՓԱՆՑ [22] կամ ՓԱՄՑ [23]: Փոքր անկյունով ցրման մեթոդները համարվում են միկրոէմուլսիաներում գոյություն ունեցող կառուցվածքների մասին մանրամասն տեղեկություններ հաղորդող առաջնային մեթոդներ: Այս սարքավորումները ցույց են տալիս միկրոէմուլսիաներում առկա նանոսկոպիկ մասնիկների չափերը, և, օգտագործելով ձևի և կառուցվածքի համապատասխան գործոններ, կարող են նաև նկարագրել մասնիկի ձևը [36]: Սակայն նեյտրոնային և/կամ բարձր ինտենսիվությամբ և էներգիայով X-ճառագայթների փնջերի նոր սերունդը, որն անհրաժեշտ է այս փորձերի համար, պահանջում է արագացուցիչի մեծ հնարավորություններ: Ավելին, ՓԱՆՑ և ՓԱՄՑ անալիզի տվյալները հետազոտողից պահանջում են որոշակի իմացություն համակարգի մասին: Այս խնդիրները բազմաթիվ հետազոտողների համար նշված եղանակները դարձնում են անհասանելի:

ԼԴՑ (այն նաև հայտնի է որպես ֆոտոնային կորելյացիայի սպեկտրոսկոպիա) մեթոդով ստացված ազդանշանները առաջանում են նույն մասնիկների կողմից ցրված լույսի կորելյացիայից [37]: ԼԴՑ տվյալները լուծույթի մածուցիկության մասին տեղեկության հետ միասին հնարավոր են դարձնում մասնիկների դիֆուզիայի հաստատունի հաշվարկը: Մասնիկի չափսի պարամետրերը որոշելու համար մեծ մասամբ ընդունվում է այն մոտավորությունը, որ մասնիկները գնդաձև են:

Նշված մեթոդներից յուրաքանչյուրը տալիս է ճշգրիտ տվյալներ շրջված միցելների որոշ հատկությունների մասին: ՓԱՆՑ, ՓԱՄՑ և ԼԴՑ ազդանշանները առաջանում են մասնիկի մակերևույթից ցրման արդյունքում: Նրանք հստակ մատնանշում են

լուծույթում առկա մակերևույթը և ամֆիֆիլի կողմից բևեռային և ոչ բևեռային ֆազերի բաժանումը: Ավելի ին, մեթոդներից յուրաքանչյուրը չափում է մասնիկի չափսերը, ուստի կարելի է հետևել մասնիկի չափսերի փոփոխությանը բևեռային ֆազի ավելացմանը զուգընթաց: Յրված ֆոտոնների կորելյացիան, որի արդյունքում ստացվում են L78 տվյալները, ուղղակիորեն ցույց է տալիս լուծույթում մասնիկների դիֆուզիան:

Շրջված միցելների առկայությունն ու չափսերը կարող են որոշվել նաև ֆլուորեսցենսային կորելյացիայի սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով [38]: Միևնույն շրջված միցելից հավաքված ֆլուորեսցենսային ֆոտոնների միջև կորելյացիայից կարելի է որոշել դիֆուզիայի գործակիցը, ինչպես L78-ի դեպքում: Այս մեթոդը հատկապես օգտակար է այն դեպքերում, երբ նշանակրի առկայությունն ազդում է շրջված միցելների հատկությունների վրա:

Բացի ցրման մեթոդներից, մակրոսկոպիկ միատարր ֆազում առանձին մասնիկների առկայությունն ապացուցելու համար օգտագործվում են նաև այլ մեթոդներ: Եթե լուծույթում շրջված միցելները դիֆուզվում են ազատ, առանց նշանակալի միջմասնիկային փոխազդեցության, ապա լուծույթը պետք է ունենա գրեթե նույն մածուցիկությունը, ինչ մաքուր ոչ բևեռային լուծիչը: Ուստի մածուցիկության չափումներն օգտագործվում են ոչ բևեռային լուծիչում դիֆուզվող առանձին մասնիկների, այսինքն շրջված միցելների գոյությունը բացահայտելու համար [39]: Չնայած մածուցիկության չափումներն անմիջականորեն ցույց չեն տալիս մասնիկների առկայությունը, այնուամենայնիվ, նրանք վկայում են միկրոեմուլսիայում մասնիկների ուժեղ ազդեցության մասին: Նմանապես, օգտագործվում է նաև էլեկտրահաղորդականությունը՝ առանձին մասնիկների առկայությունը բացահայտելու համար, որոնք, ենթադրաբար, պարունակում են շրջված միցելներ [40]: Լուծույթում նորմալ կամ ուղիղ միցելներից կազմված մասնիկների առկայությունը հաստատելու համար էլեկտրահաղորդականության մեթոդը բավականին արդյունավետ է: Սակայն շրջված միցելների դեպքում

օգտագործվող ոչ բևեռային լուծիչների
էլեկտրահաղորդականություները շատ փոքր է, երբեմն, նույնիսկ,
էլեկտրահաղորդականություները չափող ստանդարտ
սարքավորումների մեծ մասի զգայունությամբ սահմաններից փոքր:
Սա մեծ բարդություն է առաջացնում լուծույթի ճշգրիտ
էլեկտրահաղորդականության չափման համար, ինչը
հնարավորություն կտար որոշել նրակառուցվածքը:

Միջուկային մագնիսական ռեզոնանսը (ՄՄՌ) ևս մեկ մեթոդ է,
որը ցույց է տալիս միջուկների առկայությունը [41]: Շրջված
միջուկների կազմի մեջ մտնող մոլեկուլների դիֆուզիան տեղի է
ունենում նկատելիորեն ավելի դանդաղ, քան առանձին
մոլեկուլները: Ուստի դիֆուզիայի գործակցի որոշումը կարող է
օգտագործվել մասնիկի ծավալի որոշման համար, ինչպես L78-ում:

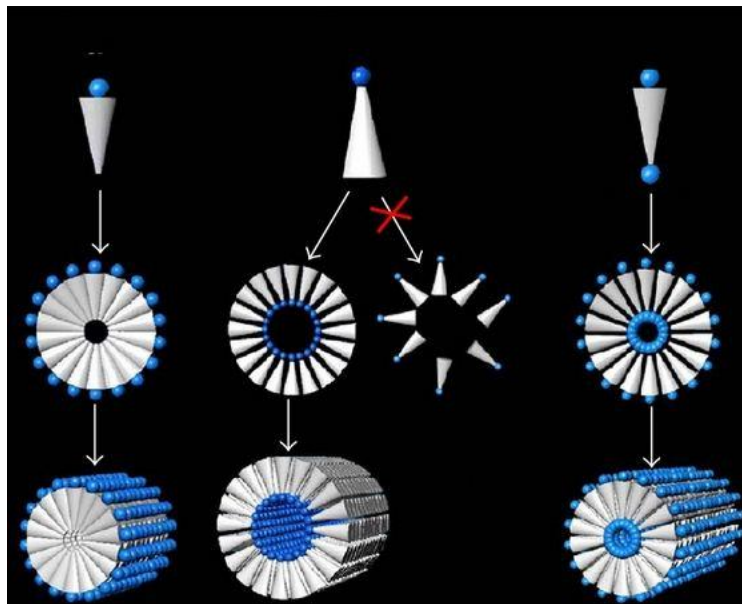
Վերջապես, կարելի է հեշտությամբ ենթադրել առանձին
շրջված միջուկների առկայությունը՝ ելնելով գրականության մեջ
առկա փորձարարական պայմաններից: Օրինակ՝ նոր նմուշների
պատրաստումը լուծույթի այնպիսի պարամետրերով, ինչպիսիք են
բաղադրությունը, կոնցենտրացիաները, ջերմաստիճանը, ճնշումը և
այլն, որոնցով գրականության մեջ ստացվել են շրջված միջուկներ,
կարող է ենթադրել նմանատիպ հատկություններով օժտված
համակարգի առաջացում:

1.1.4. ՄԱՆ-ի փաթեթավորումը շրջված միջուկների մակերևույթին

Ցանկացած տեսակի ամֆիֆիլի ինքնասոցումից առաջացած
ազրեգատում ամֆիֆիլի յուրաքանչյուր մոլեկուլի մակերևույթի
մակերեսը կարևորագույն դեր է խաղում մակրոմոլեկուլային
կառուցվածքում [42]: Այսպիսի խառնուրդներում առաջացած ֆազի
բնույթն անմիջականորեն կախված է մակերևույթին գտնվող
մոլեկուլի երկրաչափությունից [43]: Տարբեր բաղադրիչների մեջ
շրջված միջուկներ առաջացնելու տվյալ լուծույթի հակումը և
առաջացած մասնիկների չափերը կախված են ՄԱՆ-ի էֆեկտիվ
փաթեթավորման պարամետրից՝

$$P = v_0 / al_0 \tag{2}$$

որտեղ v_0 -ն և l_0 -ն, համապատասխանաբար, ՄԱՆ-ի ծավալը և ածխաջրածնային շղթայի երկարությունն են, իսկ a -ն ՄԱՆ-ի գլխիկների էֆեկտիվ մակերեսն է հիդրոֆիլ միջուկ-հիդրոֆոբ միջավայր բաժանման մակերևույթին [43]: Երբ al_0 -ն հավասար է v_0 -ին, ապա ՄԱՆ-ը ունի գլանաձև երկրաչափություն և այնքան էլ էֆեկտիվ չէ շրջված միցելների առաջացման համար: Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ շրջված միցելների էֆեկտիվ առաջացում տեղի է ունենում այն դեպքում, երբ $P > 1$, այսինքն, երբ ածխաջրածնային շղթաների հավելյալ ծավալը բերում է հատված կոնի կառուցվածքի (նկ.4):



Նկ.4. Ուղիղ կամ շրջված միցելների առաջացումը՝ կախված ՄԱՆ-ի կառուցվածքից

Շրջված միցելների մակերևույթին ՄԱՆ-ի մոլեկուլների և բևեռային լուծիչի միջև փոխազդեցությունը կարող է հանգեցնել a -ի մեծացմանը: Դա լավ ուսումնասիրված է ԱՕՏ-ի համար ջուր/ԱՕՏ/իզոկոկտան շրջված միցելներում [2, 44]:

Ցույց է տրվել, որ ԱՕՏ-ի համար a -ի արժեքը փոփոխվում է 36-ից 51 Å², երբ W -ի արժեքը փոխվում է 4-ից 20 [44]: Սա բացատրվում է շրջված միցելների մակերևույթին գտնվող ԱՕՏ-ի մոլեկուլների և

չրի միջև փոխազդեցությունը: Այսինքն ստացվում է, որ որքան փոքր է P -ն, այնքան մեծ է շրջված միջեւը [43]: Յետևաբար, ցանկացած գործոն, որը կմեծացնի ՄԱՆ-ի էֆեկտիվ a մակերեսը, կհանգեցնի էֆեկտիվ փաթեթավորման պարամետրի փոքրացմանը և, դրանով, կմեծացնի շրջված միջեւների չափսը:

Յիմնվելով շրջված միջեւի չափսի և W -ի միջև եղած կապի վրա՝ կարելի է տեղեկություն ստանալ ՄԱՆ-ի փաթեթավորման պարամետրի և մակերևույթի մակերեսի մասին: Վերջերս Դուրանտինի և համահեղինակների կողմից մանրամասն ուսումնասիրություն է իրականացվել ոչ ջրային շրջված միջեւներում բևեռային ֆազերի և ԱՕՏ-ի մոլեկուլների միջև փոխազդեցությունների վերաբերյալ [45]: Ֆուրյե ձևափոխությամբ ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի միջոցով, հետևելով կարբոնիլ և սուլֆոնատ խմբերի տատանողական մարզերին, նրանք պարզել են, թե ԱՕՏ-ի կառուցվածքում որ մարզն է փոխազդում ոչ ջրային բևեռային լուծիչի հետ: Կարևոր է այն հանգամանքը, որ քննարկվել է այն ազդեցությունը, որը նշված փոխազդեցությունները կարող են ունենալ ՄԱՆ-ի a արժեքի և, հետևաբար, ԱՕՏ-ի ոչ ջրային շրջված միջեւների չափսերի վրա:

Բազմաթիվ աշխատանքներում նշված է, որ այն շրջված միջեւները, որոնք պարունակում են ջրածնական կապ առաջացնող պրոտոնադոնոր լուծիչներ, ինչպիսիք են գլիցերինը, ԷԳ-ն, ունենալով մեծ չափսեր, քան այն միջեւները, որոնք պարունակում են ապրոտոնային լուծիչներ, օրինակ դիմեթիլ ֆորմամիդ (ԴՄՖ) կամ դիմեթիլ ացետամիդ (ԴՄԱ) [34, 46]: Օրինակ՝ [45] աշխատանքում ԱՕՏ-ի տատանողական սպեկտրի փոփոխությունները կորելացվել են շրջված միջեւի չափսերի հետ՝ բացահայտելով համար, թե ինչպես են ՄԱՆ-ի էֆեկտիվ մակերեսը (a) և փաթեթավորման պարամետրը (P) կախված ոչ ջրային բևեռային լուծիչի հատկություններից: Ցույց է տրվել, որ գլիցերինը և ջուրը կապվում են ԱՕՏ-ի սուլֆոնատ խմբի հետ, ինչի արդյունքում a -ն ստացվում է ավելի մեծ, քան միայն ջրի դեպքում: ԷԳ-ն փոխազդում է ԱՕՏ-ի կարբոնիլ խմբի հետ՝ հանգեցնելով յուրի ավելի հեշտ ներթափանցմանը մակերևույթ: Վերջինիս արդյունքում a -ն աճում է: Սպեկտրոսկոպիկ հետազոտությունները ցույց են տվել, որ ներմիջեւային ԴՄՖ-ն և

ԴՄԱ-ն անմիջականորեն փոխազդում են Na^+ իոնների հետ՝ առանց վերջիններիս դիսոցման ԱՕՏ-ի սուլի Ֆոնատխմբից: Քանի որ և ԴՄՖ-ն, և ԴՄԱ-ն չեն սուլվատացնում ԱՕՏ-ի ոչ կարբոնիլ, ոչ էլ սուլի Ֆոնատխմբերը, ուստի a -ն մնում է հաստատուն և կախված է W -ից: Իրոք, ն-հեպտան/ԱՕՏ/ԴՄՖ կամ ԴՄԱ շրջված միցելների չափերը W -ի մեծացման հետ աճում են, ինչը բնորոշ է հաստատուն a -ով համակարգերին [47]:

Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ՖԱ	համակարգն	այս
-----------------	-----------	-----

ուսումնասիրություններում հետաքրքիր է այն առումով, որ ՖԱ պարունակող ԱՕՏ-ի շրջված միցելներն ունեն ամենամեծ չափերը տրված W -ի դեպքում [46]: Չնայած ՖԱ-ն ջրածնական կապի հիանալի դոնոր և ակցեպտոր է, այնուամենայնիվ, այն ԱՕՏ-ի հետ չի առաջացնում ջրածնական կապեր [41]: Ընդհակառակը, այն փոխազդում է ԱՕՏ-ի սուլի Ֆոնատխմբի և Na^+ իոնի հետ էլ եկտրաստատիկ ուժերով՝ արդյունավետորեն հեռացնելով հակաիոնին սուլի Ֆոնատխմբից [41]: Միևնույն ժամանակ պահպանվում են ջրածնական կապերը ՖԱ-ի մոլեկուլների միջև: Այսպիսով, կարող է հարց առաջանալ, թե ինչպե՞ս է այսպիսի փոխազդեցությունների պարագայում ՖԱ-ն առաջացնում ամենամեծ միցելները: Տրամաբանական բացատրություններից մեկն այն է, որ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության արդյունքում ՖԱ-ն դառնում է ԱՕՏ-ի մոլեկուլային կառուցվածքի մասը, հավանաբար ինչպես հակաիոն՝ դրանով հանգեցնելով ՄԱՆ-ի a արժեքի կտրուկ աճին:

Չետաքրքիր է նկատել, որ շրջված միցելների չափերը կախված չեն և ուծիչի մոլային V_M ծավալից [46]: Օրինակ E^+ , գլիցերին և ջուր պարունակող շրջված միցելների չափերն իրար մոտ են՝ ի տարբերություն նրանց մոլային ծավալների հսկայական տարբերության: Միևնույն ժամանակ ԴՄՖ և ԴՄԱ պարունակող միցելներն ունեն ավելի փոքր չափեր, չնայած, որ վերջիններս ունեն V_M -ի ամենամեծ արժեքները: Այս տվյալները ցույց են տալիս, որ, հավանաբար, այս ուծիչներն ունեն տարբեր տեղաբաշխումներ շրջված միցելներում:

1.1.5. Շրջված միջել ների առաջացման պայմանները

Բևեռային լուծիչի հատկությունները. Ինչպես հայտնի է, ջուրն ունի որոշ կարևորագույն հատկություններ, որոնք նպաստում են ինքնակառուցվածքավորմանը: Ջուրն ունի բարձր բևեռայնություն և կառուցվածքավորվածություն՝ շնորհիվ ջրածնական կապ տրամադրելու և ընդունելու իր ունակությունը: Բացի դրանից, կարևոր են նաև հիդրոֆոբ փոխազդեցություններն ու ներքին ճնշման էֆեկտները, որոնք կայունացնում են ինքնակառուցվածքավորվող համակարգը [48]: Քննարկելով ջրին փոխարինելու ոչ ջրային բևեռային լուծիչների հնարավորությունը՝ տրվել են ջրի փոխարինողի հետևյալ բնորոշումները [48]

- (1) Բարձր բևեռայնություն. Լուծիչի դիելեկտրիկ հաստատունը պետք է բավականին մեծ լինի, որպեսզի այն կարողանա պրկել իոնական ամֆիֆիլի հակաիոնին բևեռային գլխկից: Լուծիչի բևեռայնությունը կարող է նկարագրվել մի շարք պարամետրերով, ինչպիսիք են դիելեկտրիկ հաստատունը, մոլեկուլային դիպոլ մոմենտը և այլն:
- (2) Սովատացնելու մեծ ունակություն. Լուծիչը պետք է ուժեղ ձգողական փոխազդեցության մեջ մտնի բևեռային մասնիկների հետ, ներառյալ մեծ դիելեկտրիկ հաստատունով լիցքավորված մասնիկները՝ հանգեցնելով հակառակ լիցք կրող ասոցված մասնիկների միջև դիպոլային փոխազդեցության գերակշռությանը:
- (3) Բարձր կառուցվածքայնություն. Սովորաբար կառուցվածքը կախված է մոլեկուլների երկրաչափությունից և միջմոլեկուլային կապերի ուժից: Եվ յուրահատուկ (ջրածնական կապեր), և ոչ յուրահատուկ (էլեկտրաստատիկ և դիսպերսիոն) փոխազդեցությունները կարող են հանգեցնել այսպիսի կառուցվածքի առաջացմանը: Լուծիչի կառուցվածքը կարող է բնորոշվել տարբեր պարամետրերով: Դրանք ընդգրկում են ներքին ճնշումը (P), կոհեզիայի էներգիայի խտությունը (D_{CE}) և մակերևույթի Գիբսի էներգիան (γ):

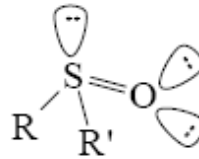
Շրջված միցելներում ջրի փոխարինումը ջրածնական կապ առաջացնող բևեռային օրգանական լուծիչով կարող է բավարարել այս պայմաններին: Ինչպես արդեն նշվել է, ներքին բարձր կառուցվածքայնություներ, ուժեղ բևեռայնություներ ունեցող, ջրածնական կապ տրամադրող և ընդունող երկու օրգանական լուծիչներ գլիցերինն ու ԷԳ-ն հաջողությամբ առաջացնում են շրջված միցելներ: Սակայն հարկ է նշել, որ լուծիչի ներսում ջրածնական կապի առկայություները պարտադիր պայման չէ: Ինչպես հայտնի է, շրջված միցելներ են առաջացնում նաև բարձր բևեռայնություներ ունեցող ԴՄՖ-ն, ԴՄԱ-ն [45, 46] և դիմեթիլսուլֆօքսիդը (ԴՄՍՕ) [49], որոնք, սակայն, ջրածնական կապ կարող են ընդունել, բայց ոչ տրամադրել [50]:

Շրջված միցելների առաջացնող լուծիչների առջև դրվող մյուս կարևոր պահանջը բևեռային լուծիչի բավականին փոքր լուծելիություներն է ածխաջրածնային ֆազում: Բևեռային և ոչ բևեռային լուծիչների միջև մակերևութային մեծ լարվածություները հանգեցնում է սուլվոֆոբ փոխազդեցություների ի հայտ գալուն, ինչն էլ իր հերթին նպաստում է ՄԱՆ-ի ագրեգատացմանը [51]: Յետազոտություները ցույց են տվել, որ երբ բևեռային լուծիչն ունի անհրաժեշտից ավելի մեծ լուծելիություներ ոչ բևեռային ֆազում, ոչ բևեռային ֆազի փոփոխություները նպաստում է անլուծելիությանը [52]: Օրինակ, գծային ալկանների դեպքում ածխաջրածնային շղթայի երկարացումը նպաստում է բևեռային և ոչ բևեռային ֆազերի բաժանմանը, ինչի արդյունքում նվազում է միցելագոյացման կրիտիկական կոնցենտրացիան (ՄԿԿ) [53]:

1.2. ՄԻՑԵԼ ԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒ Մ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԵՎԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ

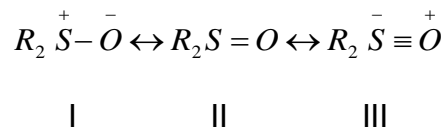
Ապրոտոնային բևեռային օրգանական լուծիչներից քննարկենք նախ ԴՄՍՕ-ն և դիմեթիլսուլֆօքսիդը (ԴԷՍՕ): Հայտնի է, որ

սուլֆօքսիդներն ունեն քառանիստ (տետրաէդրայիս) կառուցվածք, որի գագաթին գտնվում է ծծմբի ատոմը:



Նկ.5. Դիպլ կիլ սուլֆօքսիդի (ԴՍՍՕ) մոլեկուլի տետրաէդրայիս կառուցվածքը

Սուլֆօքսիդները կարող են հանդես գալ երեք կանոնիկ կառուցվածքներով (I-III), որտեղ առավել գերակշռողը II կառուցվածքն է՝

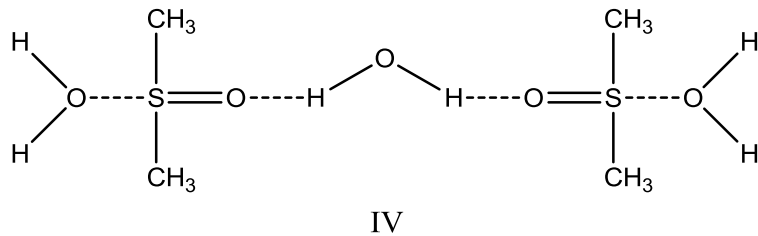


Նկ.6. ԴՍՍՕ-ի կանոնիկ կառուցվածքները

Սուլֆօքսիդների մոլեկուլում առկա S=O կապերից մեկը σ կապ է, մյուսը՝ π : Վերջինս առաջանում է թթվածնի լրացված p օրբիտալների և ծծմբի դատարկ d օրբիտալների հաշվին: Ռենտգենաչափական ուսումնասիրությունները, ինչպես նաև քվանտաքիմիական հաշվարկները ցույց են տվել, որ ալիֆատիկ սուլֆօքսիդներում ծծմբի ատոմի վրա էֆեկտիվ լիցքը կազմում է +0.5 ÷ +0.7: Ուստի պարզ է դառնում, որ ԴՍՍՕ-ի ((CH₃)₂SO) մոլեկուլը խիստ բևեռացած է, որտեղ դիպոլի բացասական բևեռը գտնվում է թթվածնի ատոմի վրա:

Ուսումնասիրությունների արդյունքում պարզվել է, որ հեղուկ ԴՍՍՕ-ում առկա են շղթայական կառուցվածքով ագրեգատներ: Քանի որ ԴՍՍՕ-ն իր բնույթով պրոտոֆիլային լուծիչ է, ուստի նրա ասոցիատները հեշտությամբ քանդվում են, երբ ԴՍՍՕ-ին ավելացվում են այնպիսի նյութեր, որոնք հանդիսանում են պրոտոնների դոնորներ: Օրինակ, ԴՍՍՕ-ն ջրում լուծելիս տեղի է

ոււնենում մեծ չափով ջերմության անջատում և կարճ ժամանակահատվածում խառնուրդը դառնում է մածուցիկ: Նշված երևույթները պայմանավորված են IV կառուցվածքի առաջացմամբ, որտեղ ԴՄՍՕ-ի և ջրի մոլեկուլների միջև առկա են ջրածնական կապեր:



Նկ.7. Ջրածնական կապերի առաջացումը ԴՄՍՕ-ի և ջրի մոլեկուլների միջև

ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլը ամբիդենտալ է իգանդ է: Սանչանակում է, որ այն ունի մի քանի էլեկտրոնադոնոր կենտրոններ, որոնցից, սակայն, միայն մեկն է մասնակցում կոորդինացիային: ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլում էլեկտրոնային գույգ պարունակում է ինչպես թթվածնի, այնպես էլ ծծմբի ատոմը, մինչդեռ մետաղի իոնների հետ կոորդինացիային նշված ատոմներից կարող է մասնակցել միայն մեկը: Եթե երկու ատոմներն էլ (թթվածնի և ծծմբի) միաժամանակ կոորդինացման մեջ մտնեն նույն մետաղի հետ, ապա առաջացող եռանդամանի ցիկլը կլինի անկայուն:

ԴՄՍՕ-ն գույն և հոտ չունեցող մածուցիկ հեղուկ է, որը հանդիսանում է ունիվերսալ լուծիչ: Լաբորատոր ուսումնասիրություններում բացահայտվել են ԴՄՍՕ-ի մեծ թվով կարևորագույն դեղաբանական հատկություններ: Դրանք իրենց մեջ ընդգրկում են թաղանթների միջով տեղափոխությունը, կապակցող հյուսվածքների վրա ազդեցությունը, հակաբորբոքային, բակտերիասպան և անալգետիկ հատկությունները, այլ դեղամիջոցների էֆեկտիվության ու ժեղացումը կամ նվազեցումը, խլեստերազի արգելակումը, մանրէների նկատմամբ դիմադրողականության ոչ սպեցիֆիկ մեծացումը, մկանների

հանգստացու մը [54]: ԴՄՍՕ-ն նաև օժտված է պրոֆիլակտիկ ճառագայթապաշտպանիչ և սառցապաշտպանիչ հատկություններով: Այն հեշտությամբ թափանցում է բազմաթիվ բարձրակարգ կենդանիների և մարդու հյուսվածքների թաղանթների միջով: ԴՄՍՕ-ի քիմիական հատկությունների ուսումնասիրության արդյունքում ենթադրվել է, որ մաշկի և սպիտակուցային պատնեշի միջով այս մոլեկուլի արագ շարժումը պայմանավորված է սպիտակուցի կոնֆիգուրացիայի դարձելի փոփոխությամբ, երբ ԴՄՍՕ-ն փոխարինում է ջրին [55]:

Ոչ իոնացած ցածր մոլեկուլային կշիռ ունեցող մոլեկուլները ԴՄՍՕ-ի օգնությամբ կարող են հեշտությամբ տեղափոխվել մաշկի միջով: Բարձր մոլեկուլային կշիռ ունեցող մոլեկուլն, ինչպիսին է ինսուլինը, մաշկի միջով էական տարածություն չի տեղափոխվում: ԴՄՍՕ-ն հանդիսանում է նաև էֆեկտիվ ցավազրկող միջոց՝ հատկապես կմախքամկանային համակարգի հետ կապված վնասվածքների և սուր նյարդային հիվանդությունների դեպքում: Այն կիրառվում է նաև հիվանդագին զգացողությունների ժամանակ՝ որպես տեղային ցավազրկող [56]:

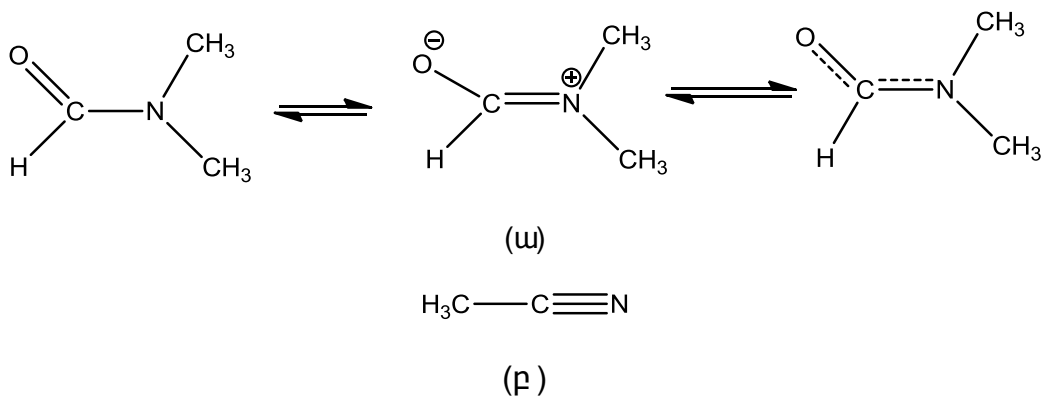
Հայտնի է, որ ԴՄՍՕ-ի ջրային լուծույթի հատկությունները խիստ տարբերվում են իդեալական լուծույթի հատկություններից: Եվ ԴՄՍՕ-ջուր, և ԴԵՍՕ-ջուր լուծույթների մի շարք թերմոդինամիկական հատկություններ (խտություն, մածուցիկություն, իզոթերմ և ադիաբատ սեղմելիություն) ցուցաբերում են շեղումներ ադիտիվությունից: Այս լուծույթների հավելյալ մոլային ծավալները բացասական են լուծույթի բաղադրիչների կոնցենտրացիայի ողջ տիրույթում [57]: Ասվածը վկայում է այն մասին, որ նշված համակարգում ԴՄՍՕ-ջուր (ԴԵՍՕ-ջուր) մոլեկուլային փոխազդեցություններն ավելի ուժեղ են, քան ջուր-ջուր և ԴՄՍՕ-ԴՄՍՕ (ԴԵՍՕ-ԴԵՍՕ) մոլեկուլային փոխազդեցությունները: Ընդ որում, ԴՄՍՕ-ջուր համակարգի համեմատ ԴԵՍՕ-ջուր համակարգի հատկությունների շեղումն իդեալականից ավելի արտահայտված է: Սա պայմանավորված է նրանով, որ ԴԵՍՕ-ի մոլեկուլի α դիրքի CH_2 խմբերն ունակ են մասնակցել ջրածնական կապերի առաջացմանը [58]:

Շնորհիվ յուրահատուկ ֆիզիկաքիմիական հատկությունների՝ ԴՄՍՕ-ն և ԴԵՍՕ-ն նաև ունեն լայն կիրառություն կենսաբանական համակարգերի ուսումնասիրության մեջ և բժշկության բնագավառում: ԴՄՍՕ-ն և ԴԵՍՕ-ն ունեն վառ արտահայտված սառցապաշտպանիչ հատկություններ [59], ինչը լայնորեն կիրառվում է տարբեր կենսաբանական օբյեկտների համար: ԴՄՍՕ-ն և ԴԵՍՕ-ն հանդիսանում են էֆեկտիվ ջերմապաշտպանիչներ սպիտակուցի ջերմային բնափոխման պրոցեսում և այս հատկությունը հաստատվել է սպիտակուցային վերլուծության միջոցով [60]: Ստացված արդյունքները ցույց են տվել, որ ԴԵՍՕ-ն, ունենալով թույլ հիդրոֆոբ բնույթ, ունակ է կայունացնել ջրի եռաչափ կառուցվածքը և սուլֆոքսիդների մեջ ամենաուժեղ ջերմապաշտպանիչն է: Էլեկտրոնային կլանման սպեկտրոսկոպիայի եղանակով ցույց է տրվել, որ ԴՄՍՕ-ն և ԴԵՍՕ-ն ունեն բնափոխող հատկություն: Վերջինների կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց տեղի է ունենում ԴՆԹ-ի կայունության նվազեցում [61], ընդ որում ԴԵՍՕ-ի բնափոխող հատկությունն ավելի վառ է արտահայտված, քան ԴՄՍՕ-ինը:

Սուլֆոքսիդների և ջրի մոլեկուլների միջև գոյություն ունեցող ուժեղ միջմոլեկուլային փոխազդեցություններն ազդում են նաև շրջված միցելներում ՄԱՆ-ի բևեռային գլխիկների հիդրատացման վրա: Դա բացահայտվել է՝ ուսումնասիրելով ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ (ԴԵՍՕ) շրջված միցելներում վիտամին E-ի բաշխվածության վրա ԴՄՍՕ-ի և ԴԵՍՕ-ի ազդեցությունը [62]: Պարզվել է, որ շնորհիվ սուլֆոքսիդ-ջուր ուժեղ փոխազդեցությունների, ՄԱՆ-ի բևեռային գլխիկներն ավելի թույլ են հիդրատացվում, ինչի արդյունքում սուլֆոքսիդների ներկայությամբ վիտամին E-ն ավելի խորն է ներթափանցում դեպի միցելի խորքը: Վիտամին E-ի սոլյուբիլիզացիան ավելի արտահայտված է ԴԵՍՕ-ի առկայությամբ: Կատարվել են նաև ուսումնասիրություններ՝ բացահայտելու համար ԴՄՍՕ-ի և ԴԵՍՕ-ի ազդեցությունը ուղիղ միցելային համակարգերի ֆիզիկաքիմիական հատկությունների վրա: Ցույց է տրվել, որ ԴՄՍՕ-ն ազդում է միցելային համակարգի այնպիսի հատկությունների վրա, ինչպիսիք են միցելի շառավիղը, ՄԱՆ-ի

հիդրոֆիլ խմբին բաժին ընկնող մակերեսը, ագրեգատացման աստիճանը և այլն [63, 64]: Ֆլուորեսցենցիայի մարման միջոցով ցույց է տրվել, որ ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց ՄԱՆ-ի բևեռային խմբին բաժին ընկնող մակերեսն աճում է գծայնորեն, իսկ ԴԵՍՕ-ի դեպքում աճը ոչ մոնոտոն է՝ պայմանավորված ԴԵՍՕ-ի և ՄԱՆ-ի ալկիլ շղթաների փոխազդեցությամբ [63]: Պարզվել է նաև, որ ԴՄՍՕ-ի և, հատկապես, ԴԵՍՕ-ի ներկայությամբ տեղի է ունենում ՄԱՆ-ի ՄԿԿ-ի նվազում: Վերջինը բացատրվում է ԴՄՍՕ-ի ներկայությամբ լուծույթի հիդրոֆոբության աճով, ինչը հանգեցնում է ՄԱՆ-ի լուծելիության մեծացմանը [64]:

Բացի սուլֆոքսիդներից ատենախոսության մեջ կիրառվել են նաև N,N-դիմեթիլֆորմամիդը (ԴՄՖ) և ացետոնիտրիլը (ԱՅՆ): Օրգանական բևեռային լուծիչների ընտրությունը պայմանավորված է եղել նախ և առաջ սուլֆոքսիդների հետ նմանությամբ՝ նրանք պետք է լինեն ապրոտոնային, նրանց ջրային լուծույթներն իրենց հատկություններով պետք է խիստ տարբերվեն իդեալական լուծույթներից (այսինքն ջրի մոլեկուլների հետ փոխազդեն ուժեղ միջմոլեկուլային ուժերով), և ածխաջրածնային լուծիչում (մասնավորապես ն-հեպտանում) ունենան աննշան լուծելիություն: Որպես այդպիսին ընտրվել են ԴՄՖ-ն և ԱՅՆ-ն, որոնց մոլեկուլային կառուցվածքները ներկայացված են նկ.8-ում:



Նկ.8. ԴՄՖ-ի ռեզոնանսային (ա) և ԱՅՆ-ի մոլեկուլային (բ) կառուցվածքները

Չայ տնի է, որ ԴՄՖ-ի և ջրի մոլեկուլների միջև առկա են ուժեղ ձգողական միջմոլեկուլային փոխազդեցություններ [65]: ԴՄՖ-ի ջրային լուծույթը սպիտակուցների ներքին միջավայրի մոդելային լուծիչ է [65]: Ավելին, այն հայտնի է շրջված միցելներ առաջացնելու բարձր էֆեկտիվությամբ [66]: ԼԴՑ մեթոդով ցույց է տրվել, որ ԴՄՖ-ն առաջացնում է իրական միցելներ ն-հեպտան/ԱՕՏ/ԴՄՖ համակարգում՝ հասցնելով *W*-ի արժեքը մինչև 4 [67]: ԴՄՖ-ն անգույն և անհոտ հեղուկ է, սակայն տեխնիկական ԴՄՖ-ն ունի ձկան հոտ՝ դիմեթիլամինի մնացորդների առկայության պատճառով: Ինչպես և ամիդների մեծամասնության դեպքում, այստեղ ևս առկա են մասնակի կրկնակի C-N և C-O կապեր (նկ.8) [68]: ԴՄՖ-ն ուժեղ թթուների և հիմքերի և, հատկապես, բարձր ջերմաստիճանի ազդեցությամբ հիդրոլիզվում է: Այն լայն կիրառություն ունի տարբեր քիմիական ռեակցիաներում որպես քիչ գոլորշիացող լուծիչ, օգտագործվում է նաև ակրիլային մանրաթելերի և պլաստիկների արտադրության մեջ: Որպես լուծիչ կիրառվում է դեղագործության մեջ՝ պեպտիդային գույգման ռեակցիայում, պեստիցիդների, ադիեզիվների, սինթետիկ կաշիների, մանրաթելերի, ժապավենների արտադրության մեջ և մակերևույթների երեսպատման բնագավառում [69]:

Որպես շրջված միցելներ առաջացնող ոչ ջրային լուծիչ մեծ կիրառություն ունի նաև ԱՑՆ-ն: ԱՑՆ-ը նույնպես օժտված է բարձր դիելեկտրիկ թափանցելիությամբ, ածխաջրածնային լուծիչում աննշան լուծելիությամբ, այսինքն բոլոր այն հատկություններով, որոնք անհրաժեշտ են էֆեկտիվ միցելագոյացման համար: Նրա ջրային լուծույթը ևս ցուցաբերում է ոչ իդեալական վարք [70]: ԱՑՆ-ի հիմնական կիրառությունը պայմանավորված է բութադիենի արտադրության հետ: Այն օգտագործվում է որպես բևեռային ապրոտոնային լուծիչ՝ բութադիենի սինթեզի և մաքրման մեջ [71]: Լաբորատոր պայմաններում այն կիրառվում է որպես միջին բևեռայնության լուծիչ, որը լուծելի է ջրում և մի շարք օրգանական լուծիչներում, բացի հագեցած ածխաջրածիններից: Ծնորհիվ մեծ դիելեկտրիկ հաստատունի և էլեկտրոլիտներ լուծելու

ուևակուռթյան՝ այն լայնորեն կիրառվում է մարտկոցներում և ցիկլիկվոլ տամպերմետրիայում:

ԱՅՆ-ը նշանակալից դեր ունի նաև մոնոմերների, մասնավորապես ԴՆԹ-ի օլիգոնուկլեոտիդների ստացման բնագավառում: Արդյունաբերության մեջ այն կիրառվում է նաև դեղերի և լուսանկարչական ժապավենների արտադրությանում [72]:

1.3. ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՆԱՐՆՋԱԳՈՒՆԻ ԶԻՄՔԻ (ԱՆՅ) ԹՎԱՐԻՄԱՅԻՆ ՅԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒՆ ԹՅՈՒՆԸ

Ակրիդինային նարնջագույնի հիմքը (ԱՆՅ) ծառայում է որպես մոլեկուլային նշանակիր շրջված միցելների ուսումնասիրության համար [73, 74]: Դա պայմանավորված է ԱՆՅ-ի մեծ զգայունությամբ այնպիսի հատկությունների նկատմամբ, ինչպիսիք են միցելային մակերևույթի կոշտությունը, միցելի միջուկի միկրոմածուցիկությունը և միկրոբևեռայնությունը: Մասնավորապես [73] աշխատանքում իրականացվել է ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր շրջված միցելներում ԱՆՅ-ի հատկությունների ուսումնասիրությունն էլեկտրոնային կլանման և \$լուորեսցենտային առաքման սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով: Ակրիդինային նարնջագույնը (ԱՆ), որպես ներկանյութ, լայնորեն կիրառվում է տեխնոլոգիական ամենատարբեր նպատակներով [75, 76]: Ավելին, ԱՆ-ն ունի կենսաբանական նշանակություն՝ շնորհիվ գենետիկ նյութի հետ փոխազդելու ունակության: Այս առումով պետք է նշել, որ ԱՆ-ի փոխազդեցությունը նուկլեինաթթուների հետ հանդիսանում է կարևոր խնդիր՝ բացահայտելու համար ԱՆ-ի այնպիսի կենսաբանական հատկություններ, ինչպիսիք են \$ոտոդինամիկ և մուտագեն հատկությունները [77, 78]:

ԱՆՅ-ն կատիոնային ներկանյութ է, նույնիսկ ջրային լուծույթում այն պրոտոնացվում է pH-ի 10-ից փոքր արժեքների դեպքում: Նրա հիմնային ձևը, որպես պրոտոնի ակցեպտոր, կարող է թափանցել որոշ բջիջների թաղանթների միջով՝ ընդունելով

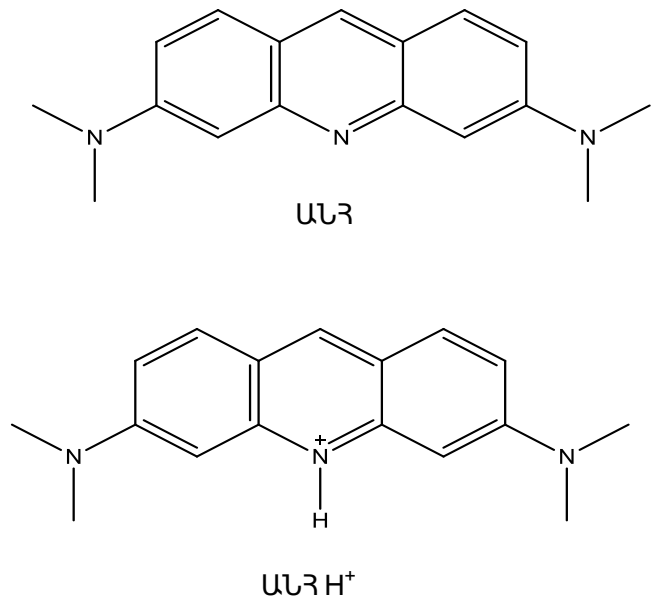
Էլեկտրոն, մինչդեռ նրա կատիոնային ձևը (ԱՆՀԻ⁺) նման հատկություններով օժտված չէ: Այն մնում է բջջի ներսում և կարող է առաջացնել իոնների տեղային կոնցենտրացիայի փոփոխություններ [73]: Ներկանյութի հատկությունները կախված են նրանից, թե որտեղ է այն տեղակայված՝ մակերևույթին, ծավալային միջավայրում, թե բաշխված է այդ երկուսի միջև: Կախված ներկանյութի տեղաբաշխումից՝ նրա վարքը կարող է լինել տարբեր [79, 80]: Միկրոհետերոգեն միջավայրում այսպիսի մոլեկուլային համակարգերի սպեկտրոսկոպիկ և ֆոտոֆիզիկական տվյալները շատ օգտակար են կենդանի բջիջներում այս ներկանյութերի կենսաբաշխումն ավելի լավ հասկանալու համար:

ԱՆ-ի կարևոր հատկություններից է այն, որ վերջինիս էլեկտրոնային կլանման սպեկտրը չի համապատասխանում Լամբերտ-Բերի օրենքին՝ շնորհիվ մոլեկուլային ագրեգատացման, որն ի հայտ է գալիս ագրեգատային միավորների միջև ուժեղ դիպոլ-դիպոլ փոխազդեցությունների արդյունքում: Չարկ է նշել, որ ագրեգատները, մասնավորապես դիմերը, ի տարբերություն մոնոմերի, ցուցաբերում են այլ ֆոտոֆիզիկական և սպեկտրոսկոպիկ հատկություններ: Ընդհանուր առմամբ, ներկանյութի ֆոտոֆիզիկական և սպեկտրոսկոպիկ հատկությունները կախված են ագրեգատացման տեսակից: Ջրային լուծույթներում ԱՆ-ի ինքնասոցման և պրոտոնացման վերաբերյալ կատարվել են բազմաթիվ սպեկտրոսկոպիկ ուսումնասիրություններ [81-83]: Չայտնի է, որ ջրում ԱՆ-ի փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում ($1 \div 5 \times 10^{-5}$ Մ) առկա է իզոբեստիկ կետ 472 նմ ալիքի երկարության տակ, որը վերաբերում է պրոտոնացված մոնոմեր-դիմեր հավասարակշռությանը կոնցենտրացիայի տվյալ տիրույթում [73, 83]: Նշենք, որ ավելի մեծ ագրեգատներն առաջանում են ԱՆ-ի ավելի մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում ($>10^{-4}$):

Ասոցման պրոցեսը ուսումնասիրվել է նաև այնպիսի ոչ էլեկտրոլիտների ջրային լուծույթներում, ինչպիսիք են մեթանոլը, էթանոլը, դիօքսանը, միզանյութը [82]: Մասնավորապես, էթանոլային լուծույթում թթվահիմնային հավասարակշռությունը քննարկվել է ինչպես էթանոլի, այնպես էլ ջրի համար [84]: [84]

աշխատանքում չեզոք ԱՆ-ի սպեկտրալ վարքն ուսումնասիրվել է ջրում և էթանոլում: Չետաքրքիր է նկատել, որ ԱՆ-ի էթանոլային լուծույթին անջուր կալիումի կարբոնատի ավելացումը հանգեցնում է ԱՆ-ի ազատ հիմքի առաջացմանը: Այսպիսով, համաձայն [84] աշխատանքի, կալիումի կարբոնատի ավելացումը հանգեցնում է ԱՆ-ի հիմնային ձևի առաջացմանը՝ շնորհիվ ջրի դուրս մղման:

Նկ.9-ում ներկայացված են ԱՆ-ի և նրա պրոտոնացված ձևի (ԱՆՀ⁺) մոլեկուլային կառուցվածքները:



Նկ.9. ԱՆ-ի հիմնային և պրոտոնացված մոնոմերային ձևերի մոլեկուլային կառուցվածքները

Ջրային լուծույթում ԱՆ-ի կլանման սպեկտրում երևում են կլանման երկու մաքսիմումներ 468 և 490 նմ ալիքի երկարություների տակ, որոնք, համապատասխանաբար, վերագրվում են դիմերային ((ԱՆՀ)₂²⁺) և պրոտոնացված մոնոմերային (ԱՆՀ⁺) ձևերին: ԱՆ-ի պրոտոնացման և ԱՆՀ⁺-ի դիմերման համար առաջարկվում են հետևյալ հավասարակշռությունները՝



$$2^2\ddot{U}\ddot{D} H^+ \Leftrightarrow (2^2\ddot{U}\ddot{D} H)_2^{2+} \quad (4)$$

ԱՆ-ի ընդհանուր կլանումը առանձին ալիքի երկարության անտակ $A(\lambda)$ իրենից ներկայացնում է հիմնային, պրոտոնացված մոնոմերային և դիմերային մասնիկների կլանումների գումարը: Այդ պատճառով կարելի է գրել հետևյալ արտահայտությունները [73, 85]՝

$$A(\lambda_1) = \varepsilon_{2^2\ddot{U}\ddot{D}}(\lambda_1)[2^2\ddot{U}\ddot{D}] + \varepsilon_{2^2\ddot{U}\ddot{D} H^+}(\lambda_1)[2^2\ddot{U}\ddot{D} H^+] + \varepsilon_{(2^2\ddot{U}\ddot{D} H)_2^{2+}}(\lambda_1)[(2^2\ddot{U}\ddot{D} H)_2^{2+}] \quad (5)$$

$$A(\lambda_2) = \varepsilon_{2^2\ddot{U}\ddot{D}}(\lambda_2)[2^2\ddot{U}\ddot{D}] + \varepsilon_{2^2\ddot{U}\ddot{D} H^+}(\lambda_2)[2^2\ddot{U}\ddot{D} H^+] + \varepsilon_{(2^2\ddot{U}\ddot{D} H)_2^{2+}}(\lambda_2)[(2^2\ddot{U}\ddot{D} H)_2^{2+}] \quad (6)$$

$$[2^2\ddot{U}\ddot{D}]_{\text{ԱՅ}^1} = [2^2\ddot{U}\ddot{D}] + [2^2\ddot{U}\ddot{D} H^+] + 2[(2^2\ddot{U}\ddot{D} H)_2^{2+}] \quad (7)$$

որտեղ $\lambda_1=428$ նմ և $\lambda_2=490$ նմ: $\varepsilon_{2^2\ddot{U}\ddot{D}}(\lambda_i)$ -ի արժեքները հաշվարկվել են ԴՄՍՕ-ում ԱՆՅ-ի սպեկտրից ($\varepsilon_{2^2\ddot{U}\ddot{D}}(428)=22009$ և $\varepsilon_{2^2\ddot{U}\ddot{D}}(490)=2121$), $\varepsilon_{2^2\ddot{U}\ddot{D} H^+}(\lambda_i)$ -ի և $\varepsilon_{(2^2\ddot{U}\ddot{D} H)_2^{2+}}(490)$ -ի արժեքները վերցված են գրականությանից [83]՝ $\varepsilon_{2^2\ddot{U}\ddot{D} H^+}(428)=11000 \text{ Մ}^{-1}\text{սմ}^{-1}$, $\varepsilon_{2^2\ddot{U}\ddot{D} H^+}(490)=63800 \text{ Մ}^{-1}\text{սմ}^{-1}$, իսկ $\varepsilon_{(2^2\ddot{U}\ddot{D} H)_2^{2+}}(490)=17000 \text{ Մ}^{-1}\text{սմ}^{-1}$, համարելով, որ նրանք ունեն նույն արժեքը, ինչ ջրում: $\varepsilon_{(2^2\ddot{U}\ddot{D} H)_2^{2+}}(428)$ -ի արժեքը հաշվարկվել է ԱՆՅ-ի սպեկտրից ջրային լուծույթում՝ $\varepsilon_{(2^2\ddot{U}\ddot{D} H)_2^{2+}}(428)=11748 \text{ Մ}^{-1}\text{սմ}^{-1}$:

ԱՆՅ-ի ընդհանուր կոնցենտրացիան որոշելու համար անհրաժեշտ է լուծել (5), (6) և (7) հավասարումներից կազմված համակարգը և, էլեկտրոնային կլանման սպեկտրից իմանալով A_{428} և A_{490} -ը, կարելի է որոշել առանձին բաղադրիչների կոնցենտրացիաները:

Քանի որ ջրային լուծույթում միայն պրոտոնացված մոնոմերային և դիմերային ձևերն են առկա, ուստի (5) և (6) հավասարումներում առաջին գումարելին կարելի է անտեսել և վերջինները ձևափոխել (8) և (9) հավասարումների՝

$$A(\lambda 1) = \varepsilon_{\text{zÜĐ } H^+}(\lambda 1)[\text{zÜĐ } H^+] + \varepsilon_{(\text{zÜĐ } H)_2^+}(\lambda 1)[(\text{zÜĐ } H)_2^{2+}] \quad (8)$$

$$A(\lambda 2) = \varepsilon_{\text{zÜĐ } H^+}(\lambda 2)[\text{zÜĐ } H^+] + \varepsilon_{(\text{zÜĐ } H)_2^+}(\lambda 2)[(\text{zÜĐ } H)_2^{2+}] \quad (9)$$

$$[\text{zÜĐ }]_{\text{ÄY}'} = [\text{zÜĐ } H^+] + 2[(\text{zÜĐ } H)_2^{2+}] \quad (10)$$

Այս հավասարումներում, ի տարբերություն (5) և (6) հավասարումների, $A(\lambda 1)$ և $A(\lambda 2)$ -ը, համապատասխանաբար, 468 և 490 նմերի տակ օպտիկական խտություններն են: $\varepsilon_{\text{zÜĐ } H^+}(\lambda i)$ և $\varepsilon_{(\text{zÜĐ } H)_2^+}(\lambda i)$ -ի արժեքները վերցված են գրականությունից [83]՝ $\varepsilon_{\text{zÜĐ } H^+}(468) = 38000 \text{ Մ}^{-1} \text{ սմ}^{-1}$, $\varepsilon_{\text{zÜĐ } H^+}(490) = 63800 \text{ Մ}^{-1} \text{ սմ}^{-1}$, իսկ $\varepsilon_{(\text{zÜĐ } H)_2^+}(468) = 47000 \text{ Մ}^{-1} \text{ սմ}^{-1}$, $\varepsilon_{(\text{zÜĐ } H)_2^+}(490) = 17000 \text{ Մ}^{-1} \text{ սմ}^{-1}$:

Չարկ է նշել, որ միցելային համակարգում պրոտոնացմանը նախորդում է ևս մեկ փուլ՝ ԱՆՅ-ի անցումը ազատ վիճակից կապվածի՝



որտեղ $\text{zÜĐ }_{\text{3/2}^{\text{q}}}$ և $\text{zÜĐ }_{\text{i}^{\text{3äi}}}$ -ը, համապատասխանաբար, ԱՆՅ-ի մոլեկուլներն են ն-հեպտանում (ազատ վիճակ) և միցելների ներսում (կապված վիճակ):

Այս ափի ոսով, գրական ակնարկի վերլուծությունը ցույց է տալիս բևեռային օրգանական լուծիչ պարունակող ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր շրջված միցելային համակարգի ուսումնասիրության կարևորությունը ինչպես գիտական, այնպես էլ գործնական տեսանկյունից:

Աշխատանքում խնդիր է դրվել մի կողմից ուսումնասիրել բևեռային օրգանական լուծիչի բնույթի և քանակության, մյուս կողմից՝ նանոկաթիլի չափսերի և ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռային ֆազ շրջված միցելային համակարգի ծավալային, տրանսպորտային հատկությունների, միցելային միջուկի միկրոբևեռայնության և միկրոմածուցիկության վրա:

Ստացված արդյունքները կարող են նպաստել հետերոգեն կատալիզի ռեակցիաների և նանոմասնիկների սինթեզի պայմանների օպտիմալացմանը և կառավարմանը:

ԳԼՈՒԽ 2. ՓՈՐՁԱՐԱՐԱԿԱՆ ՄԱՍ

2.1. ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ՆՅՈՒԹԵՐԸ

Կատարված փորձերում օգտագործվել են՝

1. ԱՕՏ – “Sigma-Aldrich” 98% (ԱՄՆ)
2. Ն-հեպտան – “Macrochem” >98% (Յոլանդիա)
3. ԱՅՆ – “Sigma-Aldrich” 99.8% (ԱՄՆ)
4. ԴՄՖ – “Sigma” 99% (ԱՄՆ)
5. ԴՄՍՕ – “LACHEMA N.P.” >99.5% (Բռնո) և “Alfa Aesar” 99.9% (Գերմանիա)-
սպեկտրոսկոպիկ չափումների համար
6. ԴԵՍՕ – սինթեզվել և մաքրվել է համաձայն [86] եղանակի,
մաքրոնթյունը 99.8%-ից ոչ պակաս է
7. ԱՆՅ – “Sigma-Aldrich” >99% (ԱՄՆ)

Օգտագործվել է կրկնակի թորած ջուր՝ 25°C-ում 2 $\mu\text{M}\cdot\text{սմ}^{-1}$ -ից փոքր տեսակարար էլեկտրահաղորդականությամբ: Շրջված միցելային լուծույթները պատրաստվել են Ն-հեպտանում լուծելով հաշվարկված քանակությամբ ԱՕՏ: Բոլոր լուծույթներում ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիան եղել է ավելի բարձր, քան նրա ՄԿԿ-ն, որն օրգանական լուծիչների մեծամասնության դեպքում 0.5-3.0 մՄ է [87-90]: Խտության չափումների ընթացքում առաջին դեպքում ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիան պահպանվել է հաստատուն՝ 0.106 մոլ/կգ, իսկ W -ն փոփոխվել է 3-ից 14՝ աստիճանավորված միկրոպիպետի միջոցով ավելացնելով համապատասխան քանակությամբ բևեռային լուծիչ (ջուր, ջուր+ԴՄՍՕ, ջուր+ԴԵՍՕ), իսկ շերմաստիճանը փոփոխվել է 273.15÷298.15 Կ տիրույթում: Մյուս դեպքում ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիան փոփոխվել է 0.106÷1.912 մոլ/կգ տիրույթում հաստատուն W -ի պայմաններում ($W=10$)՝ 298.15÷313.15 Կ շերմաստիճանային տիրույթում: Նշենք, որ տարբեր հեղինակների աշխատանքներում W -ն փոփոխվում է արժեքների մեծ տիրույթում (2÷30): Ուստի մենք ընտրել և փորձերը իրականացրել ենք W -ի համեմատաբար միջին արժեքի համար՝ $W=10$: Թվացյալ մոլային ծավալի չափումներում, որտեղ փոփոխվել է ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիան, որպես բևեռային Φ ազ

օգտագործվել են ջուրը, ջուր+ԴՄՍՕ, ջուր+ԴԵՍՕ, ջուր+ԴՄՖ և ջուր+ԱՑՆ լուծույթները: Ջուր/ԴՄՍՕ ծավալային հարաբերությունը եղել է 5/1; 3/1; 1/1, իսկ ջուր/ԴԵՍՕ ամենաօպտիմալ հարաբերակցությունը ընտրվել է 5/1-ը, քանի որ ԴԵՍՕ-ի լուծելիությունը միցելային համակարգում սահմանափակ է և ավելի մեծ քանակությունների դեպքում համակարգը դառնում է հետերոգեն և չի համապատասխանում խտության չափումներին: Ջուր/ԴՄՖ ծավալային հարաբերությունը կազմել է 5/1; 1/1; 1/3 և 1/5, իսկ ջուր/ԱՑՆ հարաբերությունը՝ 5/1; 1/1 և 1/3: Կոնցենտրացիայի սահմանափակումները պայմանավորված են միկրոեմուլսիայի քայքայմամբ և լուծույթում պլոտրություն առաջացմամբ:

Էլեկտրահաղորդականության և մածուցիկության չափումներում ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիան փոփոխվել է 0.106-ից 1.912 մոլ/կգ տիրույթում, W -ն պահպանվել է հաստատուն ($W=10$): Էլեկտրահաղորդականությունը չափվել է 293.15÷323.15 Կ, իսկ մածուցիկությունը՝ 298.15÷313.15 Կ ջերմաստիճանային տիրույթներում: Ջուր/ԴՄՍՕ և ջուր/ԴԵՍՕ հարաբերությունները եղել են նույնը, ինչ նախորդ դեպքում:

Էլեկտրոնային կլանման, ξ լուորեսցենտային առաքման սպեկտրների և ξ լուորեսցենտային անիզոտրոպիայի չափումների համար կիրառված լուծույթներում ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիան պահպանվել է հաստատուն՝ 0.106 մոլ/կգ: Բոլոր չափումներում որպես մոլեկուլային նշանակիր կիրառվել է ԱՆՅ-ն: Ջուր/ԴՄՍՕ հարաբերություններն ըստ ծավալի եղել են 1/1; 1/3; 1/5 և 1/7: Յուրաքանչյուր համակարգի համար W -ի առավելագույն արժեքը որոշվել է համակարգի պլոտրություն առաջացմամբ: ԱՆՅ-ն լուծվել է ն-հեպտանում և անհրաժեշտ կոնցենտրացիան ստացվել է նոսրացման միջոցով՝ մոտ 4.23×10^{-5} Մ Էլեկտրոնային կլանման և 1.18×10^{-5} Մ ξ լուորեսցենտային առաքման և անիզոտրոպիայի չափումների համար:

ԱՆՅ-ի ξ լուորեսցենտային անիզոտրոպիան չափվել է նաև ջուր+ԴՄՖ և ջուր+ԱՑՆ բևեռային ξ ազեր պարունակող միցելներում, որտեղ ջուր/ԴՄՖ և ջուր/ԱՑՆ ծավալային հարաբերությունները

եղել են նույնը, ինչ խտության որոշման դեպքում, իսկ ԱՆՅ-ի կոնցենտրացիան եղել է 1.2×10^{-5} Մ:

ԱՆՅ-ի լուծույթները ջրում և ջուր+ԴՄՍՕ լուծույթներում պատրաստվել են լուծելով ԱՆՅ-ն նրանցից յուրաքանչյուրում և նոսրացնելով լուծույթը՝ մինչև անհրաժեշտ կոնցենտրացիայի ստացումը՝ 4.31×10^{-5} Մ Էլեկտրոնային կլանման և 1.1×10^{-5} Մ ֆլուորեսցենտային չափումների համար: Այնուհետև ԱՆՅ-ի նույն կոնցենտրացիայով լուծույթները ջրում և ԴՄՍՕ-ում միկրոպիպետի օգնությամբ խառնվել են իրար՝ ստանալով խառը լուծիչի կոնցենտրացիոն ողջ տիրույթը՝ ԴՄՍՕ-ի մոլային բաժինը փոփոխելով 0-ից մինչև 1:

2.2. ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ՄԵԹՈԴՆԵՐԸ ԵՎ ՓՈՐՁԱՐԱՐԱԿԱՆ ՏԵԽՆԻԿԱՆ

2.2.1. Խառչ ափսոսանքի ուժ

Ն-հեպտանի և միցելային լուծույթների խտությունները չափվել են 1.0×10^{-2} կգ/մ³ վերարտադրողականությամբ և 5.0×10^{-2} կգ/մ³ ճշտությամբ Anton Paar DMA 4500 (Ավստրիա) տատանողառեզոնանսային խառչ ափսոսանքի օգնությամբ: Սարքի միջոցով հնարավոր է չափել համակարգի խտությունը մածուցիկության (<700 մՊաՎ) և ջերմաստիճանային (0 - +90 0C) լայն տիրույթներում: Մեթոդը հիմնված է մեխանիկական ռեզոնատորի սեփական առածգական տատանումների ռեզոնանսային հաճախության չափման վրա: Դա Ս-աձև տատանվող խողովակ է, որի տատանման հաճախությունը որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m + \rho \cdot V}} \tag{12}$$

որտեղ m -ը խողովակի զանգվածն է, V -ն՝ խողովակի մեջ լցված հեղուկի ծավալը, ρ -ն՝ խողովակի մեջ լցված հեղուկի խտությունը, k -ն առածգականության հաստատունն է՝ կախված ռեզոնատորի

նյութից և երկրաչափական չափսերից, m -ը և V -ն հաստատուն են սովյալ խտաչափի համար, ուստի՝

$$\rho \cdot V = \frac{k}{4\pi^2 f^2} - m \quad (13)$$

$$\rho = \frac{k}{V \cdot 4\pi^2 f^2} - \frac{m}{V} = \frac{k}{V \cdot 4\pi^2} \cdot \tau^2 - \frac{m}{V} \quad (14)$$

և նշանակումներից հետո $\left(A = -\frac{m}{V}, B = \frac{k}{V \cdot 4\pi^2} \right)$ կստացվի պարզառնչություն և հեղուկի խտության և ռեզոնատորի տատանման պարբերության միջև՝

$$\rho = A + B \cdot \tau^2 \quad (15)$$

Յուրաքանչյուր չափման ժամանակ ջերմաստիճանը պահպանվել է հաստատուն ± 0.01 Կ ճշտությամբ: Ամեն չափումից առաջ և հետո խտաչափը աստիճանավորվել է դեֆինացված կրկնակի թորած ջրով և չոր օդով: Մի դեպքում չափումներն իրականացվել են $273.15 \div 298.15$ Կ ջերմաստիճանային տիրույթում, մյուս դեպքում՝ $298.15 \div 313.15$ Կ ջերմաստիճաններում 5 Կ ջերմաստիճանային թռիչքով:

2.2.2. Մածուցիկաչափություն

Միջելային համակարգերի հարաբերական մածուցիկության չափումների համար կիրառվել է Ուբելոդեի մագնոթային մածուցիկաչափը: Հարաբերական մածուցիկության արժեքները որոշվել են հոսման ժամանակների հարաբերությամբ՝ որպես համեմատական հեղուկ օգտագործելով ն-հեպտանը: Բոլոր չափումներն իրականացվել են $298.15 \div 313.15$ Կ ջերմաստիճանային տիրույթում:

2.2.3. Էլեկտրահաղորդականություն

Ծրջված միջելային համակարգերի էլեկտրահաղորդականությունը չափվել է որպես ջերմաստիճանից կախված ֆունկցիա՝ օգտագործելով Jenway 4330 (Անգլիա)

սարքավորումը $\pm 0.5\%$ ճշտությամբ: Էլեկտրահաղորդականության կախվածությունը ջերմաստիճանից ուսումնասիրվել է $293.15 \div 323.15$ Կ ջերմաստիճանային տիրույթում և հաստատուն $W=10$ -ի պայմաններում՝ կիրառելով ± 0.5 Կ ճշտությամբ ջրային բաղնիքով թերմոստատ: Չափումները կատարվել են Էլեկտրամագնիսական խառնիչի առկայությամբ՝ նվազեցնելով համար Էլեկտրահաղորդականության բջջում ջերմաստիճանային գրադիենտը:

2.2.4 Էլեկտրոնային կլանման սպեկտրոսկոպիա

Էլեկտրոնային կլանման սպեկտրները գրանցվել են Specord 50 Analytic Jena (Գերմանիա) սպեկտրոֆոտոմետրի օգնությամբ՝ օգտագործելով ճառագայթի 1 սմ օպտիկական ճանապարհով կվարցեկյովետ: Քանի որ միցելային համակարգում առկա բաղադրիչներից և ոչ մեկը չի պարունակում քրոմոֆոր խումբ, որը կապահովեր կլանման շերտ Էլեկտրամագնիսական ճառագայթների մոտիկ ՈւՄ և տեսանելի մարգերում, ուստի կիրառվել է արտաքին նշանակիր ԱՆՅ-ն: Չափումները կատարվել են սենյակային ջերմաստիճանում (25°C): Սպեկտրները գրանցվել են սարքին կից Aspect Plus համակարգչային ծրագրի օգնությամբ:

2.2.5. Ֆլուորեսցենտային առաքման սպեկտրոսկոպիա

Շրջված միցելային համակարգերը ուսումնասիրվել են ֆլուորեսցենտային առաքման սպեկտրոսկոպիայի եղանակով Varian Cary Eclipse (Ավստրալիա) ֆլուորեսցենտային սպեկտրոֆոտոմետրի օգնությամբ՝ որպես ֆլուորոֆոր կիրառելով արտաքին նշանակիր ԱՆՅ-ն: Գրգռման ալիքի երկարությունը ն-հեպտանում եղել է 417 նմ-ը, իսկ մնացած բոլոր լուծույթներում՝ 425 նմ: Ֆլուորեսցենտային առաքման սպեկտրները հոմոգեն լուծույթներում (ոչ միցելային լուծույթներ) գրանցվել են 430÷800 նմ ալիքային տիրույթում, միցելային լուծույթներում՝ 470÷700 նմ ալիքային տիրույթում՝ կիրառելով 1 սմ ճառագայթի

օպտիկական ճանապարհով կվարցե կյուվետ: Չափումները կատարվել են սենյակային (25°C) ջերմաստիճանում: Ֆլուորեսցենտային առաքման սպեկտրներում գրգռման և առաքման ալիքների ճեղքերը եղել են 5-ական նմ:

Ֆլուորեսցենտային բևեռացման (անիզոտրոպիայի) չափումներում օգտագործվել է նույն սպեկտրոֆոտոմետրը Cary Eclipse (Ավստրալիա) մեխանիկական բևեռացուցիչի կիրառությամբ ինչպես գրգռման, այնպես էլ առաքման անալիզատորների համար: Այս չափումներում գրգռման և առաքման ալիքների ճեղքերը, համապատասխանաբար, կազմել են 5 և 10 նմ:

Կորերի մշակման, ինչպես նաև ածանցյալ մեծությունների (պերկոլյացիայի ակտիվացման էներգիա, անսահման նոսր լուծույթում պարցիալ մոլային ծավալ և այլն) արժեքների ստացման համար կիրառվել է OriginPro 8.5 համակարգչային ծրագիրը, հաշվարկները կատարվել են MS Excell ծրագրի միջոցով:

2.3. ԹՎԱՏՅԱԼ ՄՈԼ ԱՅԻՆ ԿՆՎԱԼԻ ԶԱՇՎԱՐԿՈՒ

Լուծույթների թերմոդինամիկայի հետ առնչվելիս կարևոր հասկացություններ են հավելյալ մոլային ծավալը և թվացյալ մոլային ծավալը: Հավելյալ մոլային ծավալը կիրառվում է այն դեպքում, երբ համակարգը կազմող բոլոր բաղադրիչները հեղուկներ են: Սակայն եթե համակարգի բաղադրիչներից գոնե մեկը պինդ նյութ է, ապա կիրառվում է թվացյալ մոլային ծավալը: Դա լուծույթում տեղի ունեցող փոխազդեցությունների հաշվին լուծված նյութի ձեռք բերած ծավալն է:

Հայտնի է, որ բազմակոմպոնենտ համակարգում *i*-րդ բաղադրիչի թվացյալ մոլային ծավալը որոշվում է հետևյալ առնչությամբ՝

$$\phi V_i = \frac{V - V'}{n_i} \tag{16}$$

որտեղ V -ն լուծույթի ծավալն է, V' -ը լուծույթի ծավալն է մինչև i -րդ կոմպոնենտի ավելացումը, n_i -ն՝ i -րդ բաղադրիչի քանակությունն է մոլերով [91]:

Որպես պարզագույն համակարգ քննարկենք երկկոմպոնենտ համակարգը: Եթե համակարգի առաջին և երկրորդ բաղադրիչներին վերագրենք, համապատասխանաբար, 1 և 2 ինդեքսները, ապա բաղադրիչների թվացյալ մոլային ծավալները կորոշվեն այսպես [57]՝

$$\phi V_1 = \frac{V - n_2 V_{m,2}}{n_1} \quad (17)$$

$$\phi V_2 = \frac{V - n_1 V_{m,1}}{n_2} \quad (18)$$

ϕV_1 -ը և ϕV_2 -ը համապատասխան բաղադրիչների թվացյալ մոլային ծավալներն են, V -ն ամբողջ լուծույթի ծավալն է, n_1 -ը և n_2 -ը՝ նյութերի քանակները, $V_{m,1}$ -ը և $V_{m,2}$ -ը՝ մոլային ծավալները:

Երկկոմպոնենտ համակարգում լուծված նյութի թվացյալ մոլային ծավալը կարելի է հեշտությամբ հաշվել փորձով որոշված խտության միջոցով ըստ հետևյալ հավասարման՝

$$\phi V_2 = \frac{M_2}{\rho} + \frac{\rho_1 - \rho}{\rho \cdot \rho_1 \cdot m_2} \quad (19)$$

որտեղ M_2 -ը և m_2 -ը լուծված նյութի մոլային զանգվածը (կգ/մոլ) և մոլալ կոնցենտրացիան են (մոլ/կգ), ρ -ն և ρ_1 -ը, համապատասխանաբար, լուծույթի և լուծիչի խտությունները (կգ/դմ³):

Օգտվելով (16) հավասարումից՝ կարող ենք կատարել երկկոմպոնենտ համակարգում թվացյալ մոլային ծավալի որոշման հավասարման դուրս բերումը՝

$$\phi V_3 = \frac{V - V_1}{n_3} = \frac{\frac{n_0 M_0 + n_2 M_2 + n_3 M_3}{\rho} - \frac{n_0 M_0 + n_2 M_2}{\rho_1}}{n_3} =$$

$$= \frac{n_0 M_0 (\rho_1 - \rho) + n_2 M_2 (\rho_1 - \rho) + n_3 M_3 \rho_1}{\rho \cdot \rho_1 \cdot n_3} = \frac{M_3}{\rho} + \frac{\rho_1 - \rho}{\rho \cdot \rho_1} \left(\frac{n_0 M_0}{a \cdot n_2} + \frac{n_2 M_2}{a \cdot n_2} \right) =$$

$$= \frac{M_3}{\rho} + \frac{\rho_1 - \rho}{\rho \cdot \rho_1} \left(\frac{1}{a \cdot m_2} + \frac{M_2}{a} \right) = \frac{M_3}{\rho} + \frac{\rho_1 - \rho}{\rho \cdot \rho_1} \left(\frac{M_2 m_2 + 1}{a \cdot m_2} \right)$$

որտեղ $a = n_3/n_2$, 0 ինդեքսը վերաբերում է լուծիչին, իսկ 2-ը և 3-ը, համապատասխանաբար, 2-րդ և 3-րդ բաղադրիչներին: Մասնավորապես, միջելային համակարգում 3-ը բևեռային ֆազն է, իսկ 2-ը՝ ՄԱՆ-ը, և, հաշվի առնելով, որ մոլերի հարաբերությունը կարելի է փոխարինել մոլալ կոնցենտրացիաների հարաբերությամբ, կարող ենք գրել՝ $a = n_3/n_2 = m_{p.u.} / m_{UOS} = [\text{բևեռային ֆազ}]/[\text{ԱՕՏ}] = W$:

Այսպիսով, բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալը (ϕV_3 , դմ³/մոլ) հաշվարկվում է համաձայն հետևյալ հավասարման [92, 93]՝

$$\phi V_3 = \frac{M_3}{\rho} + \frac{\rho_1 - \rho}{\rho \cdot \rho_1} \left(\frac{M_2 \cdot m_2 + 1}{W \cdot m_2} \right) \quad (20)$$

որտեղ M_3 -ը բևեռային ֆազի միջին մոլային զանգվածն է, M_2 -ը ՄԱՆ-ի մոլային զանգվածն է, m_2 -ը ՄԱՆ-ի մոլալ կոնցենտրացիան է, իսկ ρ_1 -ը և ρ -ն, համապատասխանաբար, ն-հեպտան/ԱՕՏ և ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռային ֆազ համակարգերի խտություններն են:

Քանի որ մենք գործ ունենք խառը լուծիչի հետ, ուստի բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի հաշվարկի համար հարմար է օգտագործել հեղուկ խառնուրդի միջին մոլային զանգվածի հասկացությունը: Խառը լուծիչի միջին մոլային զանգվածները հաշվարկվել են կիրառվող բոլոր լուծույթների համար և, կախված ծավալային հարաբերություններից, ստորև ներկայացված են աղյուսակի տեսքով՝

Աղյուսակ 1

Բևեռային ֆազի միջին մոլային զանգվածները՝ կախված բաղադրիչների ծավալային հարաբերություններից (v/v)

Բևեռային ֆազի միջին մոլային զանգված, կգ/մոլ			
5ջ ուր +17ՄՍՕ	3ջ ուր +17ՄՍՕ	1ջ ուր +17ՄՍՕ	5ջ ուր +17ԷՍՕ

Բևեռային ֆազի միջին մոլային զանգված, կգ/մոլ			
0.02089	0.02267	0.03011	0.02091
5ջ ուր +1ԴՄՖ	1ջ ուր +1ԴՄՖ	1ջ ուր +3ԴՄՖ	1ջ ուր +5ԴՄՖ
0.02046	0.02842	0.04067	0.04764
5ջ ուր +1ԱՅՆ	1ջ ուր +1ԱՅՆ	1ջ ուր +3ԱՅՆ	
0.01949	0.02390	0.02970	

Եթե համակարգի երկու բաղադրիչներն էլ հեղուկներ են, ապա կարելի է կապ ստեղծել թվացյալ և հավելյալ մոլային ծավալների միջև՝

$$\phi V_1 = \frac{V - (n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2}) + n_1 V_{m,1}}{n_1} = V_{m,1} + \frac{V_m - (x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2})}{x_1} = V_{m,1} + \frac{V^E}{x_1} \quad (21)$$

և, նմանապես, երկրորդի համար՝

$$\phi V_2 = V_{m,2} + \frac{V^E}{x_2} \quad (22)$$

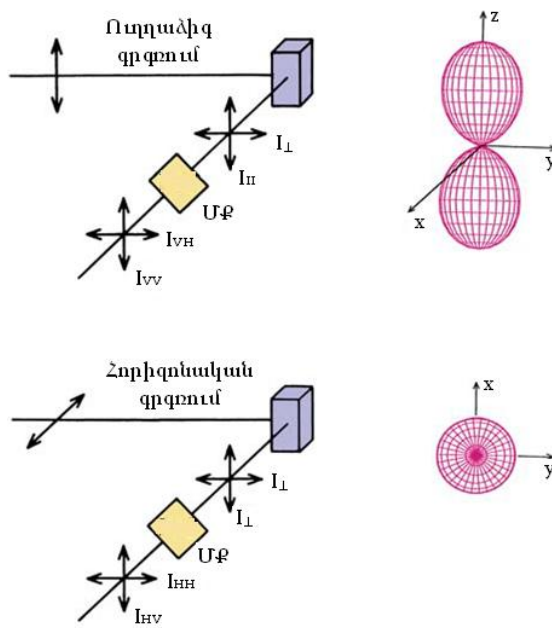
V^E -ն x_1 և x_2 մոլային բաժիններով բաղադրիչներ պարունակող լուծույթի հավելյալ մոլային ծավալն է:

2.4. ՖԼՈՒՈՐԵՍԵՆՏԱՅԻՆ ԱՆԻՉՈՏՐՈՊԻԱՅԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ֆլուորեսցենտային անիզոտրոպիայի որոշման համար, սովորաբար, կիրառվում են երկու մեթոդներ՝ Լ-ֆորմատի և Դ-ֆորմատի: Առաջինում կիրառվում է մեկ առաքման ուղի, իսկ երկրորդում զուգահեռ և ուղղահիգ բաղադրիչները միաժամանակ հետազոտվում են առանձին ուղիներով: Քանի որ մեր ֆլուորեսցենտային սպեկտրոֆոտոմետրն աշխատում է մեկ առաքման ուղիով, ուստի պարզ է դառնում, որ այստեղ սարքի աշխատանքի հիմքում ընկած է Լ-ֆորմատի մեթոդը, որն էլ համառոտ կքննարկենք:

Նկ.10-ում պատկերված է նմուշի գրգռումը բևեռացած լույսով: Նախ քննարկենք այն դեպքը, երբ նմուշը գրգռվել է ուղղահիգ բևեռացած լույսով և առաքումը գրանցվել է մոնոքրոմատորի միջոցով:

Մոնոքրոմատորը, սովորաբար, ունի ուղղաձիգ և հորիզոնական բևեռացած լույսի թափանցելիության տարբեր էֆեկտիվություններ: Յետևաբար, առաքման բևեռացուցիչի պտույտը կհանգեցնի չափված ինտենսիվության փոփոխությանը, եթե նույնիսկ նմուշը առաքում է ոչ բևեռացած լույս: Չափված ինտենսիվությունները սպասվելիք գուգահեռ և ուղղաձիգ ինտենսիվությունները չեն, սակայն նրանք համեմատական են յուրաքանչյուր բևեռացած բաղադրիչի նկատմամբ մոնոքրոմատորի ունեցած թափանցելիության էֆեկտիվությանը: Ավելի ճշգրիտ տվյալներ կստացվեն, եթե նշված ինտենսիվությունները չափվեն առանց դետեկտորային համակարգի կողմից փոփոխությունների ենթարկվելու:



Նկ.10. Ֆլ ու որեսցենտային անիզոտրոպիայի L-ֆորմատով չափման սխեմատիկ դիագրամը: ՄՔ-մոնոքրոմատոր: Աջ կողմում գրգռված վիճակի բաշխվածություններն են

Գրգռման և առաքման բևեռացուցիչների կողմնորոշումները նկարագրելու համար մենք օգտագործում ենք երկու ինդեքս: Օրինակ՝ I_{HV} -ն վերաբերում է հորիզոնական բևեռացած գրգռմանը և ուղղաձիգ բևեռացած առաքմանը: Այս նշանակումը բավականին հեշտ է կիրառման տեսանկյունից, քանի որ ինդեքսների

հաջորդականությունը ցույց է տալիս երկու բևեռացուցիչների միջով լույսի անցման հաջորդականությունը: Ենթադրենք՝ S_V -ը և S_H -ը առաքման ուղու զգայունություններն են, համապատասխանաբար, ուղղաձիգ և հորիզոնական բևեռացած բաղադրիչների նկատմամբ: Ուղղաձիգ բևեռացած գրգռման դեպքում դիտվող բևեռացած ինտենսիվությունները կլինեն՝

$$I_{VV} = kS_V I_H \quad (23)$$

$$I_{VH} = kS_H I_{\perp} \quad (24)$$

որտեղ k -ն համեմատականության գործակիցն է, որը հաշվի է առնում ֆլուորոֆորի քվանտային ելքը և բևեռայնությունից կախված զգայունության այլ գործիքային գործոնները: (23) հավասարումը հարաբերելով (24)-ին՝ կստանանք.

$$\frac{I_{VV}}{I_{VH}} = \frac{S_V}{S_H} \frac{I_H}{I_{\perp}} = G \frac{I_H}{I_{\perp}} \quad (25)$$

Ինտենսիվությունների չափված հարաբերությունը տարբերվում է իրական արժեքից G ֆակտորի չափով: Ինտենսիվությունների իրական հարաբերությունը (I_H/I_{\perp}) չափելու համար մենք պետք է որոշենք G ֆակտորը, որը ուղղաձիգ և հորիզոնական բևեռացած լույսի նկատմամբ դետեկտորային համակարգի զգայունությունների հարաբերությունն է՝

$$G = \frac{S_V}{S_H} \quad (26)$$

Չարկ է նշել, որ G ֆակտորը կախված է առաքման ալիքի երկարությունից: G ֆակտորը հեշտությամբ կարելի է որոշել՝ օգտագործելով հորիզոնական բևեռացած գրգռում: Երբ գրգռումը տեղի է ունենում հորիզոնական բևեռացած լույսով, գրգռված վիճակի բաշխվածությունը պտտվում և ընդունում է հետազոտվող առանցքի ուղղությունը: Երբ սատեղի է ունենում, և հորիզոնական, և ուղղաձիգ բևեռացած բաղադրիչները դառնում են իրար հավասար և համեմատական I_{\perp} -ին (Նկ.10): Այս բաղադրիչներն իրար հավասար են, քանի որ էլեկտրական դաշտը հավասարապես բաշխված է հետազոտվող առանցքի ուղղությամբ: Բևեռացուցիչի երկու կողմնորոշումներն

Եւ ուղղահայաց են գրգռման բևեռայնությանը: Չափված I_{HV} -ի և I_{HH} -ի արժեքների ցանկացած տարբերություն պայմանավորված է դետեկտորային համակարգով: Այսպիսով [94, 95]՝

$$\frac{I_{HV}}{I_{HH}} = \frac{S_V}{S_H} \frac{I_{\perp}}{I_{\perp}} = \frac{S_V}{S_H} = G \quad (27)$$

Չաճախ, երբ գրգռման բևեռացուցիչը պտտվում է, գրգռման ինտենսիվությունը կարող է փոխվել: Այս փոփոխությունը հաստատուն գործակից է (27) հավասարման համարիչում և հայտարարում, ուստի այն կրճատվում է: Եթե հայտնի է G ֆակտորը, ուրեմն կարելի է որոշել I_{\parallel}/I_{\perp} հարաբերությունը (28) հավասարման միջոցով՝

$$\frac{I_{VV}}{I_{VH}} \frac{1}{G} = \frac{I_{VV} I_{HH}}{I_{VH} I_{HV}} = I_{\parallel} / I_{\perp} \quad (28)$$

Անիզոտրոպիան կտրվի հետևյալ հավասարմամբ՝

$$r = \frac{I_{\parallel} / I_{\perp} - 1}{I_{\parallel} / I_{\perp} + 2} \quad (29)$$

որը, ավելի հաճախ, կիրառվում է այլ տեսքով՝

$$r = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} + 2GI_{VH}} \quad (30)$$

որտեղ I_{VV} –ն վերաբերում է այն ինտենսիվությանը, երբ գրգռման և առաքման բևեռացուցիչները ուղղաձիգ են կողմնորոշված: I_{VH} –ն ուղղաձիգ դիրքով գրգռման և հորիզոնական դիրքով առաքման բևեռացուցիչների դեպքում ստացված ինտենսիվությունն է: Իսկ G ֆակտորը որոշվում է վերը նշված (27) բանաձևով՝ $G = I_{HV} / I_{HH}$, որտեղ I_{HV} և I_{HH} –ն վերը նշված պարամետրերն են այն դեպքում, երբ գրգռման բևեռացուցիչն ունի հորիզոնական դիրք [95]:

ԳԼՈՒԽ 3. ԱՐԴՅՈՒՆ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ՔՆՆԱՐԿՈՒ ՄԸ

Տարբեր ֆիզիկաքիմիական մեթոդներով ուսումնասիրվել է ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռային ֆազ շրջված միցելային համակարգը: Որպես բևեռային ֆազ, բացի ջրից, օգտագործվել են նաև տարբեր օրգանական բևեռային լուծիչների ջրային լուծույթներ՝ ջուր+ԴՄՍՕ, ջուր+ԴԵՍՕ, ջուր+ԴՄՖ և ջուր+ԱՑՆ: Համակարգի հատկություններն ուսումնասիրվել են ինչպես բևեռային ֆազի և ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիաների հաստատուն հարաբերության պայմաններում՝ անիոնային ՄԱՆ ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայից կախված, այնպես էլ ՄԱՆ-ի հաստատուն կոնցենտրացիայի պայմաններում՝ բևեռային ֆազի քանակությունից կախված: Կատարված աշխատանքների հիման վրա տպագրվել են մի շարք հոդվածներ [96-102] և թեզիսներ [103-109]: Նախ քննարկենք ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ (ԴԵՍՕ, ԴՄՖ, ԱՑՆ) շրջված միցելային համակարգի հատկությունները՝ կախված ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայից: Այս ուսումնասիրությունները կատարվել են խտաչափության, մածոն ցիկլաչափության մեթոդներով և էլեկտրահաղորդականության որոշման միջոցով:

3.1. Ն-ՀԵՊՏԱՆ/ԱՕՏ/ԲԵՎԵՐԱՅԻՆ ՖԱԶ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՕՏ-Ի ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԻՑ ԿԱԽՎԱԾ

Շրջված միցելային համակարգերի ուսումնասիրությունը իրականացվել է ինչպես դասական ֆիզիկաքիմիական եղանակներով, այնպես էլ միկրոսկոպիկ մեթոդներով, մասնավորապես էլեկտրոնային կլանման, ֆլուորեսցենտային առաքման սպեկտրոսկոպիաների և ֆլուորեսցենտային անիզոտրոպիայի որոշման կիրառությամբ: Ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռային ֆազ համակարգը, կախված ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայից և բևեռային ֆազի բաղադրությունից (ջուր+ԴՄՍՕ, ջուր+ԴԵՍՕ, ջուր+ԴՄՖ, ջուր+ԱՑՆ), ՄԱՆ-ի հաստատուն հիդրատացման աստիճանի պայմաններում,

ուսումնասիրվել է մի շարք եղանակներով (խտաչ ափուլթյուն, մածուցիկաչ ափուլթյուն, էլեկտրահաղորդականություն), որոնք ստորև քննարկված են առանձին-առանձին:

Երբ ջրի փոխարեն օգտագործվում է ջուր+օրգանական բևեռային լուծիչ խառը լուծիչը, հարց է առաջանում, թե որտե՞ղ է տեղակայվում օրգանական համալուծիչը: [110]-ից ստացված արդյունքները, որտեղ որպես բևեռային ֆազ օգտագործվել են ջուր+մեթանոլ և ջուր+էթանոլ խառը լուծիչները, վկայում են այն մասին, որ որքան մեծ է օրգանական համալուծիչի բևեռայնությունը, այնքան շատ սպիրտ է գտնվում միցելային միջուկում: Հաշվի առնելով, որ համալուծիչի տեղակայումը կախված է նրա բևեռայնությունից, և այն, որ ԴՄՍՕ-ն, ԴԵՍՕ-ն, ԴՄՖ-ն և ԱՑՆ-ն ավելի բևեռային են, քան վերը նշված սպիրտները՝ համաձայն դիէլեկտրիկ հաստատունների (ε) արժեքների՝ ԴՄՍՕ – 46.6, ԴԵՍՕ – 44.1 [111], ԴՄՖ – 36.7 և ԱՑՆ – 37.5 [112], որոնք ավելի մեծ են, քան մեթանոլինը և էթանոլինը՝ համապատասխանաբար 32.6 և 24.5՝ 20 °C ջերմաստիճանում, կարելի է վստահորեն պնդել, որ ԴՄՍՕ-ները, ԴՄՖ-ն և ԱՑՆ-ն գտնվում են միցելային միջուկում: Ավելին, նշված բևեռային լուծիչներն ունեն աննշան լուծելիություն ն-հեպտանում, որն իր հերթին է հաստատում վերը նշված պնդումը: Մյուս կողմից [113] աշխատանքում ԼԴՑ եղանակով ցույց է տրվել, որ ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ միկրոեմուլսիայում առաջանում են իրական միցելներ:

3.1.1. Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ (ԴԵՍՕ) շրջված միցելային համակարգի ծավալային և ռեոլոգիական հարկությունները

ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ($[ԱՕՏ]=0.106\div 1.912$ մոլ/կգ) բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի և ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ համակարգի մածուցիկության վրա (ջուր/ԴՄՍՕ ծավալային հարաբերությունը եղել է 5/1 և 1/1) ուսումնասիրվել է խտաչ ափուլթյան և մածուցիկաչ ափուլթյան մեթոդներով 298.15÷313.15 Կ ջերմաստիճանային տիրույթում:

Աղյուսակ 2-ում բերված են ն-հեպտանի և ն-հեպտան/ԱՕՏ համակարգի խտության արժեքները:

Աղյուսակ 2

Ն-հեպտանի և ն-հեպտան/ԱՕՏ համակարգի խտության արժեքները

$m_{\text{ԱՕՏ}},$ մոլ / կգ	T, Կ			
	298.15	303.15	308.15	313.15
$\rho \times 10^{-3}, \text{ կգ/մ}^3$				
Ն-հեպտան				
-	0.68845	0.68417	0.67988	0.67555
Ն-հեպտան/ԱՕՏ				
0.106	0.70066	0.69636	0.69204	0.68769
0.227	0.71376	0.70945	0.70512	0.70076
0.530	0.74314	0.73883	0.73447	0.73021
0.956	0.77884	0.77446	0.77007	0.76580
1.275	0.80064	0.79629	0.79191	0.78751
1.593	0.82142	0.81707	0.81270	0.80831
1.912	0.83882	0.83443	0.83006	0.82568

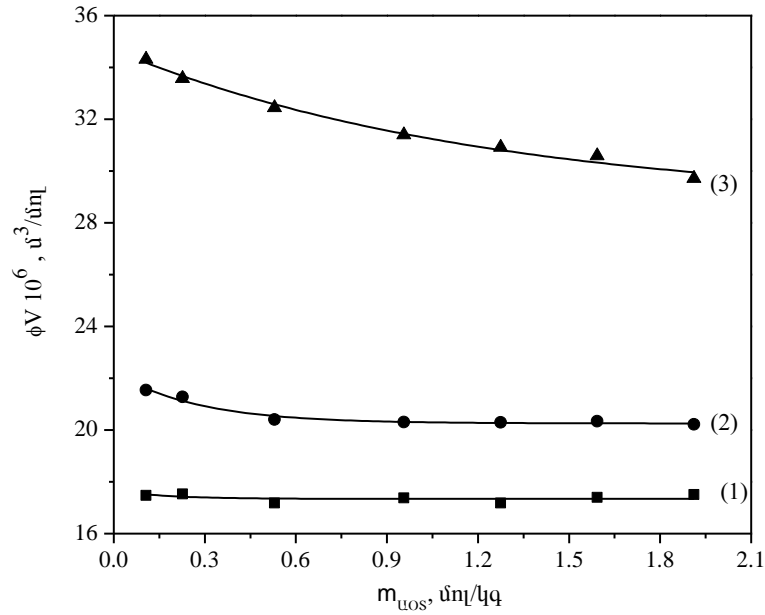
Աղյուսակ 3-ում բերված են ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր և ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ համակարգերի խտության և բևեռային Φ ազդի թվացյալ մոլային ծավալի արժեքները: Ինչպես արդեն նշվել է, բևեռային Φ ազդի թվացյալ մոլային ծավալը ($\phi V_3, \text{ մ}^3/\text{մոլ}$) հաշվարկվում է համաձայն (20) հավասարման:

Աղյուսակ 3

ԱՕՏ-ի միցելային համակարգերի խոռոչան և բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի արժեքները

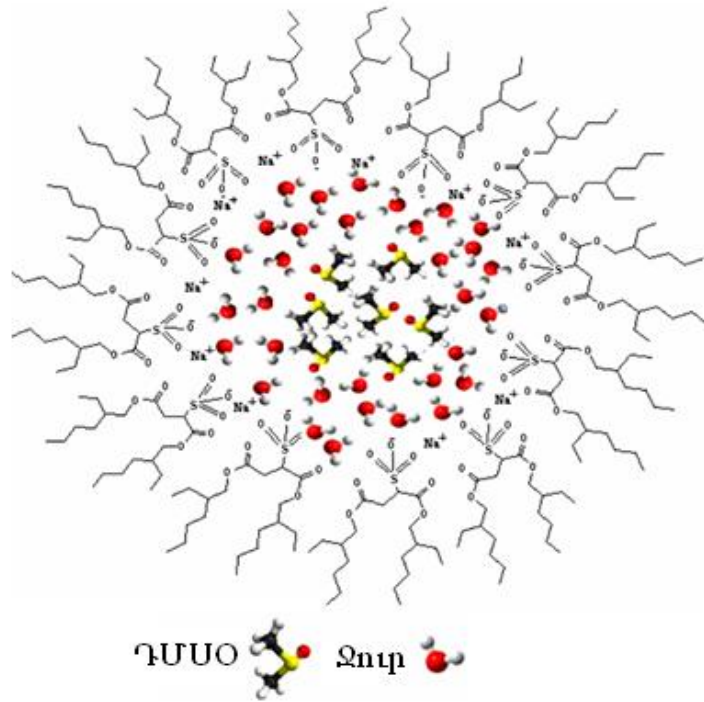
$m_{\text{ԱՕՏ}},$ մոլ /կգ	T, Կ							
	298.15	303.15	308.15	313.15	298.15	303.15	308.15	313.15
	$\rho \times 10^{-3}$ (ն-հետպտան/ԱՕՏ/բևեռային ֆազ), կգ/մ ³				$\phi V \times 10^6$ (բևեռային ֆազ), մ ³ /մոլ			
	Ջ ու ը							
0.106	0.70469	0.70039	0.69607	0.69170	17.48	17.54	17.59	17.69
0.227	0.72163	0.71732	0.71298	0.70870	17.53	17.59	17.66	17.64
0.530	0.75896	0.75464	0.75031	0.74593	17.18	17.24	17.28	17.40
0.956	0.80022	0.79606	0.79175	0.78742	17.38	17.39	17.43	17.51
1.275	0.82552	0.82131	0.81705	0.81274	17.18	17.21	17.25	17.30
1.593	0.84645	0.84227	0.83802	0.83374	17.40	17.44	17.49	17.54
1.912	0.86373	0.85954	0.85532	0.85107	17.51	17.55	17.60	17.65
	5 ջ ու ը ը /1 Դ Մ Ս Օ (v/v)							
0.106	0.70471	0.70043	0.69610	0.69175	21.20	21.24	21.34	21.42
0.227	0.72190	0.71762	0.71328	0.70891	20.94	20.99	21.08	21.17
0.530	0.76028	0.75600	0.75166	0.74728	20.09	20.15	20.21	20.34
0.956	0.80282	0.79865	0.79442	0.79014	20.00	20.03	20.06	20.14
1.275	0.82735	0.82306	0.81874	0.81439	20.00	20.07	20.14	20.20
1.593	0.84914	0.84486	0.84057	0.83624	20.06	20.12	20.19	20.26
1.912	0.86779	0.86354	0.85927	0.85497	19.94	20.00	20.07	20.14
	1 ջ ու ը ը /1 Դ Մ Ս Օ (v/v)							
0.106	0.70486	0.70064	0.69630	0.69194	33.09	33.08	33.27	33.45
0.227	0.72238	0.71805	0.71369	0.70931	32.38	32.55	32.72	32.89
0.530	0.76047	0.75622	0.75184	0.74742	31.31	31.42	31.57	31.78
0.956	0.80421	0.79989	0.79550	0.79108	30.33	30.45	30.58	30.75
1.275	0.82967	0.82534	0.82095	0.81654	29.88	30.01	30.14	30.27
1.593	0.85235	0.84804	0.84366	0.83925	29.58	29.69	29.83	29.96
1.912	0.87457	0.87024	0.86589	0.86151	28.73	28.84	28.96	29.08

Բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի կախվածությունը ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայից 298.15 Կ ջերմաստիճանում ներկայացված է նկ.11-ում: Ինչպես երևում է նկ.11-ի 1-ից 3 կորերի համեմատությամբ, ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ տեղի է ունենում բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի աճ:



Նկ.11. Բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի կախվածությունը ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայից (1) ջուր, (2) 5ջուր/1ԴՄՍՕ (v/v), (3) 1ջուր/1ԴՄՍՕ (v/v), $T=298.15$ Կ ջերմաստիճանում և $W=10$

Այս տվյալները համապատասխանում են [113]-ում ստացված տվյալների հետ, որտեղ ԼԴՑ-ի մեթոդով և կատալիտիկ ուսումնասիրություններով ցույց է տրվել, որ ԴՄՍՕ-ի առկայությամբ և նրա կոնցենտրացիայի հետագամեծացմամբ տեղի է ունենում միցելի չափսերի աճ: Ստացված արդյունքը կարելի է բացատրել երկու հիմնական ներդրումներով: Առաջին հերթին՝ ԴՄՍՕ-ի ներմուծմամբ տեղի է ունենում բևեռային ֆազի բևեռայնության փոքրացում, ինչի մասին վկայում են ջրի և ԴՄՍՕ-ի դիէլեկտրիկ թափանցելիության արժեքները [111]: Մյուս կողմից ԴՄՍՕ-ի և ջրի միջև առկա է ձգողական բնույթի ուժեղ փոխազդեցություն [114], ինչը հանգեցնում է բևեռային ֆազ-ՄԱՆ մրցակցային փոխազդեցության թուլացմանը: Արդյունքում բևեռային ֆազը եզրափակող ՄԱՆ-ի միաշերտն ընդարձակվում է, այսինքն տեղի է ունենում ϕV -ի աճ: Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ շրջված միցելի կառուցվածքը ներկայացված է նկ.12-ում:



Նկ.12. Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր + ԴՄՍՕ շրջված միցելի կառուցվածքը

Երբ բևեռային ֆազը բաղկացած է միայն ջրից, ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ թվացյալ մոլային ծավալը մնում է գրեթե հաստատուն (նկ.11 1-ին կոր), մինչդեռ ԴՄՍՕ-ի ներկայությամբ տեղի է ունենում ϕV -ի նվազում: Սույլ ֆոքսիդի մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում (2-րդ և 3-րդ կորեր) թվացյալ մոլային ծավալի նվազումն ավելի նկատելի է: Քանի որ բևեռային ֆազի և ՄԱՆ-ի հարաբերությունը պահպանվում է հաստատուն, ուստի ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայի աճին զուգընթաց տեղի է ունենում բևեռային ֆազի քանակի մեծացում: Սա հանգեցնում է դիսպերս մասնիկների կոնցենտրացիայի մեծացմանը, այսինքն մեծանում է իրար հետ միցելների բախման և ագրեգացման հավանականությունը: Միջմիցելային փոխազդեցությունները հանգեցնում են միցելային սառցիառների առաջացմանը, ինչի արդյունքում նվազում է միցելների էֆեկտիվ ծավալը [115]:

Ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց տեղի է ունենում բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի մեծացում՝ շնորհիվ համակարգի ջերմային ընդարձակման:

Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ համակարգի մածուցիկության կախվածությունը ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայից ուսումնասիրվել է վերը նշված պայմաններում: Ինչպես հայտնի է՝ նոսր դիսպերս համակարգում, որտեղ դիսպերս մասնիկների միջև բացակայում են փոխազդեցությունները, մասնիկների ծավալային բաժնից մածուցիկության կախվածությունը նկարագրվում է Սիմհայի հավասարմամբ՝

$$\eta = \eta_0(1 + \nu\phi) \quad (31)$$

որտեղ η և η_0 -ն, համապատասխանաբար, համակարգի և լուծիչի մածուցիկություններն են, ϕ -ն մասնիկների ծավալային բաժնն է, իսկ ν -ն՝ մասնիկի ձևի գործակիցը: Երբ $\nu=2.5$ ՝ մենք ունենք Էյնշտեյնի հավասարումը, որը ճիշտ է միայն գնդաձև կոշտ մասնիկների համար: Մոլեկուլի ասիմետրիան հանգեցնում է մածուցիկության աճին, ուստի ասիմետրիկ մասնիկների համար ν -ն միշտ ընդունում է 2.5 -ից մեծ արժեքներ: Դիսպերս մասնիկների կոնցենտրացիայի մեծացման հետ տեղի է ունենում դիսպերսիոն բոլոր հատկությունների, այդ թվում և մածուցիկության նկատելի փոփոխություն: Մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում դիսպերս մասնիկների ծավալային բաժնից հարաբերական մածուցիկության կախվածությունը միշտ շեղվում է գծայնությունից: Բավականին մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում հոսքը դառնում է անոմալ: Այս դեպքում մածուցիկության կախվածությունը դիսպերս ֆազի ծավալային բաժնից արտահայտվում է (32) հավասարմամբ [116]՝

$$\eta_{\text{N}} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + a\phi + b\phi^2 + c\phi^3 + \dots \quad (32)$$

Չարկ է նշել, որ համակարգի առանձին ֆազերի ծավալների հանրահաշվական գումարը հաշվի չի առնում այնտեղ առկա փոխազդեցությունները: Ուստի դիսպերս ֆազի ծավալային բաժնի հաշվարկի համար անցում է կատարվում խտությանը, որն իր մեջ արդեն ընդգրկում է համակարգում առկա բոլոր փոխազդեցությունները [117, 118]՝

$$\phi = \frac{V_{\dot{U}}}{V} = 1 - (1 - W_{\dot{U}}) \frac{\rho}{\rho_0} \quad (33)$$

որտեղ $W_{\dot{U}}$ -ը դիսպերս ֆազի (միցելների) զանգվածային բաժինն է, իսկ ρ և ρ_0 -ն, համապատասխանաբար, լուծույթի և լուծիչի խտություններն են:

Աղյուսակ 4

Դիսպերս ֆազի ծավալային բաժնի և ն-հեպտան/ԱՕՏ, ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր, ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջուր+1ԴՄՍՕ և ն-հեպտան/ԱՕՏ/1ջուր+1ԴՄՍՕ (v/v) միցելային համակարգերի հարաբերական մածուցիկության արժեքները

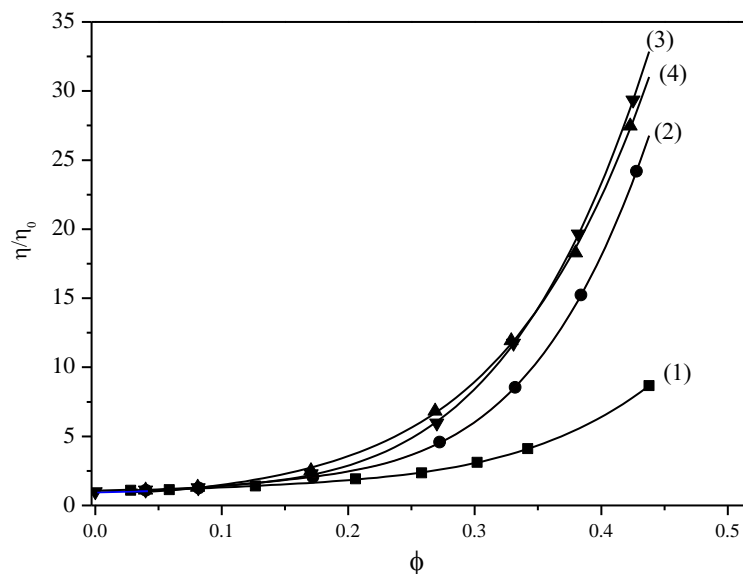
$m_{\text{ԱՕՏ}}$ մոլ / կգ	T, Կ							
	298.15	303.15	308.15	313.15	298.15	303.15	308.15	313.15
	ϕ				η/η_0			
	ն-հեպտան/ԱՕՏ							
0.106	0.02806	0.02799	0.02791	0.02784	1.087	1.071	1.068	1.065
0.227	0.05862	0.05845	0.05829	0.05811	1.132	1.128	1.123	1.133
0.530	0.12673	0.12637	0.12604	0.12554	1.399	1.400	1.380	1.383
0.956	0.20583	0.20536	0.20487	0.20421	1.916	1.915	1.879	1.856
1.275	0.25803	0.25745	0.25687	0.25626	2.352	2.384	2.324	2.328
1.593	0.30201	0.30136	0.30071	0.30003	3.110	3.083	3.067	3.093
1.912	0.34205	0.34140	0.34071	0.33999	4.108	4.091	4.043	4.087
2.868	0.43793	0.43715	0.43639	0.43560	8.657	8.530	8.490	8.262
	ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր							
0.106	0.03987	0.03976	0.03966	0.03957	1.099	1.127	1.115	1.098
0.227	0.08178	0.08156	0.08135	0.08101	1.268	1.253	1.249	1.264
0.530	0.17208	0.17165	0.17120	0.17075	2.046	2.081	2.097	2.157
0.956	0.27237	0.27162	0.27099	0.27033	4.582	4.735	4.836	5.048
1.275	0.33210	0.33135	0.33062	0.32988	8.546	8.805	9.014	9.341
1.593	0.38402	0.38323	0.38246	0.38168	15.221	15.545	15.677	16.131
1.912	0.42790	0.42711	0.42633	0.42552	24.189	24.589	24.899	25.646
	ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջուր+1ԴՄՍՕ (v/v)							
0.106	0.03985	0.03971	0.03962	0.03950	1.104	1.112	1.107	1.114
0.227	0.08144	0.08117	0.08096	0.08074	1.276	1.289	1.293	1.315
0.530	0.17064	0.17015	0.16971	0.16925	2.296	2.370	2.405	2.500
0.956	0.27001	0.26925	0.26853	0.26781	5.959	6.201	6.364	6.636
1.275	0.33062	0.32993	0.32923	0.32852	11.746	12.001	12.139	12.455
1.593	0.38206	0.38133	0.38058	0.37982	19.652	19.923	20.136	20.268
1.912	0.42521	0.42445	0.42368	0.42289	29.337	29.213	28.585	28.262
	ն-հեպտան/ԱՕՏ/1ջուր+1ԴՄՍՕ (v/v)							
0.106	0.03964	0.03942	0.03934	0.03924	1.109	1.122	1.115	1.115
0.227	0.08083	0.08062	0.08043	0.08022	1.323	1.335	1.331	1.353
0.530	0.17044	0.16991	0.16951	0.16910	2.527	2.569	2.578	2.648

m_{uos} , մոլ / կգ	T, Կ							
	298.15	303.15	308.15	313.15	298.15	303.15	308.15	313.15
	ϕ				η/η_0			
0.956	0.26874	0.26812	0.26754	0.26694	6.825	6.903	6.866	6.887
1.275	0.32874	0.32807	0.32742	0.32675	11.929	11.833	11.674	11.757
1.593	0.37973	0.37900	0.37831	0.37759	18.294	18.029	17.775	17.633
1.912	0.42072	0.41998	0.41924	0.41847	25.777	25.195	24.359	24.472

Դիսպերս ֆազի ծավալային բաժնի և միցելային համակարգի հարաբերական մածուցիկության արժեքները ներկայացված են աղյուսակ 4-ում, որտեղ ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիան փոփոխվում է 0.106÷1.912 մոլ/կգ տիրույթում, ջերմաստիճանը՝ 298.15÷313.15 Կ տիրույթում, իսկ $W=10$:

Նկ.13-ում ներկայացված են հարաբերական մածուցիկության կախվածությունները միցելների ծավալային բաժնից ջուր/ԴՄՍՕ տարբեր հարաբերությունների (v/v) համար $T=298.15$ Կ ջերմաստիճանում, երբ $W=10$:

Նկարից երևում է, որ ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայի տրված տիրույթում կախվածությունը գծային չէ: Ուստի գծագրի մշակման համար մենք օգտվել ենք (32) հավասարումից՝ սահմանափակվելով չորս պարամետրերով, որոնք լավագույնս համապատասխանում են փորձի տվյալներին:



Նկ.13. Միցելային համակարգերի հարաբերական մածուցիկության կախվածությունը դիսպերս մասնիկների ծավալային բաժնից (1) ն-հեպտան/ԱՕՏ, (2) ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր, (3) ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջուր+1ԴՄՍՕ (v/v), (4) ն-հեպտան/ԱՕՏ/1ջուր+1ԴՄՍՕ (v/v) $T=298.15$ ջերմաստիճանում և $W=10$

Համաձայն նկ.13-ի՝ կախվածությունը գծային է միայն ՄԱՆ-ի փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում: ՄԱՆ-ի մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում կախվածությունը գծային չէ՝ շնորհիվ միջմիցելային փոխազդեցությունների, որը հատկապես լավ է արտահայտված ԴՄՍՕ-ի առկայության դեպքում: ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ միջմիցելային փոխազդեցություններն ուժեղանում են, ինչը հանգեցնում է բարդ միցելային ագրեգատների առաջացմանը: ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայի մեծացումն այնքան էլ չի ազդում ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ միցելային համակարգի մածուցիկության վրա: Ինչպես երևում է նկ.13-ից 3-րդ և 4-րդ կորերը գրեթե նույնական են: Ձերմաստիճանի բարձրացման հետ միցելային համակարգի մածուցիկությունը քիչ չափով նվազում է (աղյուսակ 4), ինչը պայմանավորված է ջերմային ընդարձակմամբ:

Այժմ քննարկենք ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջուր+1ԴԵՍՕ (v/v) համակարգի ծավալային և տրանսպորտային հատկությունները և կատարենք համեմատությունն նույն ծավալային հարաբերությամբ ջուր/ԴՄՍՕ բևեռային ֆազ պարունակող համակարգի հատկությունների հետ՝ ածխաջրածնային շղթայի ազդեցությունը բացահայտելու համար: Հարկ է նշել, որ ի տարբերություն ԴՄՍՕ-ի, ԴԵՍՕ-ն ունի սահմանափակ լուծելիություն ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր համակարգում: ԴԵՍՕ-ի մեծ պարունակության դեպքում համակարգը դառնում է հետերոգեն, ուստի լավագույն կոնցենտրացիան ընտրվել է 5ջուր/1ԴԵՍՕ ծավալային հարաբերությամբ խառնուրդը:

Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴԵՍՕ համակարգի խտության արժեքները և հոսման ժամանակահատվածները չափվել են $298.15 \div 313.15$ Կ ջերմաստիճանային և ԱՕՏ-ի $0.106 \div 1.912$ մոլ/կգ կոնցենտրացիոն

տիրույթներում, $W=10$ հաստատուն արժեքի և 5ջ ուր/17ԷՍՕ ծավալային հարաբերության (v/v) պայմաններում:

Խտության չափված արժեքների հիման վրա հաշվարկվել են թվացյալ մոլային ծավալներն ըստ (20) հավասարման և նշված տվյալները ներկայացված են աղյուսակ 5-ում:

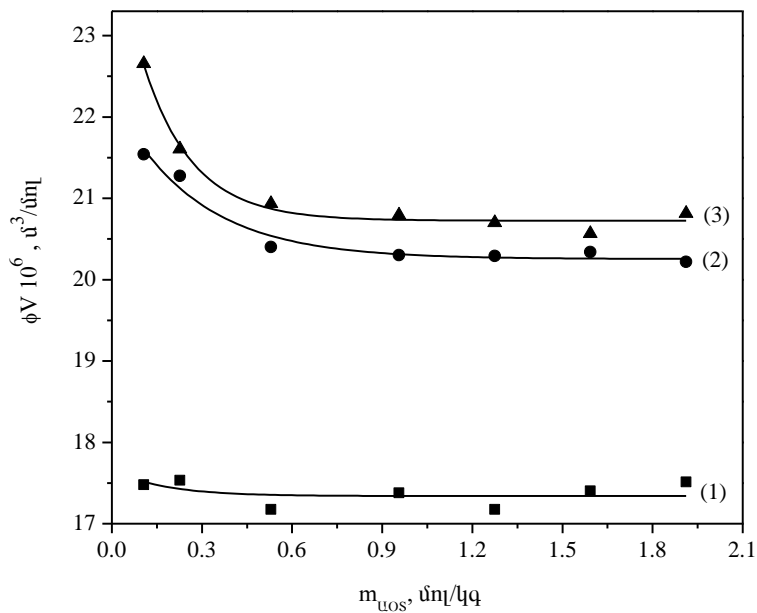
Աղյուսակ 5

Ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջ ուր+17ԷՍՕ (v/v) համակարգի խտության և բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի արժեքները տարբեր ջերմաստիճաններում, երբ $W=10$

$m_{\text{ԱՕՏ}}$, մոլ/կգ	T, Կ			
	298.15	303.15	308.15	313.15
	$\rho \times 10^{-3}$, կգ/մ ³			
0.106	0.69908	0.69478	0.69046	0.68610
0.227	0.71706	0.71274	0.70842	0.70405
0.530	0.75481	0.75048	0.74612	0.74174
0.956	0.79664	0.79232	0.78799	0.78362
1.275	0.82075	0.81647	0.81216	0.80781
1.593	0.84198	0.83772	0.83342	0.82903
1.912	0.85929	0.85506	0.85079	0.84650
	$\phi V \times 10^6$, մ ³ /մոլ			
0.106	22.66	22.77	22.85	22.97
0.227	21.61	21.66	21.92	21.82
0.530	20.94	21.01	21.09	21.17
0.956	20.79	20.86	20.94	21.01
1.275	20.70	20.78	20.85	20.93
1.593	20.57	20.62	20.70	20.78
1.912	20.81	20.88	20.95	21.03

Ստացված տվյալների համեմատությունը Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջ ուր+ԴՄՍՕ համակարգի համար ստացված արժեքների հետ ցույց է տվել, որ Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջ ուր համակարգին ԴԷՍՕ ավելացնելիս խտության և թվացյալ մոլային ծավալի արժեքներն աճում են (նկ.14): Հայտնի է, որ և ԴՄՍՕ+ջ ուր, և ԴԷՍՕ+ջ ուր խառնուրդներն իրենց վարքով խիստ տարբերվում են իդեալական լուծույթներից: Այս լուծույթների հավելյալ մոլային

ծավալները բացասական են կոնցենտրացիոն ողջ տիրույթում [57]: Ուստի կարելի է ենթադրել, որ շրջված միցելների ներսում պարփակված ԴԵՍՕ+ջուր բևեռային խառնուրդը նկարագրվելու է ավելի փոքր ծավալով: Մյուս կողմից ջրի և սուլֆոքսիդի մոլեկուլների միջև գոյություն ունեցող մրցակցային ուժեղ միջմոլեկուլային փոխազդեցություններն ազդում են ՄԱՆ-ի բևեռային գլխիկների հիդրատացման վրա՝ նպաստելով վիտամին E-ի սուլյուբիլիզացիային [62]: Վերը նշվածի հիման վրա կարելի է ենթադրել, որ շնորհիվ սուլֆոքսիդ – ջուր ուժեղ փոխազդեցությունների՝ ՄԱՆ-ի բևեռային գլխիկներն ավելի թույլ են հիդրատացվում: Արդյունքում թուլացած ԱՕՏ – բևեռային ֆազ փոխազդեցությունները հանգեցնում են բևեռային ֆազի էֆեկտիվ ծավալի մեծացմանը՝ հանգեցնելով ϕV -ի մեծ արժեքների:



Նկ.14. Բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի կախվածությունը ԱՕՏ-ի մոլային կոնցենտրացիայից 298.15 Կ ջերմաստիճանում. (1) ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր, (2) ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջուր+1ԴՍՍՕ (v/v), (3) ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջուր+1ԴԵՍՕ (v/v)

Արդյունքները ցույց են տալիս նաև, որ ԴԵՍՕ+ջուր բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալը զգալի նվազում է ԱՕՏ-ի

կոնցենտրացիայի մեծացման հետ, մինչդեռ ԴՄՍՕ+ջուր և ջուր բևեռային ֆազերի դեպքում այս նվազումն ավելի թույլ է կամ աննշան: Ստացված արդյունքների բացատրությունը, ինչպես և նախորդ դեպքում, տրվում է ըստ միջմիցելային փոխազդեցությունների զարգացման, որոնց արդյունքում առաջանում են ավելի բարձր ագրեգատներ և էֆեկտիվ ծավալը նվազում է:

Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴԵՍՕ համակարգի խտության արժեքների հիման վրա հաշվարկվել են նաև դիսպերս մասնիկների ծավալային բաժինները ըստ (33) հավասարման և հարաբերական մածուցիկության արժեքների հետմիասին ներկայացված են աղյուսակ 6-ում՝

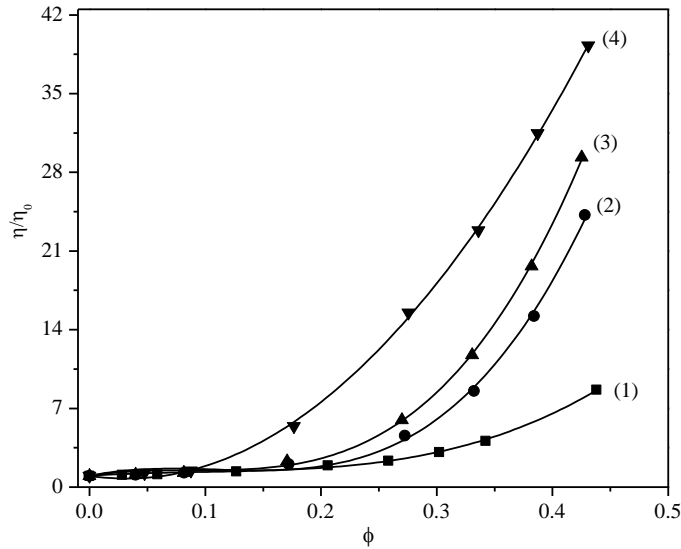
Աղյուսակ 6

Ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջուր+1ԴԵՍՕ (v/v) համակարգի հարաբերական մածուցիկությունները և դիսպերս մասնիկների ծավալային բաժինները, երբ $W=10$

$m_{\text{ուօս}},$ մոլ /կգ	T, Կ			
	298.15	303.15	308.15	313.15
	ϕ			
0.106	0.04752	0.04745	0.04740	0.04735
0.227	0.08760	0.08742	0.08723	0.08704
0.530	0.17661	0.17621	0.17583	0.17542
0.956	0.27562	0.27504	0.27446	0.27386
1.275	0.33596	0.33529	0.33463	0.33395
1.593	0.38727	0.38656	0.38586	0.38518
1.912	0.43084	0.43010	0.42937	0.42861
	η/η_0			
0.106	1.224	1.230	1.231	1.247
0.227	1.458	1.488	1.485	1.513
0.530	5.401	5.332	5.187	5.108
0.956	15.523	15.489	15.704	15.951
1.275	22.827	22.594	22.106	21.869
1.593	31.474	31.272	30.647	30.859
1.912	39.269	39.825	38.044	36.044

Նկ.15-ում ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջուր+1ԴԵՍՕ (v/v) միկրոէմուլսիայի հարաբերական մածուցիկության կախվածությունը ϕ -ից 298.15 Կ ջերմաստիճանում համեմատված է ն-հեպտան/ԱՕՏ, ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր

և ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջ ու ըր+1ԴՄՍՕ (v/v) համակարգերի նույն կախվածությունների հետ:



Նկ.15. Միցելային համակարգերի հարաբերական մածուցիկություն կախվածությունը դիսպերս մասնիկների ծավալային բաժնից 298.15 Կ ջերմաստիճանում. (1) ն-հեպտան/ԱՕՏ, (2) ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջ ու ըր, (3) ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջ ու ըր+1ԴՄՍՕ (v/v), (4) ն-հեպտան /ԱՕՏ/5ջ ու ըր+1ԴԷՍՕ (v/v)

Փորձարարական տվյալների մշակումը կատարվել է համաձայն (32) հավասարման՝ հաշվի առնելով չորս պարամետրերը: Նկ.15-ից երևում է, որ ϕ -ից η -ի կախվածությունները գծային են ԱՕՏ-ի փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում: Այստեղից կարելի է ենթադրել, որ շրջված միցելները գնդաձև են: Սակայն, ի տարբերություն մյուս երեք համակարգերի, ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջ ու ըր+ԴԷՍՕ համակարգի մոտ նշված կախվածության շեղումն ուղղագծայինից տեղի է ունենում ԱՕՏ-ի ավելի փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում, և համակարգը նկարագրվում է հարաբերական մածուցիկության ավելի մեծ արժեքներով: Սա կարելի է բացատրել միջմիցելային փոխազդեցությունների ու ժեղացմամբ՝ կախված ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայից: ԴԷՍՕ-ի առկայության դեպքում համակարգն

ավելի հակված է միցել այ ին ազրեգասների առաջացմանը, քան ԴՄՍՕ-ի և ջրի դեպքում:

3.1.2. Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՖ (ԱՑՆ) շրջված միցելների ծավալ այ ին հատկությունները

Մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում նաև ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր միցելային համակարգի հատկությունների վրա ԴՄՍՕ-ից և ԴԷՍՕ-ից տարբեր այլ օրգանական բևեռային լուծիչների ազդեցությունը: Որպես այդպիսի լուծիչներ կիրառվել են N,N-դիմեթիլ ֆորմամիդը (ԴՄՖ) և սցետոնիտրիլը (ԱՑՆ): Նրանք երկուսն էլ բևեռային ապոտոնային լուծիչներ են, որոնք ուժեղ փոխազդեցության մեջ են մտնում ջրի հետ [65, 70] և գործնականորեն անլուծելի են ն-հեպտանում: Բացի այդ, նրանք շրջված միցելներ առաջացնող ամենատարածված օրգանական լուծիչներից են:

Ջուր+ԴՄՖ և ջուր+ԱՑՆ բևեռային ֆազերի թվացյալ մոլային ծավալի (ϕV) որոշման համար չափվել են ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՖ և ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԱՑՆ շրջված միցելային համակարգերի խտությունները ԴՄՖ-ի և ԱՑՆ-ի տարբեր քանակությունների պայմաններում՝ ԱՕՏ-ի 0.106÷1.912 մոլ/կգ մոլալ կոնցենտրացիայի տիրույթում, 298.15 և 308.15 Կ ջերմաստիճաններում: ϕV -ի հաշվարկը կատարվել է ըստ (20) հավասարման: Աղյուսակ 7-ում (ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՖ) և աղյուսակ 8-ում (ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԱՑՆ) բերված են շրջված միցելային համակարգերի խտության արժեքները 298.15 և 308.15 Կ ջերմաստիճաններում:

Ստացված տվյալներից հետևում է, որ ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՖ համակարգի խտության արժեքներն ԱՕՏ-ի կիրառված կոնցենտրացիաների դեպքում ավելի մեծ են, քան ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԱՑՆ համակարգինը:

(20) հավասարման միջոցով հաշվարկվել են բևեռային ֆազերի թվացյալ մոլային ծավալները: 298.15 Կ ջերմաստիճանում ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայից թվացյալ մոլային ծավալի կախվածությունները

բերված են նկ.16(ա)-ում (ն-հեպտան/ԱՕՏ/չոլր+ԴՄՖ) և նկ.16(բ)-ում (ն-հեպտան/ԱՕՏ/չոլր+ԱՑՆ):

Աղյուսակ 7

Տարբեր ծավալ այ ին հարաբերությամբ չոլր/ԴՄՖ լուծույթ պարունակող

ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռայ ին ֆազ շրջված միցելայ ին համակարգի խտություն արժեքները 298.15 և 308.15 Կ ջերմաստիճաններում, երբ $W=10$

$m_{\text{ուօՏ}}$, մոլ /կգ	$\rho \times 10^{-3}$, կգ/մ ³			
	298.15 Կ		308.15 Կ	
	5չոլր+1ԴՄՖ		1չոլր+1ԴՄՖ	
0.106	0.69628	0.68767	0.69611	0.68757
0.227	0.71342	0.70481	0.71402	0.70539
0.53	0.75149	0.74283	0.75042	0.74171
0.956	0.79519	0.78666	0.79375	0.78502
1.275	0.82248	0.81352	0.81821	0.80951
1.593	0.84322	0.83471	0.84101	0.83232
1.912	0.86201	0.85357	-	-
	1չոլր+3ԴՄՖ		1չոլր+5ԴՄՖ	
0.106	0.69600	0.68736	0.69595	0.68731
0.227	0.71312	0.70446	0.71270	0.70403
0.53	0.75122	0.74248	0.75080	0.74216
0.956	0.79210	0.78369	0.79168	0.78304
1.275	0.81674	0.80795	0.81623	0.80903

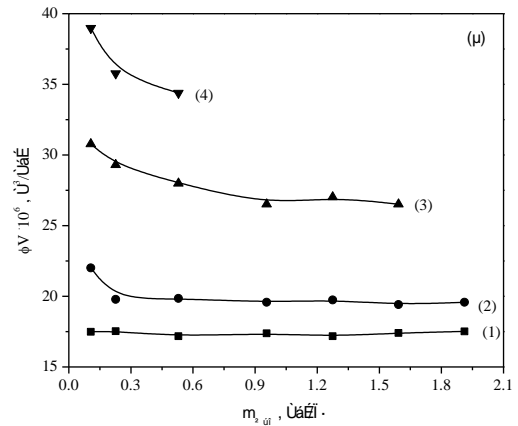
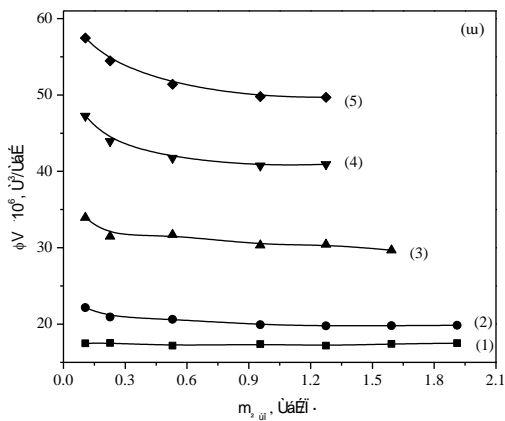
Աղյուսակ 8

Տարբեր ծավալ այ ին հարաբերությամբ չոլր/ԱՑՆ լուծույթ պարունակող

ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռայ ին ֆազ շրջված միցելայ ին համակարգի խտություն արժեքները 298.15 և 308.15 Կ ջերմաստիճաններում, երբ $W=10$

$m_{\text{ուօՏ}}$, մոլ /կգ	$\rho \times 10^{-3}$, կգ/մ ³					
	298.15 Կ		308.15 Կ		298.15 Կ	
	5չոլր+1ԱՑՆ		1չոլր+1ԱՑՆ		1չոլր+3ԱՑՆ	
0.106	0.69568	0.68705	0.69452	0.68596	0.69386	0.68523

$m_{UOS},$ $\text{մոլ} / \text{կգ}$	$\rho \times 10^{-3}, \text{կգ} / \text{մ}^3$					
	298.15 Կ		308.15 Կ		298.15 Կ	
0.227	0.71320	0.70455	0.70989	0.70121	0.70898	0.70025
0.53	0.75036	0.74175	0.74543	0.73665	0.74273	0.73383
0.956	0.79193	0.78340	0.78699	0.77829	-	-
1.275	0.81713	0.80849	0.80867	0.79979	-	-
1.593	0.83899	0.83039	0.82922	0.82035	-	-
1.912	0.85668	0.84739	-	-	-	-



Նկ.16. Ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռայ ին ֆազ միցելայ ին համակարգի բևեռայ ին ֆազի թվացյալ մոլայ ին ծավալ ի կախվածությունը նր ԱՕՏ-ի մոլայ կոնցենտրացիայից 298.15 Կ-ում մև $W=10$ (ա) – (1) ջուր, (2) 5ջուր+17ՄՖ (v/v), (3) 1ջուր+17ՄՖ (v/v), (4) 1ջուր+37ՄՖ (v/v), (5) 1ջուր+57ՄՖ (v/v); (բ) – (1) ջուր, (2) 5ջուր+1ԱՅՆ (v/v), (3) 1ջուր+1ԱՅՆ (v/v), (4) 1ջուր+3ԱՅՆ (v/v)

Կրկնություններից խուսափելու նպատակով առյուսակ 9-ում բերված են ϕV -ի արժեքները բոլոր համակարգերում միայն 308.15 Կ ջերմաստիճանում: Արդյունքները ցույց են տալիս, որ ջուր+7ՄՖ բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալն ավելի մեծ է, քան ջուր+ԱՅՆ բևեռային ֆազինը: Ավելին, օրգանական լուծիչի պարունակության մեծացման հետ ϕV -ի արժեքների միջև տարբերությունն աճում է:

Աղյուսակ 9

Ջուր+ԴՄՖ և ջուր+ԱՅՆ բևեռային ֆազերի թվացյալ մոլային ծավալի արժեքները ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայից կախված $W=10$ պայմաններում և 308.15 Կ ջերմաստիճանում

m _{ուօՏ} , մոլ /կգ	ϕV×10 ⁶ , մ ³ /մոլ			
	5ջուր+1ԴՄՖ	1ջուր+1ԴՄՖ	1ջուր+3ԴՄՖ	1ջուր+5ԴՄՖ
0.106	22.32	34.11	47.78	58.10
0.227	21.01	31.70	44.26	54.93
0.53	20.78	32.03	42.12	51.79
0.956	20.02	30.61	40.88	50.15
1.275	20.00	30.71	41.31	49.41
1.593	19.92	29.92	-	-
1.912	19.97	-	-	-
	5ջուր+1ԱՅՆ	1ջուր+1ԱՅՆ	1ջուր+3ԱՅՆ	
0.106	22.23	30.99	39.45	
0.227	19.89	29.59	36.20	
0.53	19.97	28.31	34.90	
0.956	19.68	26.76	-	
1.275	19.90	27.33	-	
1.593	19.55	26.79	-	
1.912	19.83	-	-	

Հարկ է նշել, որ թվացյալ մոլային ծավալն իր մեջ ընդգրկում է ϕV^0 բաղադրիչ (պարզիալ մոլային ծավալն անսահման նոսր լուծույթում), որն էլ իր հերթին հանդիսանում է հետևյալ չորս բաղադրիչների ներդրումների արդյունք [119, 120]`

$$\phi V^0 = V_{ii} + V_{13797} - V_{\text{ե}»\text{ՕՍ}»\text{ձ}} \quad \text{կամ} \quad \phi V^0 = V_{ii} + V_{13797} + V_{\text{Ն-յՉԷ}} + V_{\text{Ն-յ}»\text{մ}} \quad (34)$$

որտեղ V_{ii} և V_{13797} -ը վան դեր Վաալսյան և առկա դատարկ տարածու թյունների ծավալներն են, իսկ $V_{\text{ե}»\text{ՕՍ}»\text{ձ}}$ -ը ծավալը սեղմող

ներդրումներն են, որոնք հիդրոֆիլ ($V_{\tilde{n}-y\tilde{c}\tilde{e}}$) և հիդրոֆոբ ($V_{\tilde{n}-y\tilde{a}\mu}$) փոխազդեցությունների արդյունք են:

Ստացված արդյունքը կարելի է բացատրել նրանով, որ ի տարբերություն ԱՅՆ-ի, ԴՄՖ-ի մոտառանձին մոլեկուլների չափսերի հաշվին (34) հավասարման մեջ ($V_{ii} + V_{\text{գործ}}$) բաղադրիչը շատավելի մեծ է, իսկ $V_{\text{նսն}}^{\text{նսն}}$ -ը փոքր է, քանի որ տրված կոնցենտրացիայի տիրույթում ջրի և ԴՄՖ-ի մոլեկուլների միջև փոխազդեցությունն ավելի թույլ է, քան ջրի և ԱՅՆ-ի մոլեկուլների միջև [65, 70]: ԴՄՖ-ի և ԱՅՆ-ի կոնցենտրացիաների մեծացմանը զուգընթաց վերը նշված գործոնների ներդրումն աճում է, ինչն էլ հանգեցնում է թվացյալ մոլային ծավալի արժեքների միջև տարբերության մեծացմանը:

Նկ.16(ա) և (բ)-ից երևում է, որ ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց ջուր+ԴՄՖ և ջուր+ԱՅՆ բևեռային ֆազերի թվացյալ մոլային ծավալները կտրուկ նվազում են՝ ի տարբերություն ջրի: ԱՕՏ-ի փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում միցելները գնդաձև են, ինչն ապացուցված է հարաբերական մածուցիկության չափումների միջոցով: Սակայն ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց ջուր+ԴՄՖ և ջուր+ԱՅՆ բևեռային ֆազերի թվացյալ ծավալները նվազում են, ինչը կարելի է բացատրել միջմիցելային փոխազդեցությունների զարգացմամբ և կառուցվածքային փոփոխություններով: ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայի մեծացման հետառաջանում են միցելային ագրեգատներ և բևեռային ֆազի էֆեկտիվ ծավալը նվազում է [115]: Այսպիսի փոփոխությունն դիտվել է նաև ԴՄՍՕ-ի և ԴԵՍՕ-ի դեպքերում, որոնց համար տրվել է նման բացատրություն: Բացի այդ, հետազոտությունները ցույց են տվել, որ ԴՄՖ պարունակող նանոկաթիլների միջև ձգողական փոխազդեցությունն ավելի ուժեղ է, քան ջրային նանոկաթիլների միջև [121]:

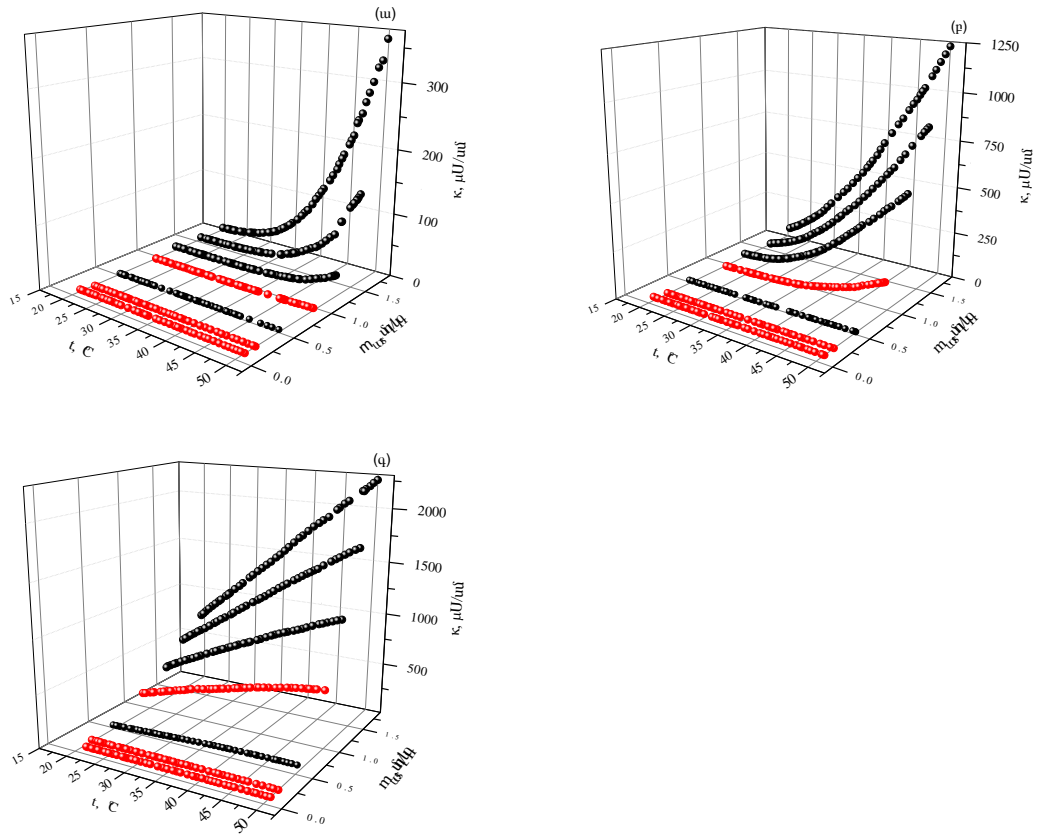
3.1.3. ԷԼ ԵԿՏՐԱՏԻՎԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱՔՐԿՈՂՅԱԳԻԱՆ Ն-ԻԵՎՄԱՆ/ԱՕՏ/ՋՆԼՐ+ԴՄՍՕ (ԴԷՍՕ) շՐՋՎԱԾ ՄԻԳԵԼ ՆԵՐՈՒՄ

Շրջված միգելային համակարգերի տարբեր ֆիզիկաքիմիական հատկությունների շարքում առանձնահատուկ կարևորություն ունի ԷԼ ԵԿՏՐԱՏԻՎԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ: Ինչպես հայտնի է, այս համակարգերի ԷԼ ԵԿՏՐԱՏԻՎԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ չափազանց զգայուն է դրանց միկրոկառուցվածքի նկատմամբ [122]: Յետադոտություն ունեցող կենտրոնում գտնվում է ԷԼ ԵԿՏՐԱՏԻՎԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱՔՐԿՈՂՅԱԳԻԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ [123-126]: Այս երևույթը նկարագրվում է ԷԼ ԵԿՏՐԱՏԻՎԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԿՏՐՈՒԿԱՃՈՎ, երբ ջերմաստիճանը կամ դիսպերս մասնիկների ծավալային բաժինը հասնում են որոշակի շեմային արժեքի:

Ն-իեպտան/ԱՕՏ/ՋՆԼՐ համակարգի ԷԼ ԵԿՏՐԱՏԻՎԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ուսումնասիրվել է ինչպես պերկոլյացիայի շեմից ներքև [127, 128], այնպես էլ վերև [128, 129]: Յետաքրքիր է բացահայտել օրգանական բևեռային և ուծիչի ազդեցությունը շրջված միգելային համակարգի ԷԼ ԵԿՏՐԱՏԻՎԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ վրա: Նմանատիպ ուսումնասիրություններ կատարվել են նախկինում՝ որպես բևեռային ֆազ օգտագործելով ջոլր+ֆորմամիդ հավասարամուկային խառնուրդը [130]:

Ն-իեպտան/ԱՕՏ/ՋՆԼՐ+ԴՄՍՕ համակարգերի ԷԼ ԵԿՏՐԱՏԻՎԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ չափվել է 293.15÷323.15 Կ ջերմաստիճանային և ՄԱՆ-ի 0.106÷1.912 մոլ/կգ մոլալ կոնցենտրացիայի տիրույթներում: Բևեռային ֆազի բաղադրիչների (ջոլր/ԴՄՍՕ) ծավալային հարաբերությունները եղել են 1/1; 3/1 (ԴՄՍՕ) և 5/1 (ԴՄՍՕ, ԴԷՍՕ): Չափվել են ն-իեպտան/ԱՕՏ/ՋՆԼՐ, ն-իեպտան/ԱՕՏ/5ջոլր+1ԴՄՍՕ (v/v), ն-իեպտան/ԱՕՏ/3ջոլր+1ԴՄՍՕ (v/v), ն-իեպտան/ԱՕՏ/1ջոլր+1ԴՄՍՕ (v/v) և ն-իեպտան/ԱՕՏ/5ջոլր+1ԴԷՍՕ (v/v) համակարգերի ԷԼ ԵԿՏՐԱՏԻՎԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ՝ որպես ֆունկցիա ջերմաստիճանից՝ բևեռային ֆազի և ՄԱՆ-ի մոլալ կոնցենտրացիաների հաստատուն հարաբերության (W) պայմաններում:

Այս համակարգերի էլեկտրահաղորդականության վրա դիպկիլսուլֆօքսիդի ազդեցությունը քննարկելու համար նկ.17-ում ներկայացված են տեսակարար էլեկտրահաղորդականության կախվածությունները ջերմաստիճանից, որտեղ ծավալային հարաբերությունները ԴՄՍՕ-ի և ԴԵՍՕ-ի համար նույնն են:



Նկ.17. Միցելային համակարգի էլեկտրահաղորդականության կախվածությունը ջերմաստիճանից ԱՕՏ-ի տարբեր կոնցենտրացիաների և W=10 պայմաններում. ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր (a), ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+1ԴՄՍՕ (v/v) (p), ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+1ԴԵՍՕ (v/v) (q)

Հայտնի է, որ միկրոէմուլսիաները բևեռային ֆազից, ՄԱՆ-ից և յուղից կազմված կայուն համակարգեր են, որոնք, սովորաբար, ունեն փոքր մածուցիկություն և էլեկտրահաղորդականություն, իսկ դիսպերս ֆազի (միցելներ) միջին չափերը 10÷50 նմ են: Բայց ջուր-յուղ տիպի միկրոէմուլսիաների էլեկտրահաղորդականությունը կարող է զգալիորեն աճել (100÷1000

և ավելի անգամ), երբ մասնիկների ծավալային բաժինը կամ ջերմաստիճանը հասնում են որոշակի շեմային արժեքի: Այս պրոցեսը հայտնի է պերկոլյացիա անունով [123]: Պերկոլյացիայի պրոցեսը նկարագրվում է ջերմաստիճանից (կամ միգելների ծավալային բաժնից) էլեկտրահաղորդականության սիգմոիդալ կախվածությամբ [131]:

Նկ.17(ա) և (բ)-ից երևում է, որ ԱՕՏ-ի փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում տրված ջերմաստիճանային տիրույթում (մինչև 1.275 մոլ/կգ ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր համակարգի համար և մինչև 0.956 մոլ/կգ խառը լուծիչների առկայությամբ) համակարգում պերկոլյացիան բացակայում է: Ավելին, ԴՄՍՕ-ի առկայությամբ և նրա կոնցենտրացիայի մեծացման հետ (նկարները ներկայացված չեն) տեղի է ունենում միաժամանակ պերկոլյացիայի շեմային ջերմաստիճանի իջեցում և պերկոլյացիայի երևույթը դառնում է ոչ հստակ, այսինքն էլեկտրահաղորդականության աճը տեղի է ունենում ոչ թե կտրուկ, ինչպես միայն ջրի առկայության դեպքում, այլ աստիճանաբար: Նկ.17(գ)-ից երևում է, որ ԴԵՍՕ-ի դեպքում պերկոլյացիան խիստթուլանում է:

Ինչպես հայտնի է, միկրոէմուլսիաների էլեկտրահաղորդականությունը պայմանավորված է ջրի լիցքավորված կաթիլների շարժումով, երբ ջերմաստիճանը կամ դիսպերսիայի ծավալային բաժինը փոքր են [132, 133]: Ձրի չեզոք կաթիլների լիցքավորումը տեղի է ունենում շնորհիվ լիցքավորման մեխանիզմի, որը պայմանավորված է ջերմային պատահական Ֆլուկտուացիաներով: Համաձայն այս մեխանիզմի՝ կաթիլները մոտենում են իրար և միաձուլվում են՝ առաջացնելով կարճ կյանքի տևողությամբ դիմեր, որից հետո նորից բաժանվում են: Այս միաձուլման ընթացքում տեղի է ունենում միգելների պարունակության փոխանակում: Նոսր լուծույթներում հայտնաբերվող էլեկտրահաղորդականության միակ պատճառը արտաքին էլեկտրական դաշտում լիցքավորված միգելների միգրացիան է:

Երբ ջերմաստիճանը բարձր է կամ դիսպերս ֆազի ծավալային բաժինը մեծ արժեքներ ունի, տեղի է ունենում կլաստերիզացիա, և ի հայտ են գալիս տեղափոխության տարբեր մեխանիզմներ: Մասնավորապես, լիցքի թռիչքի (ՄԱՆ-ի թռիչքային մոդել) կամ ջրային անցուղիների առաջացման շնորհիվ տեղի է ունենում Էլեկտրահաղորդականության կտրուկ աճ: Համաձայն այս երկրորդ մեխանիզմի՝ ջրի կաթիլների բախումը պետք է լինի արդյունավետ, նրանք միանում են, փոխանակեն իրենց պարունակությունը և նորից բաժանվեն: Հարկ է նշել, որ լիցքի թռիչքի մեխանիզմով ՄԱՆ-ի իոնների փոխանակումը Էլեկտրահաղորդականության մեջ ունի շատ փոքր ներդրում: Էլեկտրահաղորդականության կտրուկ աճը պայմանավորված է միանում-նյութի փոխանակում-բաժանում մեխանիզմով [127, 129]: Այս պրոցեսն էլ դիտվում է որպես պերկոլյացիայի պրոցես և այս դեպքում Էլեկտրահաղորդականությունը պայմանավորված է միանումված կլաստերների միջով լիցքակրի (ՄԱՆ-ի անիոնների) կամ ջրային անցուղիներով հակաիոնի (Na^+ իոնների) տեղաշարժով: Վերջինս էլ իր հերթին հանգեցնում է կլաստերների մեծացմանը, քանի որ բացում է նրանց միջև եղած ՄԱՆ-ի շերտերը [126, 127]:

Պերկոլյացիայի պրոցեսը կարելի է դիտել որպես միցելային համակարգի անցում ջուր-յուղ վիճակից միանումված կլաստերներով կաթիլանման միկրոկառուցվածքի: ԱՕՏ-ի շրջված միցելային համակարգի Էլեկտրահաղորդականությունը պայմանավորված է միանումված կաթիլների միջև առաջացած ժամանակավոր ջրային ուղիների միջով կատիոնների անցումով: Միանումված պրոցեսում իոնների և ջրի մոլեկուլների փոխանակման արագության որոշման կարևորագույն գործոններն են մակերևույթի կոշտությունը և ագրեգատների միջև ձգողական փոխազդեցությունները [126]: Միցելների չափսը և ձևը կախված են կաթիլի մակերևույթի ճկունությունից, որը կապված է ՄԱՆ-ի փաթեթավորման պարամետրի հետ (2) առնչությամբ՝ $P = v_0 / al_0$, որտեղ, ինչպես արդեն նշվել է, v_0 -ն և l_0 -ն ՄԱՆ-ի ծավալ և ու շղթայի երկարությունն են, a -ն ՄԱՆ-ի գլխիկների էֆեկտիվ մակերեսն է հիդրոֆիլ միջուկ-հիդրոֆոբ միջավայր բաժանման մակերևույթին:

Որքան փոքր է P -ն, այնքան ճկուն է մակերևույթը, հետևաբար պերկոլյացիայի պրոցեսը դառնում է հնարավոր [126, 134]: Պարզ է, որ v_0 -ն և l_0 -ն ՄԱՆ-ի մոլեկուլի ներքին հատկություններն են և հաստատուն են տրված ՄԱՆ-ի դեպքում: Կախված լուծույթի պայմաններից՝ a -ն կարող է փոփոխվել և, հետևաբար, կփոխվի նաև P -ն:

Հայտնի է, որ տարբեր տեսակի հավելանյութերը կարող են ազդել պերկոլյացիայի պրոցեսի վրա և գործել որպես պերկոլյացիան ուժեղացնող կամ պերկոլյացիան թուլացնող նյութեր: Նրանց ուժեղացնող հատկությունը բացատրվում է կաթիլների միաձուլմանը նպաստելու Φ ունկցիայով, իսկ թուլացումը՝ միաձուլման պրոցեսին խանգարելով [129]:

Նկ.17-ից երևում է, որ և Γ ՄՍՕ-ն, և Γ ԷՍՕ-ն ունեն պերկոլյացիան թուլացնող ազդեցություն, ավելին, Γ ԷՍՕ-ի դեպքում ջերմաստիճանից էլեկտրահաղորդականության կախվածությունը չունի սիգմոիդալ տեսք: Այնուամենայնիվ, պերկոլյացիայի շեմային ջերմաստիճանը (T_{uj}) նվազում է Γ ՄՍՕ-ի առկայությամբ և նրա կոնցենտրացիայի աճից: Մի կողմից T_{uj} -ն պետք է աճեր, քանի որ Γ ՄՍՕ-ն քննարկվում է որպես պերկոլյացիան թուլացնող հավելանյութ, մյուս կողմից, ինչպես արդեն նշվել է, Γ ՄՍՕ-ի առկայությամբ և նրա կոնցենտրացիայի մեծացումից բևեռային Φ ազդի թվացյալ մոլային ծավալը, այսինքն համակարգում տեղի ունեցող փոխազդեցությունների արդյունքում միցելների ծավալը, աճում է: Դա թույլ է տալիս միցելներին հեշտությամբ բախվել և միաձուլվել, ինչի հետևանքով T_{uj} -ն նվազում է: Արդյունքում առաջին էֆեկտը ճնշվում է երկրորդով և գումարային T_{uj} -ն նվազում է:

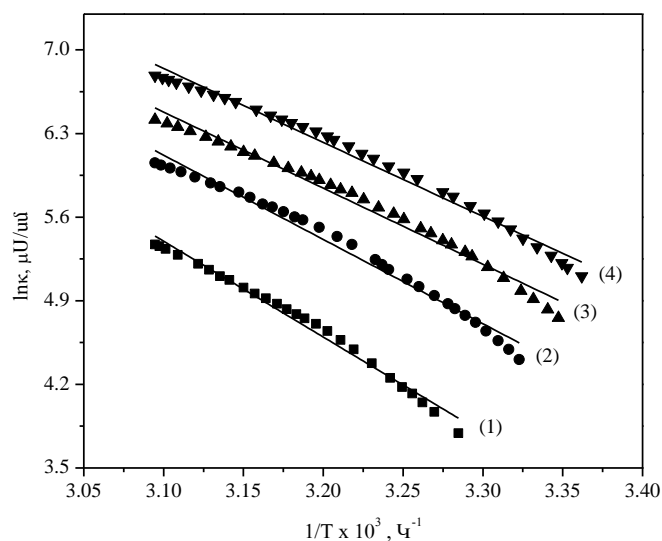
Γ ՄՍՕ-ի պերկոլյացիան թուլացնող ազդեցությունը կարելի է բացատրել նրանով, որ Γ ՄՍՕ-ն ունակ է սուլվատացնել կատիոնը [135, 136]: ԱՕՏ-ի միցելային համակարգում Na^+ -ը գործում է որպես հակաիոն և Γ ՄՍՕ-ն կապում է նրան: Γ ՄՍՕ-ի և Na^+ -ի առաջացրած կոմպլեքսը կարող է թափանցել ավելի խորը դեպի մակերևույթ և դրանով ավելի մեծացնել մակերևույթի էկրանացման էֆեկտը՝ Γ ՄՍՕ-ի բացակայության համեմատ: Արդյունքում ՄԱՆ-ի բևեռային

Խմբերի մակերեսը (a) նվազում է և փաթեթավորման պարամետրը մեծանում է: Դա նշանակում է, որ միցելների մակերևույթը կոշտանում է և, արդյունքում, պերկոլյացիան թուլանում է: [126] աշխատանքը հաստատում է այս բացատրությունը, որում հեղինակները կրողն էթերի պերկոլյացիան թուլացնող ազդեցությունը բացատրել են նույն կերպ: Նկ.17(գ)-ից հետևում է, որ ԴԵՍՕ-ն ավելի մեծ չափով է թուլացնում պերկոլյացիան, քան ԴՄՍՕ-ն: Ուստի կարելի է ենթադրել, որ ԴԵՍՕ-ն ավելի մեծ ուժով է կապում կատիոններին (մասնավորապես Na^+), քան ԴՄՍՕ-ն:

Էլեկտրահաղորդականության պերկոլյացիայի ակտիվացման էներգիան կարելի է որոշել Արենիուսի հավասարման միջոցով [126, 129]՝

$$\kappa = A \exp(-E_a / RT) \text{ կամ } \ln \kappa = \ln A - E_a / RT \quad (35)$$

որտեղ A -ն հաստատուն մեծություն է, R -ը և T -ն, համապատասխանաբար, գազային ունիվերսալ հաստատունը և բացարձակ ջերմաստիճանն են, κ -ն տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունն է: E_a -ի արժեքները կարելի է ստանալ $1/T$ -ից $\ln \kappa$ -ի կախվածությունից: Նշված կախվածությունը բերված է նկ.18-ում ն-հեպտան/ԱՕՏ/1ջ ու ըր+1ԴՄՍՕ (v/v) համակարգի համար: Չափի առնելով, որ մնացած համակարգերի համար E_a -ն որոշվում է նույն եղանակով, մյուս կախվածությունները ներկայացված չեն:



Նկ.18. Լոկ-ի կախվածությունը 1/T-ից ն-հեպտան/ԱՕՏ/չոլր+1ԴՄՍՕ համակարգի դեպքում՝ պերկոլյացիայի ակտիվացման էներգիայի որոշման համար $W=10$ պայմաններում. ԱՕՏ-ի մոլ ավ կոնցենտրացիաներն են (մոլ /կգ)՝ (1) 0.956, (2) 1.275, (3) 1.593, (4) 1.912

Ակտիվացման էներգիաները որոշվել են կախվածությունների թեքություններից և միջին քառակուսային շեղման հետ միասին ներկայացված են աղյուսակ 10-ում:

Աղյուսակ 10

Էլեկտրահաղորդականության պերկոլյացիայի ակտիվացման էներգիան ն-հեպտան/ԱՕՏ/չոլր, ն-հեպտան/ԱՕՏ/չոլր+ԴՄՍՕ և ն-հեպտան/ԱՕՏ/չոլր+ԴԵՍՕ շրջված միցելային համակարգերի համար 5/1 (չոլր/ԴՄՍՕ, չոլր/ԴԵՍՕ), 3/1 և 1/1 (չոլր/ԴՄՍՕ) ծավալային հարաբերությունների դեպքում, $W=10$:

$m_{\text{ԱՕՏ}},$ մոլ /կգ	$E_{\text{պ}},$ կՋ/մոլ		
	ն-հեպտան/ԱՕՏ/ չոլր	ն-հեպտան/ԱՕՏ/ 5չոլր+1ԴՄՍՕ (v/v)	ն-հեպտան/ԱՕՏ/ 3չոլր+1ԴՄՍՕ (v/v)
0.956	-	103 ± 0.9973	78 ± 0.9936
1.275	160 ± 0.9939	82 ± 0.9751	70 ± 0.9839
1.593	146 ± 0.9982	74 ± 0.9750	61 ± 0.9865
1.912	112 ± 0.9919	67 ± 0.9769	56 ± 0.9838
	ն-հեպտան/ԱՕՏ/ 1չոլր+1ԴՄՍՕ (v/v)	ն-հեպտան/ԱՕՏ/ 5չոլր+1ԴԵՍՕ (v/v)	
0.956	67 ± 0.9866	30 ± 0.9546	
1.275	59 ± 0.9845	30 ± 0.9708	
1.593	53 ± 0.9829	30 ± 0.9812	

$m_{UOS},$ մոլ /կգ	$E_{uj},$ կՋ/մոլ	
1.912	51 ± 0.9872	29 ± 0.9825

Նշենք, որ UOS-ի ցածր կոնցենտրացիաներով լուծույթների համար պերկոլյացիայի երևույթը դիտելու համար պահանջվում են ավելի բարձր ջերմաստիճաններ, քան կիրառվել են մեր աշխատանքում: Դա է հաստատում նաև այն փաստը, որ ԴԱՍՕ-ի առկայությամբ, երբ տեղի է ունենում շեմային ջերմաստիճանի իջեցում, պերկոլյացիան դիտվում է UOS-ի 0.956 մոլ/կգ կոնցենտրացիայով լուծույթում այն դեպքում, երբ նրա բացակայությամբ պերկոլյացիան դիտվում է միայն UOS-ի 1.275 մոլ/կգ կոնցենտրացիայով լուծույթից սկսած:

Այնուսակ 10-ից երևում է, որ պերկոլյացիայի ակտիվացման էներգիան ավելի մեծ է ԴՄՍՕ-ի բացակայության պայմաններում: [129] աշխատանքի հեղինակների կողմից որոշվել է ն-հեպտան/UOS/ջուր համակարգի համար պերկոլյացիայի ակտիվացման էներգիան: Ստացված E_{uj} -ի արժեքը շատ ավելի մեծ է, քան մեր աշխատանքում: Բայց պետք է հաշվի առնել, որ [129]-ում բոլոր փորձերը կատարվել են $W=25$ պայմաններում, իսկ, ինչպես նշված է [131]-ում, Δg_k -ն աճում է W -ի մեծացման հետ, ինչը նշանակում է, որ E_{uj} -ն նույնպես պետք է աճի, քանի որ այն որոշվում է $\ln k$ -ի $1/T$ -ից ունեցած կախվածության թեքությամբ:

Այնուսակ 10-ից երևում է, որ E_{uj} -ն նվազում է ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայի աճի հետ, այսինքն պերկոլյացիան թուլացնող նյութի առկայությամբ ակտիվացման էներգիան ավելի փոքր է, համեմատած ջրի հետ: Նման արդյունքներ պերկոլյացիան ուժեղացնող և թուլացնող նյութերի համար ստացվել են նաև [126, 129] աշխատանքներում: Դրանցում ենթադրվում է, որ դինամիկ պերկոլյացիայի պրոցեսում արագությունը որոշող փուլը միաձուլված միցելների բաժանումն է: Նյութերը, որոնք նպաստում են միցելների ագրեգատացմանը, նվազեցնում են T_{uj} -ն, բայց ահա նրանց բաժանումն է, որ որոշում է E_{uj} -ի արժեքը:

Հարկ է նշել, որ ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴԵՍՕ համակարգում պերկոլյացիա չի դիտվում, սակայն մենք ակտիվացման Էներգիան որոշել ենք որպես E_{up} , որի արժեքները նույնպես ներկայացված են աղյուսակ 10-ում: Այս մեծությունը պերկոլյացիայի ակտիվացման Էներգիան չէ, սակայն մենք այն քննարկում ենք որպես Էլեկտրահաղորդականության պերկոլյացիայի ակտիվացման Էներգիա՝ ենթադրելով, որ այս համակարգում նույնպես տեղի է ունենում կլաստերիզացում: Ինչպես արդեն նշվել է, ԴԵՍՕ-ի առկայության դեպքում թվացյալ մոլային ծավալը ավելի մեծ է, քան ԴՄՍՕ-ի դեպքում, ինչը նշանակում է, որ ԴՄՍՕ-ն ԴԵՍՕ-ով փոխարինելիս ագրեգատների առաջացումն ավելի հեշտ տեղի կունենա:

E_{up} -ի փոքր արժեքները կարող են ի հայտ գալ շնորհիվ ԴՄՍՕ-ի (ԴԵՍՕ-ի) և ջրի մոլեկուլների միջև գործող ուժեղ փոխազդեցությունների [114, 57], ինչի հետևանքով ՄԱՆ-բևեռային \$ազ մրցակցային փոխազդեցությունը թուլանում է: Դրա արդյունքում միցելային ագրեգատների բաժանման պրոցեսն ավելի հեշտ է տեղի ունենում, քան մաքուր ջրի մոտ: Ավելին, միցելային միջուկի բևեռայնությունը նվազում է, համաձայն ԴՄՍՕ-ի և ԴԵՍՕ-ի դիելեկտրիկ հաստատունների արժեքների, ինչն էլ իր հերթին կարող է հեշտացնել ագրեգատների բաժանումը: Հայտնի է նաև, որ ԴԵՍՕ-ջուր փոխազդեցությունն ավելի ուժեղ է, քան ԴՄՍՕ-ջուր փոխազդեցությունը [57]: Արդյունքում միցելային ագրեգատների բաժանումը պահանջում է ավելի քիչ Էներգիա և E_{up} -ն հասնում է իր նվազագույն արժեքին:

3.2. Ն-ՀԵՊՏԱՆ/ԱՕՏ/ԲԵՎԵՌԱՅԻՆ ՖԱԶ ՄԻՑԵԼԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՈԼՍՈԼ ՄԼԱՍԻՐՈԼ ԹՅՈԼ ՆԸ ՆԱՆՈԿԱԹԻԼԻ ՏԱՐԲԵՐ ՉԱՓՆԵՐԻ ԴԵՊՔՈԼՄ

Այժմ քննարկենք ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռային \$ազ շրջված միցելային համակարգի հատկությունները, երբ ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիան պահպանվում է հաստատուն և փոփոխվում են նանոկաթիլի չափերը՝ W -ն: Այս հետազոտությունները կատարվել

են ինչպես ջուր/ԴՄՍՕ տարբեր հարաբերակցությունների պայմաններում, այնպես էլ ԴՄՍՕ-ի փոխարինմամբ ԴԵՍՕ-ով: ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիան ընտրվել է 0.106 մոլ/կգ, քանի որ մեր կողմից արդեն ցույց է տրվել, որ այս կոնցենտրացիայի դեպքում մենք ունենք գնդածև միցելներ:

Նախ ներկայացնենք ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր և ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռային ֆազ շրջված միցելային համակարգի ուսումնասիրությունը խաչափության մեթոդով: Այստեղ ջուր/ԴՄՍՕ ծավալային հարաբերությունները եղել են 5/1 (ԴՄՍՕ, ԴԵՍՕ); 3/1 և 1/1 (ԴՄՍՕ):

3.2.1. Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ (ԴԵՍՕ) շրջված միցելների ծավալային հատկությունների ուսումնասիրությունը՝ կախված նանոկաթիլի չափերից

Միցելային համակարգի ֆիզիկաքիմիական հատկությունների ուսումնասիրություններ կատարվել են [92] աշխատանքում, որտեղ խաչափության եղանակով ուսումնասիրվել է հեպտան/ԱՕՏ/ջուր համակարգը և հաշվարկվել են ջրի թվացյալ մոլային ծավալի արժեքները W -ի տարբեր արժեքների համար $273.15 \div 313.15$ Կ ջերմաստիճանային տիրույթում:

Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ շրջված միցելային համակարգերի խտության արժեքները խառը լուծիչի տարբեր ծավալային հարաբերությունների դեպքում ներկայացված են աղյուսակ 11-ում:

Աղյուսակ 11

Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ համակարգի խտության արժեքները խառը լուծիչի տարբեր հարաբերությունների պայմաններում $273.15 \div 303.15$ Կ ջերմաստիճանային տիրույթում

W	T, Կ						
	273.15	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15
	$\rho \times 10^{-3}, \text{ կգ/մ}^3$						
0	0.74208	0.73788	0.73364	0.72938	0.72509	0.72079	0.71646
	Ջուր						

W	T, Կ						
	273.15	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15
	$\rho \times 10^{-3}, \text{կգ/մ}^3$						
5	0.74413	0.73995	0.73570	0.73144	0.72715	0.72284	0.71851
8	0.74506	0.74076	0.73649	0.73221	0.72797	0.72368	0.71932
10	0.74573	0.74151	0.73727	0.73301	0.72874	0.72447	0.72015
12	0.74660	0.74242	0.73818	0.73393	0.72965	0.72535	0.72102
15	0.74767	0.74351	0.73928	0.73505	0.73077	0.72648	0.72215
	5ջ ու ը ը +1ԴՄՍՕ						
4.36	0.74432	0.74015	0.73590	0.73163	0.72734	0.72304	0.71874
6.97	0.74540	0.74106	0.73681	0.73254	0.72826	0.72400	0.71962
8.70	0.74607	0.74189	0.73765	0.73339	0.72912	0.72481	0.72047
10.46	0.74662	0.74245	0.73822	0.73398	0.72969	0.72539	0.72108
13.08	0.74782	0.74368	0.73948	0.73524	0.73098	0.72670	0.72230
	3ջ ու ը ը +1ԴՄՍՕ						
4.04	0.74446	0.74027	0.73604	0.73177	0.72747	0.72316	0.71882
6.46	0.74554	0.74135	0.73710	0.73284	0.72855	0.72424	0.71990
8.08	0.74610	0.74196	0.73774	0.73349	0.72917	0.72487	0.72055
9.69	0.74665	0.74249	0.73826	0.73401	0.72974	0.72544	0.72112
12.11	0.74794	0.74378	0.73955	0.73532	0.73106	0.72677	0.72246
	1ջ ու ը ը +1ԴՄՍՕ						
3.08	0.74449	0.74030	0.73606	0.73179	0.72749	0.72317	0.71883
4.92	0.74559	0.74140	0.73716	0.73293	0.72870	0.72455	0.72048
6.15	0.74630	0.74221	0.73803	0.73382	0.72958	0.72515	0.72124
8.19	0.74745	0.74349	0.73924	0.73499	0.73085	0.72648	0.72278
10.02	0.74854	0.74466	0.74039	0.73613	0.73198	0.72752	0.72410

Օգտվելով (20) հավասարումից կատարվել է խառը լուծիչի թվացյալ մոլային ծավալի հաշվարկ, որի արդյունքները ներկայացված են աղյուսակ 12-ում:

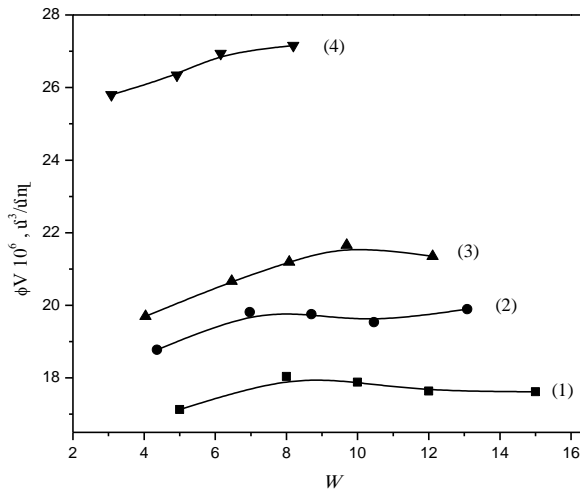
Աղյուսակ 12

խառը լուծիչի թվացյալ մոլային ծավալի արժեքները ջուր/ԴՄՍՕ տարբեր հարաբերություներին դեպքում 273.15÷303.15 Կ ջերմաստիճանային տիրույթում

W	T, Կ						
	273.15	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15
	$\phi V \times 10^6, \text{մ}^3/\text{մոլ}$						
	Չ ու ը ը						
5	16.85	16.84	16.93	16.98	17.03	17.13	17.18
8	17.50	17.79	17.92	18.03	18.00	18.04	18.17
10	17.62	17.72	17.78	17.85	17.88	17.88	17.93

W	T, Կ						
	273.15	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15
$\phi V \times 10^6, \text{մ}^3/\text{մոլ}$							
12	17.39	17.42	17.48	17.53	17.72	17.64	17.70
15	17.44	17.45	17.50	17.52	17.57	17.62	17.68
5ջ ու ը ը+1ԴՄՍՕ							
4.36	18.87	18.80	18.91	19.00	19.05	19.11	19.03
6.97	19.52	19.93	20.04	20.13	20.17	20.14	20.34
8.70	19.81	19.84	19.91	19.97	20.00	20.08	20.17
10.46	20.24	20.25	20.32	20.35	20.42	19.86	20.52
13.08	20.12	20.10	20.11	20.16	20.19	20.22	20.40
3ջ ու ը ը+1ԴՄՍՕ							
4.04	19.91	19.92	19.93	20.03	20.12	20.23	20.33
6.46	20.84	20.87	20.97	21.03	21.09	21.18	21.29
8.08	21.50	21.44	21.47	21.51	21.65	21.72	21.77
9.69	21.95	21.95	22.00	22.07	22.10	22.18	22.24
12.11	21.69	21.70	21.76	21.79	21.82	21.87	21.92
1ջ ու ը ը+1ԴՄՍՕ							
3.08	27.18	27.19	27.26	27.40	27.53	27.74	26.42
4.92	28.38	28.43	28.52	28.49	28.35	28.27	26.91
6.15	28.83	28.60	28.51	28.44	28.38	28.87	27.64
8.19	29.34	28.90	29.00	29.07	28.84	29.09	27.69
10.02	29.47	28.99	29.14	29.23	29.06	29.47	27.80

Ստացված արդյունքների ավելի պարզ արտահայտման համար ներկայացված է թվացյալ մոլային ծավալի կախվածությունը W -ից $T=298.15$ Կ ջերմաստիճանում (նկ.19):



Նկ.19. ԴՄՍՕ+ջ ու ը ը խառը լ ու ծիչ ի թվացյալ մոլային ծավալի կախվածությունը W -ից 298.15 Կ ջերմաստիճանում (1) ջ ու ը ը, (2) 5ջ ու ը ը+1ԴՄՍՕ (v/v), (3) 3ջ ու ը ը+1ԴՄՍՍՕ (v/v), (4) 1ջ ու ը ը+1ԴՄՍՍՕ (v/v)

Նկ.19-ից, աղյուսակներ 11-ից և 12-ից երևում է, որ բևեռային ֆազում ԴՄՍՕ-ի առկայությունը և կոնցենտրացիայի բարձրացումը հանգեցնում են համակարգի խտության և բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի աճին: Դակարող է պայմանավորված լինել նրանով, որ մի կողմից ջրի և ԴՄՍՕ-ի միջև գործող փոխազդեցությունն ու ժեղանում է ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ [114], մյուս կողմից բևեռային ֆազի բևեռայնությունը նվազում է, ինչի արդյունքում թուլանում է ԱՕՏ-ի և բևեռային ֆազի միջև եղած մրցակցային փոխազդեցությունը:

Խառը լուծիչի հաստատուն բաղադրության պայմաններում W-ի աճի հետ թվացյալ մոլային ծավալը մեծանում է քիչ չափով, ինչը պայմանավորված է բևեռային ֆազի քանակության աճի հետ: Այս օրինակաչափությունը նկատվում է ինչպես ջրի, այնպես էլ խառը լուծիչի տարբեր հարաբերակցությունների դեպքում:

Աղյուսակներ 11-ից և 12-ից երևում է, որ ջերմաստիճանի բարձրացմանը գուցընթաց տեղի է ունենում ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռային ֆազ համակարգի խտության նվազում և բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի աճ, ինչը պայմանավորված է համակարգի ջերմային ընդարձակմամբ:

Նույն պայմաններում չափվել են նաև ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴԵՍՕ համակարգի խտության արժեքները: Չափարկվել են բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալները և խտության արժեքների հետ միասին ներկայացված են աղյուսակ 13-ում:

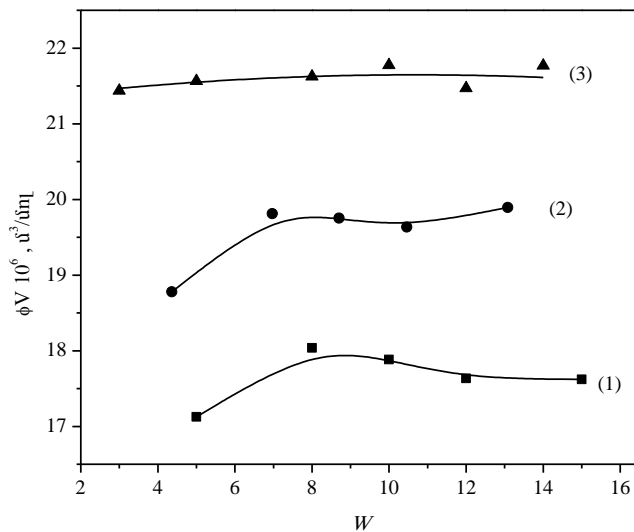
Աղյուսակ 13

Ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջուր+1ԴԵՍՕ (v/v) համակարգի խտության և բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի արժեքները տարբեր ջերմաստիճաններում, [ԱՕՏ]=0.106 մոլ/կգ

W	T, Կ					
	273.15	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15
	$\rho \times 10^{-3}, \text{կգ/մ}^3$					
3	0.71453	0.71042	0.70623	0.70202	0.69780	0.69354
5	0.71533	0.71121	0.70704	0.70284	0.69861	0.69435
8	0.71655	0.71243	0.70825	0.70405	0.69982	0.69556

W	T, Կ					
	273.15	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15
10	0.71723	0.71312	0.70894	0.70474	0.70050	0.69625
12	0.71834	0.71424	0.71006	0.70586	0.70163	0.69738
14	0.71878	0.71469	0.71052	0.70634	0.70213	0.69788
$\phi V \times 10^6, \text{մ}^3/\text{մոլ}$						
3	20.86	20.87	21.01	21.15	21.29	21.44
5	21.10	21.17	21.21	21.29	21.32	21.56
8	21.16	21.23	21.31	21.39	21.44	21.62
10	21.43	21.49	21.57	21.65	21.73	21.87
12	20.90	20.94	21.01	21.09	21.14	21.27
14	21.45	21.49	21.55	21.61	21.64	21.77

Նկ.20-ում պատկերված են ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր, ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ և ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴԵՍՕ համակարգերում բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի կախվածության կորերը W-ից:



Նկ.20. Բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի կախվածության կորերը W-ից 298.15 Կ ջերմաստիճանում. (1) ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր, (2) ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ (v/v), (3) ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴԵՍՕ (v/v)

Ինչպես երևում է նկ.20-ից ԴԵՍՕ-ջուր բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալն ավելի մեծ է, քան ջրի և ԴՄՍՕ-ջուր խառը լուծիչի թվացյալ մոլային ծավալները՝ անկախ W-ի արժեքից:

Մյուս կողմից ցույց է տրվել, որ W -ի մեծացման հետ բոլոր երեք համակարգերում էլ դիտվում է թվացյալ մոլային ծավալի (ϕV) թույլ աճ մինչև $W \approx 8-10$, որից հետո այն կրկին նվազում է: Հայտնի է, որ ԱՕՏ-ի շրջված միցելներում ԱՕՏ-ի մեկ մոլեկուլի լրիվ հիդրատացման համար անհրաժեշտ է ջրի 12 մոլեկուլ [137], Na^+ հակաիոնը իր հիդրատային թաղանթում կարող է կապել ջրի 6 մոլեկուլ [138, 139], ուստի ստացվում է, որ ԱՕՏ-ի բևեռային գլխիկների ամբողջական հիդրատացման համար պահանջվում է ջրի 6 մոլեկուլ, այսինքն $W=6$: Այսպիսի բեկման կետեր հայտնաբերվել են նաև այլ աշխատանքներում $W=8$ [137], $W=7$ [140]: W -ի նշված արժեքները համապատասխանում են մեր աշխատանքում ստացված $W \approx 8-10$ շրջման կետին:

Վերջին տվյալների հիման վրա, օգտվելով Մասսոնի էմպիրիկ հավասարումից, հաշվարկվել է սահմանային թվացյալ մոլային ծավալը, որն իրենից ներկայացնում է բևեռային ֆազի պարցիալ մոլային ծավալն անսահման նոսրլուծույթում [119]՝

$$\phi V = \phi V^0 + S_v \sqrt{m} \quad (36)$$

որտեղ S_v -ն էքսպերիմենտալ թեքությունն է, որը երբեմն քննարկվում է որպես լուծված նյութ-լուծված նյութ/իոն-իոն փոխազդեցությունների գործակից, իսկ m -ը բևեռային ֆազի մոլալ կոնցենտրացիան է: ϕV^0 -ի արժեքները, որոնք ստացվել են մոլալ կոնցենտրացիայի քառակուսի արմատից (\sqrt{m}) փորձնականորեն ստացված ϕV -ի գծային կախվածությունից՝ նվազագույն քառակուսիների մեթոդով, ներկայացված են աղյուսակ 14-ում՝ միջին քառակուսային շեղման հետմիասին:

Աղյուսակ 14

Տարբեր ջերմաստիճաններում բևեռային ֆազերի սահմանային թվացյալ մոլային ծավալի արժեքները

T, Կ	$\phi V_0 \times 10^6, \text{մ}^3/\text{մոլ}$		
	Չոլր	5ջոլր/1ԴՄՍՕ	5ջոլր/1ԴԷՍՕ
273.15	16.38 ± 0.07	16.81 ± 0.05	20.60 ± 0.04

T, Կ	$\phi V_0 \times 10^6, \text{մ}^3/\text{մոլ}$		
	Չուր	5շուր/17500	5շուր/17500
278.15	16.55 ± 0.09	17.03 ± 0.09	20.64 ± 0.04
283.15	16.74 ± 0.10	17.23 ± 0.09	20.77 ± 0.04
288.15	16.88 ± 0.11	17.42 ± 0.09	20.85 ± 0.04
293.15	16.91 ± 0.09	17.49 ± 0.09	20.95 ± 0.04
298.15	17.01 ± 0.09	17.81 ± 0.09	21.36 ± 0.04

Արդյունքները ցույց են տալիս, որ ϕV^0 -ի արժեքներն աճում են ինչպես ԴԱՍՕ-ի ներմուծմամբ, այնպես էլ ջերմաստիճանի բարձրացմամբ: Ավելին, ϕV^0 -ի արժեքներն աճում են հետևյալ հերթականությամբ՝ ջուր < ԴԱՍՕ < ԴԵՍՕ, որը, հիմնականում, պայմանավորված է V_{ii} և $V_{1373\text{մ}^3}$ -ի արժեքներով, քանի որ ինչպես արդեն նշվել է, ϕV^0 -ն կարելի է ներկայացնել համաձայն (34) հավասարման:

Եթե համեմատենք աղյուսակ 14-ում առկա ջրի պարցիալ մոլային ծավալի արժեքները [57] աշխատանքում նույն արժեքների հետ, կտեսնենք, որ միցելային համակարգում ջրի ծավալն ավելի փոքր է, քան ծավալային ֆազում, ինչը պայմանավորված է նրանով, որ կարգավորված համակարգում ջրի հատկություններն էապես տարբերվում են ծավալային ջրի հատկություններից:

ϕV^0 -ի կախվածությունը ջերմաստիճանից կարելի է նկարագրել հետևյալ հավասարմամբ [119, 120, 141]՝

$$\phi V^0 = a + bT + cT^2 \quad (37)$$

որտեղ T -ն բացարձակ ջերմաստիճանն է, a -ն, b -ն և c -ն էմպիրիկ գործակիցներ են: Հաստատուն ճնշման պայմաններում ըստ ջերմաստիճանի անսահման նոսր լուծույթում պարցիալ մոլային

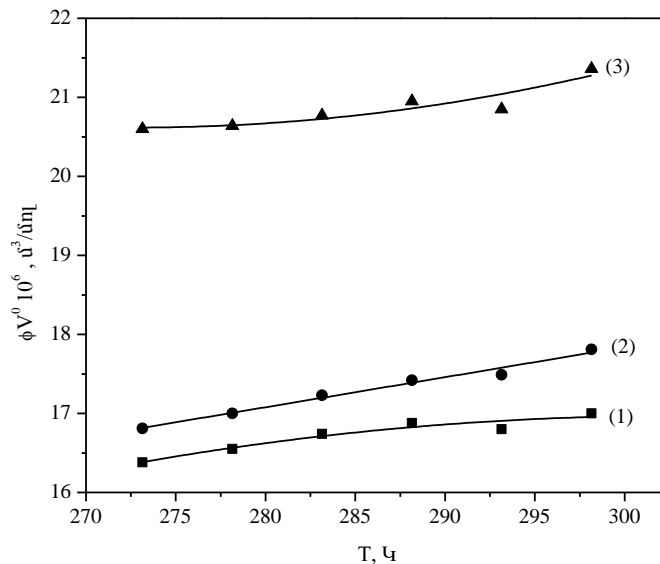
ծավալի երկրորդ կարգի ածանցյալի $\left(\frac{\partial^2 \phi V^0}{\partial T^2}\right)_p$ նշանը, որը հայտնի է

որպես Ջեյլերի հաստատուն, նկարագրում է լուծված նյութի կառուցվածքագոյացնող և կառուցվածքը քանդող հատկությունները

[120, 141]՝ եթե $\left(\frac{\partial^2 \phi V^0}{\partial T^2}\right)_p$ -ի արժեքը դրական է, ապա լուծված նյութը

կառուցվածքագոյացնող է, իսկ եթե բացասական է, ապա լուծված նյութն ունի կառուցվածքը քանդող հատկություն: Յեպլերի հաստատունի արժեքները կարելի է հաշվարկել $\phi V^0 = f(T)$ կախվածությունից՝ նվազագույն քառակուսիների մեթոդով (նկ.21):

$\left(\frac{\partial^2 \phi V^0}{\partial T^2}\right)_p$ -ի արժեքները հաշվարկվել են ԴՄՍՕ-ի և ԴԵՍՕ-ի առկայություն և կազմում են, համապատասխանաբար, $1.43 \cdot 10^{-8}$ և $2.04 \cdot 10^{-6}$: Արժեքները դրական են, ինչը վկայում է այն մասին, որ ԴՄՍՕ-ն և ԴԵՍՕ-ն հանդես են գալիս որպես կառուցվածքագոյացնող հավելանյութեր:



Նկ.21. Բևեռային ֆազի սահմանային թվացյալ մոլային ծավալի կախվածությունը ջերմաստիճանից (1) ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջր, (2) ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջր + 1ԴՄՍՕ (v/v), (3) ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջր + 1ԴԵՍՕ (v/v)

Մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում նաև նանոկաթիլի չափսերի ազդեցության ուսումնասիրությունը միգելի ներքին կառուցվածքի վրա: Այդ նպատակով կատարվել են ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռային ֆազ համակարգի ուսումնասիրություններ առավել մեծ զգայունություն ունեցող սպեկտրոսկոպիկ մեթոդներով՝ մասնավորապես էլեկտրոնային կլանման և ֆլուորեսցենսային առաքման (ստացիոնար ֆլուորեսցենցիա և

Ֆլուորեսցենտային անիզոտրոպիա) սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով:

3.2.2. Ն-հեպտան/ՍՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ շրջված միցելների ուսումնասիրությունը արտաքին նշանակրի կիրառությամբ

Հաշվի առնելով այն, որ միցելային համակարգն առաջացնող նյութերից ոչ մեկը չունի քրոմոֆոր խմբեր և օժտված չէ ֆլուորեսցենտելու առանձնահատկությամբ, ստիպված ենք եղել օգտագործել արտաքին նշանակիր: Որպես այդպիսին կիրառվել է ակրիդինային նարնջագույնի հիմքը (ԱՆՀ): Մեր ընտրությունը պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ ԱՆՀ-ն ունի մեծ զգայունություն այնպիսի հատկությունների նկատմամբ, որոնք շրջված միցելների ուսումնասիրության հարցում մեծ կարևորություն են ներկայացնում: Այդպիսի հատկություններ են նանոկաթիլի ներքին միջավայրի միկրոբևեռայնությունը, միկրոմածոցիկությունը և միցելի մակերևույթի կոշտությունը:

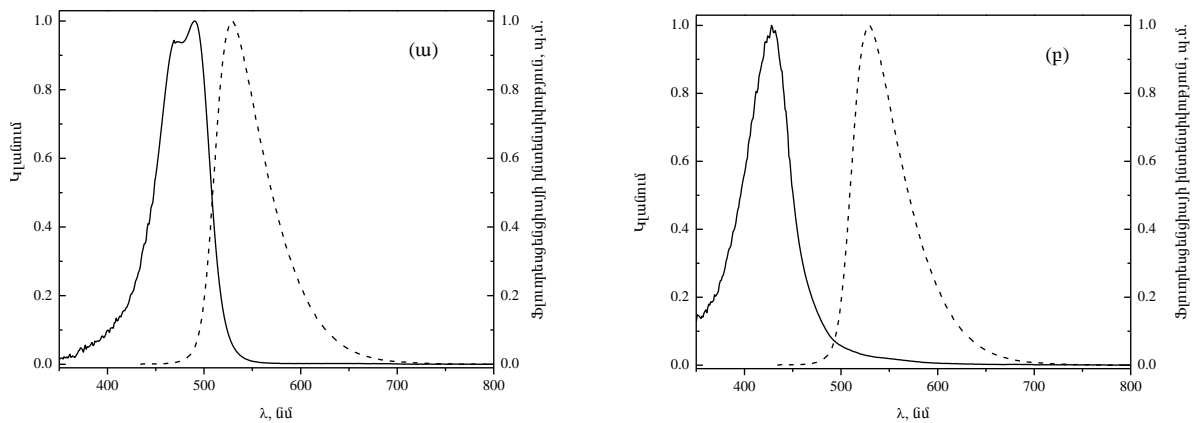
Միկրոհետերոգեն համակարգում ԱՆՀ-ի վարքը քննարկելուց առաջ նախ անհրաժեշտ է ուսումնասիրել նրա հատկությունները հոմոգեն համակարգերում՝ ն-հեպտանում, ջրում, ԴՄՍՕ-ում և ջուր+ԴՄՍՕ լուծույթում:

ԱՆՀ-ի \$ոստ\$իզիկական հատկությունների ուսումնասիրությունը ջուր+ԴՄՍՕ հոմոգեն լուծույթում. ԱՆՀ-ի ուսումնասիրությունը ԴՄՍՕ-ի ջրային լուծույթներում կարևորվում է ինչպես կիրառական, այնպես էլ հիմնարար տեսանկյունից: Ինչպես արդեն նշվել է, ԱՆՀ-ի էլեկտրոնային կլանման սպեկտրը չի համապատասխանում Լամբերտ-Բերի օրենքին՝ շնորհիվ մոլեկուլային ագրեգատացման:

Հաշվի առնելով, որ ԴՄՍՕ-ն օժտված է ջրի մոլեկուլների հետ ուժեղ ջրածնական կապեր առաջացնելու բացառիկ հատկությամբ և ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլների ինքնաստացումն ի հայտ է գալիս նույնիսկ ջրային լուծույթում [142], կարելի է ենթադրել, որ ԴՄՍՕ-ն կկանխի ջրում ԱՆՀ-ի պրոտոնացումը և դա կարող է հանդես գալ որպես

տարբեր վիճակների միջև (ԱՆ-ի ազատ հիմք, պրոտոնացված մոնոմեր և դիմեր) հավասարակշռության դեկավարման մոդել :

ԱՆՅ-ի վարքը ԴՄՍՕ+ջուր լուծույթում ուսումնասիրելու համար նախ գրանցվել են ԱՆՅ-ի կլանման և ֆլուորեսցենցիայի սպեկտրները ջրում և ԴՄՍՕ-ում: Ջրում կլանման և ֆլուորեսցենսային առաքման նորմավորված սպեկտրները ներկայացված են նկ.22(ա)-ում:

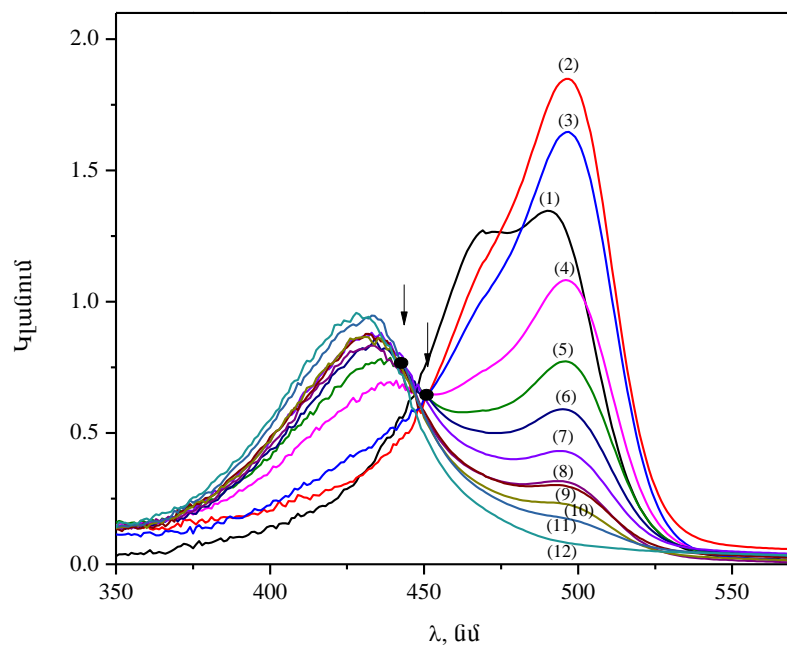


Նկ.22. ԱՆՅ-ի կլանման (—) և առաքման (- - -) նորմավորված սպեկտրները ջրում (ա) և ԴՄՍՕ-ում (բ): $[AN\bar{S}] = 4.31 \cdot 10^{-5}$ Մ կլանման չափումներ և $[AN\bar{S}] = 1.1 \cdot 10^{-5}$ Մ ֆլուորեսցենցիայի չափումների համար

Ջրային լուծույթում ԱՆՅ-ի կլանման սպեկտրում երևում են կլանման երկու մաքսիմումներ 468 և 490 նմ ալիքի երկարությունների տակ, որոնք, համապատասխանաբար, վերագրվում են դիմերային $((AN\bar{S}H)_2^{2+})$ և պրոտոնացված մոնոմերային $(AN\bar{S}H^+)$ ձևերին: Կարևոր է նշել, որ ԱՆՅ-ի կիրառված կոնցենտրացիան մոտ 10^{-5} Մ է, ուստի ավելի մեծ ագրեգատներ չեն առաջանում [82]: ԱՆՅ-ի ջրային լուծույթի առաքման սպեկտրն ունի մաքսիմում 529 նմ ալիքի երկարության տակ, որը համապատասխանում է նախկինում ստացված տվյալներին [73]: Դիմերային ձևի ֆլուորեսցենցիան գրանցելու համար ԱՆՅ-ի սկզբնական կոնցենտրացիան պետք է լինի 1×10^{-3} -ից բարձր: ԴՄՍՕ-ում ԱՆՅ-ի նորմավորված կլանման և առաքման սպեկտրները նույնպես գրանցված և ներկայացված են նկ.22(բ)-ում:

Կլանման սպեկտրն ունի մեկ մաքսիմում 428 նմ ալիքի երկարության տակ, իսկ առաքման սպեկտրը՝ 525 նմ ալիքի երկարության տակ, որոնք վերագրվում են ԱՆ-ի հիմնային ձևին և համապատասխանում են հիմնային ներկանյութի համար ստացված տվյալներին [74]:

ԴՄՍՕ-ի ավելացումը ԱՆՅ-ի ջրային լուծույթին հանգեցնում է վերջինիս կլանման սպեկտրի էական փոփոխությանը, ինչպես ներկայացված է նկ.23-ում: Սկզբում, երբ ԴՄՍՕ-ի փոքր քանակություն է ավելացվում ջրային լուծույթին, ԱՆՀ⁺-ին բնորոշ կլանման շերտը 490 նմ-ի ալիքի երկարության տակ աճում է, իսկ (ԱՆՀ)₂²⁺-ին բնորոշ կլանումը 468 նմ ալիքի տակ նվազում է և սպեկտրում հանդես է գալիս ուսի տեսքով (2-րդ և 3-րդ կորերը նկ.23-ում):



Նկ.23. ԱՆՅ-ի էլեկտրոնային կլանման սպեկտրի փոփոխությունը կախված ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայից: ԴՄՍՕ-ի մոլային բաժինները (1) 0; (2) 0.17; (3) 0.39; (4) 0.51; (5) 0.59; (6) 0.63; (7) 0.68; (8) 0.69; (9) 0.71; (10) 0.74; (11) 0.81; (12) 1

ԴՄՍՕ-ի հետագա ավելացումը հանգեցնում է 490 նմ-ի տակ կլանման շերտի նվազմանը և նոր կլանում է ի հայտ գալիս 428 նմ-ի

տակ՝ շնորհիվ դեպրոտոնացված (հիմնային) ԱՆ-ի, ինչպես արդեն նշված էր: Հայտնի է, որ նոսր լուծույթներում տարբեր լուծված նյութերի կլանումները գումարելի մեծություներ են: Երկու միմյանց փոխարկվող մասնիկների միջև հավասարակշռության ցանկացած փոփոխություն հանգեցնում է նրանց ներդրումների վերաբաշխմանը, ինչի արդյունքում փոփոխվում է հիմնական սպեկտրը [143]: Մեր դեպքում առաջին իզոբեստիկ կետն ի հայտ է գալիս 450 նմ ալիքի երկարության տակ՝ ԴՄՍՕ-ի 0.17-ից 0.68 մոլային բաժնի տիրույթում: ԴՄՍՕ-ի հետագա ավելացման հետ առաջանում է երկրորդ իզոբեստիկ կետը 443 նմ-ի տակ: Առաջին իզոբեստիկ կետի առկայությունը հստակ վկայում է այն մասին, որ (3) ռեակցիայում տեղի ունի հավասարակշռություն և ԴՄՍՕ-ի ավելացումը հանգեցնում է հիմնային վիճակի առաջացմանը: Երկրորդ իզոբեստիկ կետը վկայում է այն մասին, որ հաստատվել է մեկ ուրիշ հավասարակշռություն՝ շնորհիվ ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլների ինքնասոցման [144], իսկ ինչպես հայտնի է, ջրում ԴՄՍՕ-ի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլների միջև տեղի է ունենում նշանակալից ինքնասոցում [142]:

Նկ.23-ից պարզ է դառնում, որ համակարգում առկա են երեք տեսակի մասնիկներ՝ հիմնային (ԱՆ) (428 նմ), պրոտոնացված մոնոմերային (ԱՆՀ⁺) (490 նմ) և դիմերային ((ԱՆՀ)₂²⁺) (468 նմ) մասնիկներ:

Օգտվելով (5), (6) և (7) հավասարումներից, հաշվարկվել են գոյություն ունեցող երեք ձևերի կոնցենտրացիաները, որոնք ԴՄՍՕ-ի մոլային բաժնի արժեքների հետ միասին ներկայացված են աղյուսակ 15-ում:

Աղյուսակ 15

ԱՆ-ի հիմնային, պրոտոնացված մոնոմերային և դիմերային ձևերի կոնցենտրացիաները ԴՄՍՕ-ջուր համակարգում

ԴՄՍՕ-ի մոլային բաժինը	[ԱՆ], Մ	[ԱՆՀ ⁺], Մ	[(ԱՆՀ) ₂ ²⁺], Մ
0	-	1.77×10 ⁻⁵	1.27×10 ⁻⁵

ԴՄՍՕ-ի մոլային բաժինը	[ԱՆՐ], Մ	[ԱՆՐ H ⁺], Մ	[(ԱՆՐ H) ₂ ²⁺], Մ
0.17	1.27×10 ⁻⁶	2.69×10 ⁻⁵	7.47×10 ⁻⁶
0.39	7.1×10 ⁻⁶	2.39×10 ⁻⁵	6.08×10 ⁻⁶
0.51	2.25×10 ⁻⁵	1.56×10 ⁻⁵	2.51×10 ⁻⁶
0.59	2.94×10 ⁻⁵	1.07×10 ⁻⁵	1.52×10 ⁻⁶
0.63	3.36×10 ⁻⁵	7.90×10 ⁻⁶	8.05×10 ⁻⁷
0.68	3.67×10 ⁻⁵	5.43×10 ⁻⁶	4.93×10 ⁻⁷
0.69	3.87×10 ⁻⁵	3.52×10 ⁻⁶	4.53×10 ⁻⁷
0.71	3.92×10 ⁻⁵	3.06×10 ⁻⁶	4.22×10 ⁻⁷
0.74	4.03×10 ⁻⁵	2.06×10 ⁻⁶	3.90×10 ⁻⁷
0.81	4.15×10 ⁻⁵	1.33×10 ⁻⁶	1.27×10 ⁻⁷
1	4.31×10 ⁻⁵	-	-

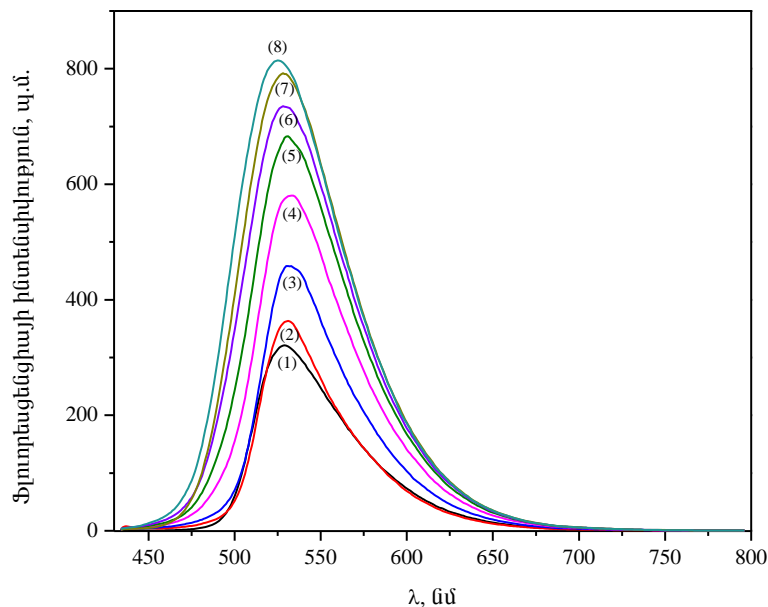
ԱՆՐ-ի ջրային լուծույթում տեղի ունեցող թթվահիմնային հավասարակշռության վրա ԴՄՍՕ-ի ազդեցությունը պարզաբանելու համար պետք է հաշվի առնել այն, որ ԴՄՍՕ-ն ունակ է ուժեղ ջրածնական կապերով կապվել ջրի մոլեկուլների հետ: Ջրից ԱՆՐ-ին պրոտոնի անցումն ընդգրկում է երկու փուլ, որոնք ներկայացված են (3) և (4) հավասարումների տեսքով: ԴՄՍՕ-ի ավելացումը լուծույթին 0.5 մոլային բաժնից ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում պրոտոնացված մոնոմեր-դիմեր հավասարակշռությունը շեղում է դեպի ձախ՝ հանգեցնելով դիմերի կոնցենտրացիայի նվազմանը և պրոտոնացված մոնոմերի կոնցենտրացիայի աճին, ինչպես հետևում է Նկ.23-ից և աղյուսակ 15-ի տվյալներից: Ավելին, դիմերման (4) ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունի (K_7) արժեքները նույնպես հաստատում են այս արդյունքերը: K_7 -ի արժեքները հաշվարկվել են համաձայն հետևյալ հավասարման՝

$$K_7 = \frac{[(\text{ՀՄՕ H})_2^{2+}]}{[\text{ՀՄՕ H}^+]^2} \quad (38)$$

ԴՄՍՕ-ի բացակայության դեպքում ջրային լուծույթում $K_7 = 4.04 \times 10^4 \text{ Մ}^{-1}$, մինչդեռ ԴՄՍՕ-ի ներկայությամբ K_7 -ն նվազում է մոտ 4 անգամ ($K_7 = 1 \times 10^4 \text{ Մ}^{-1}$): ԴՄՍՕ-ի հետագա ավելացումը կանխում է ԱՆՐ-ի և ջրի միջև անմիջական փոխազդեցությունը, քանի որ ԴՄՍՕ-ն ջրածնական կապերով ամուր կապվում է ջրի մոլեկուլների հետ: Արդյունքում ազատ ԱՆՐ-ի կոնցենտրացիան աճում է և, միաժամանակ,

պրոտոնացված մոնոմերի կոնցենտրացիան նվազում է (աղյուսակ 15): Երկրորդ իզոբեստիկ կետի (443 նմ) ի հայտ գալը ԴՄՍՕ-ի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում կարելի է բացատրել ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլների ինքնասոցմամբ, ինչը պայմանավորված է այլ հավասարակշռության առաջացմամբ:

Էլեկտրոնային կլանման սպեկտրից ստացված տվյալներից հետևում է, որ ԴՄՍՕ-ում միայն ԱՆ-ի հիմնային ձևն է առկա: Ուստի խելամիտ է ենթադրել, որ ԴՄՍՕ-ում ի հայտ եկող ֆլուորեսցենսային ազդանշանը պայմանավորված է ԱՆ-ի հիմնային ձևով: ԴՄՍՕ-ջուր խառնուրդում, որում ԱՆ-ի հիմնային վիճակն է առաջանում, ֆլուորեսցենսային ազդանշանի ինտենսիվությունն աճում է (նկ.24): Այսինքն ստացվում է, որ ջրում ԱՆ-ի պրոտոնացված ձևի քվանտային ելքը ցածր է:



Նկ.24. ԱՆ-ի ֆլուորեսցենցիայի սպեկտրի փոփոխությունը ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայից կախված: Առաջման սպեկտրները գրանցվել են 425 նմ գրգռման ալիքի տակ, $[ԱՆ] = 1.1 \times 10^{-5}$ Մ. ԴՄՍՕ-ի մոլային բաժիկները (1) 0; (2) 0.17; (3) 0.39; (4) 0.51; (5) 0.59; (6) 0.69; (7) 0.74; (8) 1.

Ակնհայտ է այն, որ ԱՆ-ի ներդրումն աճում է ԴՄՍՕ-ի քանակության աճի հետ: Չայտնի է, որ ամիսո խմբում պրոտոնացված

ԱՆ-ի ($ԱՆՀNH^+$) գրգռված մոլեկուլի առաքման շերտն ի հայտ է գալիս 550 նմ ալիքի երկարության տակ [73]: Այս ձևը, որը գոյություն ունի միայն գրգռված վիճակում, տարբեր է հիմնական վիճակում առկա կատիոնային ներկանյութից ($ԱՆՀ^+$), որը պրոտոնացված է ներցիկլիկ ազոտի ատոմով: Ներկա աշխատանքում ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ ԴՄՍՕ-ում և ջրում $ԱՆՀNH^+$ մասնիկները բացակայում են:

Ջրում և ԴՄՍՕ-ում ԱՆ-ի Φ լուորեսցենտային առաքման սպեկտրներից հաշվարկվել են ստոքսյան շեղման արժեքները ($\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{IE} - \bar{\nu}_{yE}$, որտեղ $\bar{\nu}_{IE}$ և $\bar{\nu}_{yE}$ -ն, համապատասխանաբար, կլանման և Φ լուորեսցենցիայի մաքսիմումներին համապատասխանող ալիքային թվերն են)՝ օգտվելով ստանդարտ գործողությունից [94]: Արժեքներն են 1504.6 և 4316.9 սմ⁻¹՝ համապատասխանաբար ջրում և ԴՄՍՕ-ում: Ինչպես նշված է վերևում, ջրային լուծույթում Φ լուորեսցենտային առաքումը պայմանավորված է պրոտոնացված մոնոմերային ձևով, իսկ ԴՄՍՕ-ում միայն հիմնային ձևն է առկա: Այդ պատճառով ստոքսյան շեղման արժեքի փոփոխությունը չի կարող բացատրվել լուծիչի բևեռայնության փոփոխությամբ: Կարելի է ենթադրել, որ ԱՆ-ի հիմնային ձևի մոտ գրգռված վիճակի դիպոլ մոմենտի և հիմնական վիճակի դիպոլ մոմենտի միջև տարբերությունն ավելի մեծ է, քան պրոտոնացված մոնոմերի մոտ, ինչի արդյունքում ԱՆ-ի ստոքսյան շեղման արժեքը մոտ երեք անգամ ավելի մեծ է, քան պրոտոնացված մոնոմերինը:

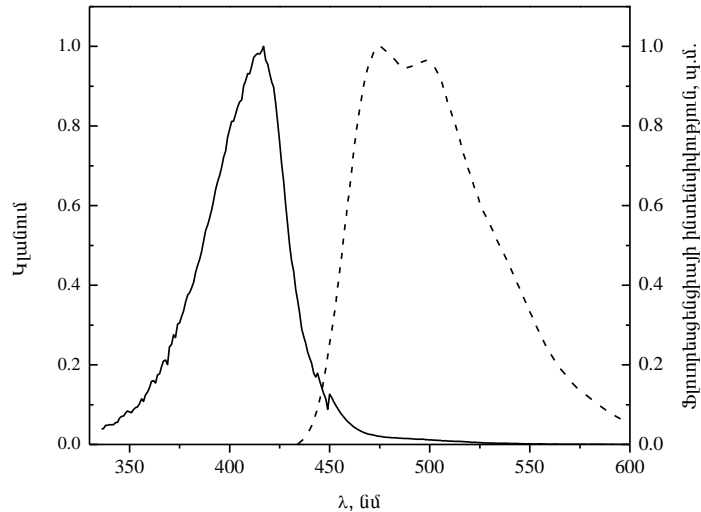
Այժմ, հիմնվելով ԱՆ-ի Φ նտոֆիզիկական հատկությունների վրա, քննարկենք միցելային համակարգի կառուցվածքային առանձնահատկությունները:

Ն-հեպան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ **շրջված** **միցելների**
ուսումնասիրությունը **ԱՆ-ի** **կիրառմամբ.** ԱՕՏ-ի շրջված միցելներում ԱՆ-ի Φ նտոֆիզիկական հատկություններն ուսումնասիրվել են էլեկտրոնային կլանման, ստացիոնար Φ լուորեսցենցիայի և Φ լուորեսցենտային անիզոտրոպիայի եղանակներով: Քանի որ ԱՕՏ-ը առաջացնում է բացասականորեն լիցքավորված շրջված միցելներ, ուստի ենթադրվում է, որ

կատիոնային նշանակրի և ՄԱՆ-ի բևեռային գլխիկների միջև տեղի ունեցող փոխազդեցությունը կուներնա նշանակալի ազդեցություն և ԱՆՅ-ի ֆոտոֆիզիկական հատկությունների վրա: Յետաքրքիր է ուսումնասիրել ԱՕՏ-ի շրջված միցելային նանոկաթիլներում ոչ ջրային բևեռային լուծիչի (ԴՄՍՕ), նանոկաթիլի չափսի և էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության ազդեցությունը լուծված նյութի (ներկանյութի) պտույտի վրա: Յայտնի է, որ շատ հաճախ կազմակերպված մոլեկուլային համախումբը հանգեցնում է նրանում պարփակված նշանակրի շարժունակության և դինամիկայի սահմանափակմանը: Նշանակրի ֆլուորեսցենցիայի ապաբևեռացումը բարդ միկրոհետերոգեն միջավայրում գտնվող ֆլուորոֆորի դինամիկայի վերաբերյալ տեղեկության բացատրման ամենահզոր և ամենազգայուն մեթոդն է:

Միկրոէմուլսիաների կառուցվածքային առանձնահատկությունները, որոնք ի հայտ են գալիս միկոդմից շնորհիվ ջուր-ԴՄՍՕ ուժեղ փոխազդեցության, մյուս կողմից կազմակերպված համակարգի ազդեցությամբ, կարելի է բացահայտել ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ շրջված միցելներում ԱՆՅ-ի սպեկտրալ վարքի հիման վրա (էլեկտրոնային կլանման, ֆլուորեսցենտային առաքման սպեկտրոսկոպիա և ֆլուորեսցենտային անիզոտրոպիա):

Նկ.25-ում պատկերված են ն-հեպտանում ԱՆՅ-ի կլանման և ֆլուորեսցենտային առաքման նորմավորված սպեկտրները: Ն-հեպտանում ԱՆՅ-ի կլանման սպեկտրը նկարագրվում է կլանման մեկ շերտով 417 նմ-ի տակ: Ֆլուորեսցենտային առաքման սպեկտրն ավելի կառուցվածքավորված է, այն նկարագրվում է երկու մաքսիմումներով 474 և 498 նմ ալիքի երկարությունների տակ: Նման արդյունքներ ստացվել են նաև նախկինում [73]: Կառուցվածքավորված առաքման սպեկտրները բնութագրական են որոշ ներկանյութերին ոչ բևեռային լուծիչներում՝ շնորհիվ ¹Լ₀ վիճակից առաքման [94]:



Նկ.25. Ն-հեպտանոլ մ ԱՆՀ-ի կլ անման (—) և ֆլ ու որեսցենտայ ին առաքման (- - -) նորմալորված սպեկտրները, $[ԱՆՀ]=4.23 \times 10^{-5}$ Մ էլ եկտրոնայ ին կլ անման և $[ԱՆՀ]=1.18 \times 10^{-5}$ Մ ֆլ ու որեսցենցիայ ի չ ախու մների համար

Ինչպես արդեն նշվել է, ԱՆՀ-ն կատիոնայ ին-հիմնայ ին տիպի ֆլ ու որեսցենտայ ին ներկանյութ է, որը շատ զգայուն է համակարգում առկա պրոտոնների նկատմամբ: H^+ իոնների ներկայ ու թյամբ տեղի է ունենում ԱՆՀ-ի պրոտոնացում, որին հաջորդում է ԱՆՀ H^+ -ի դիմերումը, ինչպես պատկերված է (3) և (4) հավասարումներում:

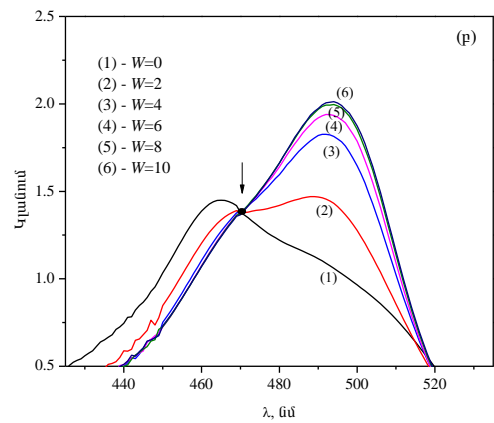
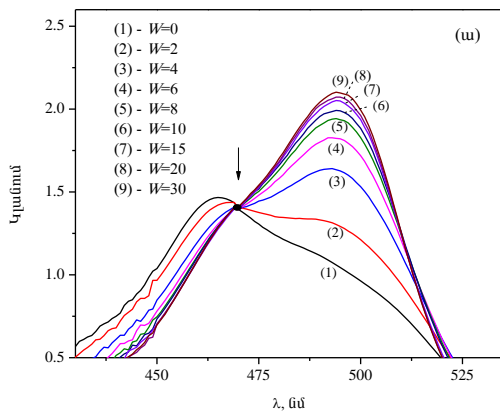
Ինչպես հայտնի է, ջրում ԱՆՀ-ի կլ անման սպեկտրը նկարագրվում է երկու մաքսիմումներով՝ 468 և 490 նմ-ի տակ, որոնք, համապատասխանաբար, վերաբերվում են դիմերայ ին $((ԱՆՀ)_2^{2+})$ և պրոտոնացված մոնոմերայ ին $(ԱՆՀH^+)$ ձևերին [98]:

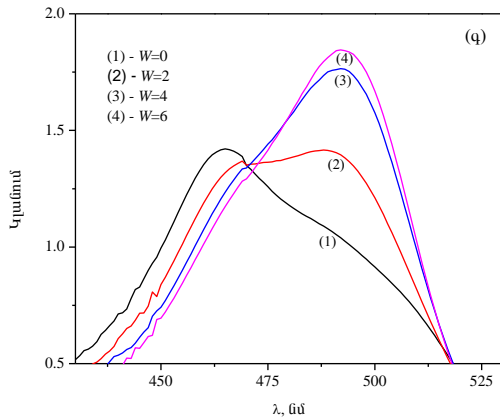
Նկ.26-ում բերված են Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր և Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ շրջված միցելներում ԱՆՀ-ի կլ անման սպեկտրները ջուր/ԴՄՍՕ տարբեր հարաբերակց ու թյ ու ններում և W-ի տարբեր արժեքներում:

W-ի մեծացման հետ $(ԱՆՀ)_2^{2+}$ -ին համապատասխանող կլ անումը 468 նմ-ի տակ նվազում է, իսկ $(ԱՆՀH^+)$ -ի կլ անումը 490 նմ-ի տակ աճում է (նկ.26): Բոլոր համակարգերի դեպքում 470 նմ-ի տակ առկա է

իզոբեստիկ կետ, ինչը վկայում է (4) ռեակցիայում հավասարակշռության հաստատման մասին: Նշված հավասարակշռության հաստատունը կարող է որոշվել համաձայն (38) հավասարման:

Չայտնի է, որ դիտվող կլանումները չեն ենթարկվում Լամբերտ-Բերի օրենքին և, ինչպես և նախորդ դեպքում, $[(\text{ԱՆՅՀ})_2^{2+}]$ -ը և $[(\text{ԱՆՅՀ})^+]$ -ը W -ի յուրաքանչյուր արժեքի համար հաշվարկվել են ըստ (8), (9) և (10) հավասարումների՝ հաշվի առնելով, որ միցելային համակարգում 417 նմ-ի տակ կլանում չի դիտվում (նկարը բերված չէ), այսինքն ԱՆՅ-ի բոլոր մոլեկուլները պրոտոնացված և տեղակայված են բևեռային ֆազի միջուկում:





Նկ.26. ԱՆՅ-ի կլ անման սպեկտրները Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջ ու ռ (ա), Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջ ու ռ +3ԴՄՍՕ (v/v) (բ) և Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջ ու ռ +9ԴՄՍՕ (v/v) (գ) շրջված միցելային համակարգերում W-ի տարբեր արժեքներում, $[ԱՆՅ]=4.23 \times 10^{-5} \text{ Մ}$

Մոնոմերային և դիմերային ձևերի կոնցենտրացիաները որոշելուց հետո հաշվարկվել են K_n -ի արժեքները 298.15 Կ ջերմաստիճանում: K_n -ի արժեքներից որոշվել է Գիբսի ստանդարտ ազատ էներգիայի փոփոխությունը (ΔG^0)՝ համաձայն ստանդարտ թերմոդինամիկական արտահայտության [85]՝

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (39)$$

ԱՆ-ի դիմերային ձևի առաջացման թերմոդինամիկական պարամետրերը ընդհանրացված են աղյուսակ 16-ում:

Աղյուսակ 16

Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջ ու ռ +ԴՄՍՕ շրջված միցելներում ԱՆՅ-ի դիմերման թերմոդինամիկական պարամետրերը՝ ԴՄՍՕ-ի տարբեր մոլային բաժինների և բևեռային ֆազի տարբեր պարունակությունների պայմաններում, T=298.15 Կ

$x_{ԴՄՍՕ}$	W	$K_n \times 10^{-4}, \text{ Մ}^{-1}$	$(-\Delta G, \text{ կՋ մոլ}^{-1})$
0	0	18.39	30.05
	2	6.67	27.54
	4	1.85	24.36

$x_{\text{ԴՄՍՕ}}$	W	$K_{\eta} \times 10^{-4}, \text{Մ}^{-1}$	$(-)\Delta G, \text{կՋ մոլ}^{-1}$
	6	0.81	22.30
	8	0.42	20.66
	10	0.30	19.86
	15	0.14	18.00
	20	0.13	17.75
	30	0.08	16.61
	2	3.90	26.21
	4	0.82	22.35
	6	0.32	20.04
0.20	8	0.18	18.52
	10	0.10	17.21
	12	0.07	16.13
	15	0.06	15.92
	20	0.01	12.09
	2	3.22	25.74
	4	0.67	21.84
0.43	6	0.29	19.75
	8	0.16	18.25
	10	0.12	17.51
	2	3.10	25.64
0.56	4	0.63	21.67
	6	0.25	19.38
	2	3.48	25.92
0.64	4	0.69	21.91
	6	0.28	19.70
	2	3.66	26.05
0.69	4	0.72	22.01
	6	0.25	19.40

Աղյուսակ 16-ի վերլուծությունը ցույց է տալիս, որ յուրաքանչյուր W -ի դեպքում ԴՄՍՕ-ի ավելացումը միգելային լուծույթին հանգեցնում է K_{η} -ի նվազեցմանը: Կարելի է ենթադրել, որ ինչպես և հոմոգեն լուծիչում, այնպես էլ միգելային լուծույթում ԴՄՍՕ-ն կանխում է դիմերային ձևի առաջացումը [98]: Այնուամենայնիվ, ի տարբերություն ծավալային միջավայրի, որտեղ K_{η} -ն նվազում է մոտ չորս անգամ ($4.04 \times 10^4 \text{ Մ}^{-1}$ –ից $1 \times 10^4 \text{ Մ}^{-1}$), ավելացված ԴՄՍՕ-ի նույն քանակության դեպքում միգելային համակարգում K_{η} -ն նվազում է միայն երկու անգամ ($6.67 \times 10^4 \text{ Մ}^{-1}$ -ից $3.90 \times 10^4 \text{ Մ}^{-1}$): Ավելին, միգելային համակարգում նույնիսկ ԴՄՍՕ-ի բարձր կոնցենտրացիայի դեպքում ԱՆ-ի հիմնային ձևը չի առաջանում: Դավկայում է այն մասին, որ ԴՄՍՕ-ն կարող է ազդել

միայն (4) հավասարակշռության վրա: Դակարոդ է բացատրվել ԱՕՏ-ի և ԱՆ-ի մոլեկուլների միջև փոխազդեցությանը: Նկ.26-ից երևում է, որ բևեռային ֆազի բացակայության պայմաններում ամբողջ ԱՆ-ն պրոտոնացված է և նրա դիմերային ձևն առաջացել է շնորհիվ ԱՕՏ-ում առկա մնացորդային ջրի ($W \approx 0.3[145]$): Ջրի ավելացումը հանգեցնում է դիմերային ձևի քանակի նվազեցմանը և պրոտոնացված մոնոմերային ձևի կոնցենտրացիայի մեծացմանը: Եվ դիմերային, և մոնոմերային ձևերը լիցքավորված են դրականապես և կապված են բացասական լիցք կրող ԱՕՏ-ի բևեռային գլխիկներին: Կարելի է ենթադրել, որ, ի տարբերություն հոմոգեն միջավայրի, միցելային համակարգում ԴՄՍՕ-ն չի կարող ազդել (3) հավասարակշռության վրա՝ շնորհիվ ԱՕՏ-ի բևեռային գլխիկների և ԱՆՀ⁺-ի միջև ուժեղ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության: Արդյունքում ԱՆ-ի հիմնային ձևը չի առաջանում:

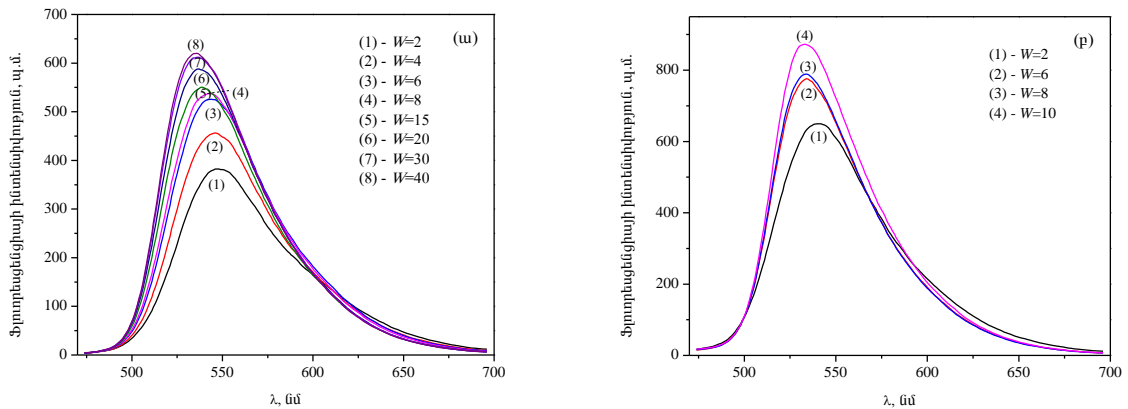
Բևեռային ֆազի բոլոր բաղադրությունների դեպքում W -ի մեծացման հետ տեղի է ունենում K_p -ի կտրուկ նվազում: Նմանատիպ արդյունքներ ստացվել են ԱՆՀ⁺ -ի դիմերման համար ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր համակարգում [73]: Կարելի է ենթադրել, որ բևեռային ֆազի ավելացման հետ տեղի է ունենում միցելների չափսերի փոփոխություն, որի շնորհիվ մեծանում է ջրի հասանելիությունը մակերևույթին: Այդ պատճառով ջրի քանակի և շարժունակության մեծացումը նպաստում է դիմերային ձևի դիսոցմանը:

ΔG^0 -ի արժեքներից պարզ է դառնում, որ ներկանյութի ինքնաբերաբար ագրեգատացումը գերակշռող է բևեռային ֆազի նվազագույն պարունակության և ԴՄՍՕ-ի բացակայության պայմաններում: ԴՄՍՕ-ի ավելացման հետ ΔG^0 -ն աճում է:

Չարկ է նշել, որ ԴՄՍՕ-ի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում իզոբեստիկ կետը այնպես հստակ չի ստացվում, ինչպես ցածր կոնցենտրացիաների դեպքում (նկ.26(գ))՝ շնորհիվ ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլների ինքնաառցման [142, 144]:

Նկ.27-ում բերված են ԱՆ-ի ֆլուորեսցենտային առաքման սպեկտրները ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր և ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ

շրջված միցելային համակարգերում նանոկաթիլի տարբեր չափերի դեպքում: Յարկ է նշել, որ ԱՕՏ-ի շրջված միցելներում միակ առաքող մասնիկը ԱՆՀ⁺-ն է, քանի որ կլանման սպեկտրներից պարզ է, որ ԱՆ-ի հիմնային ձևն ամբողջությամբ պրոտոնացված է: Իսկ դիմերային ձևի ֆլուորեսցենցիայի գրանցման համար անհրաժեշտ է, որպեսզի ԱՆՀ-ի սկզբնական կոնցենտրացիան մեծ լինի 1×10^{-3} Մ [98]:



Նկ.27. Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջր (ա) և Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջր+ԴՄՍՕ (v/v) (բ) շրջված միցելներում ԱՆՀ-ի ֆլուորեսցենցիային առաքման սպեկտրները W-ի տարբեր արժեքների պայմաններում: Առաքման սպեկտրները գրանցվել են 425 նմ գրգռման ալիքի տակ, [ԱՆՀ]= 1.18×10^{-5} Մ

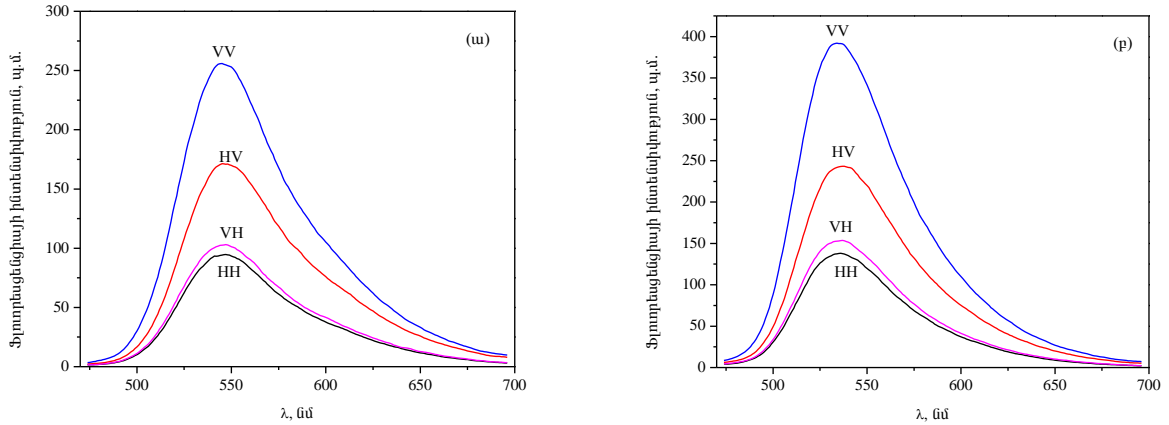
Նկ.27-ից հետևում է, որ նանոկաթիլի մեծացման հետ ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվությունն աճում է: Ավելի ն, տվյալ W-ի դեպքում ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվությունն աճում է ԴՄՍՕ-ի ավելացմանը զուգընթաց: Այս տվյալները հաստատում են կլանման չափումներից ստացված արդյունքները: ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայի մեծացումը հանգեցնում է պրոտոնացված մոնոմեր-դիմեր (4) հավասարակշռության տեղաշարժին դեպի ձախ: Արդյունքում դիմերային ձևի կոնցենտրացիան նվազում է, իսկ պրոտոնացված մոնոմերի կոնցենտրացիան աճում է: Նույն հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է ձախ նաև նանոկաթիլի չափի մեծացման հետևանքով: Այդ պատճառով W-ի մեծացման հետ ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվությունն աճում է:

Ձրուժմ ԱՆՅՀ⁺ -ի Φ լուորեսցեստային առաքման մաքսիմումը դիտվում է 529 նմ-ի տակ [98], մինչդեռ ԱՕՏ-ի շրջված միցելներում դիտվում է լայն բառաբրոմային շեղում: Նանկաթիլի չափսի մեծացման հետ առաքման սպեկտրում դիտվում է կապույտ շեղում: Յարկ է նշել, որ ԱՕՏ-ի շրջված միցելներում ԱՆՅՀ⁺ -ի կլանման մաքսիմումը ևս բառաբրոմ շեղված է: Այստեղ ևս դիտվում է մաքսիմումի հիպոթրոմային շեղում, երբ W -ն աճում է 2-ից մինչև 20: Սակայն, յուրաքանչյուր համակարգում նույնիսկ W -ի հասանելի ամենամեծ արժեքի դեպքում կլանման և Φ լուորեսցեստային առաքման մաքսիմումները չեն ընդունում նույն արժեքները, ինչ հոմոգեն միջավայրում, ինչը վկայում է այն մասին, որ ԱՕՏ-ի շրջված միցելներում ներկանյութի մոլեկուլի միկրոմիջավայրը նշանակալիորեն տարբերվում է ծավալային ջրում և ջուր+ԴՄՍՕ լուծույթում նրան շրջապատող միկրոմիջավայրից: ԱՕՏ-ի շրջված միցելներում ԱՆՅՀ⁺-ի կլանման մաքսիմումը W -ի առավելագույն արժեքի դեպքում մոտ 82 սմ^{-1} -ով բարձր է, քան $W=2$ -ի դեպքում, իսկ Φ լուորեսցեստային առաքման սպեկտրը 448 սմ^{-1} -ով է բարձր, քան $W=2$ շրջված միցելներում: Առավելագույն W -ի դեպքում ($6 \leq W \leq 30$ ԴՄՍՕ-ի տարբեր պարունակությունների դեպքում) և $W=2$ շրջված միցելներում կլանման և Φ լուորեսցեստային առաքման մաքսիմումների շեղումների այսպիսի տարբերությունը վկայում է այն մասին, որ ԱՆՅՀ⁺ -ի առաջին գրգռված վիճակի դիպոլ մոմենտը ավելի մեծ է, քան նրա էլեկտրոնային հիմնական վիճակի դիպոլ մոմենտը: Յարկ է նշել, որ ԴՄՍՕ-ի առկայությամբ ալիքի երկարությունների շեղումները կրկին նույնն են: Քանի որ ԱՆՅՀ⁺ -ի լուծելիությունը n -հեպտանում շատ փոքր է, ուստի քիչ հավանական է, որ ԱՕՏ-ի շրջված միցելային համակարգում այն կբաշխվի ոչ բևեռային n -հեպտան Φ ազում: Կարելի է ենթադրել, որ նշանակրի մոլեկուլները հիմնականում կտեղաբաշխվեն ջրային միջավայրում կամ ԱՕՏ-ի շրջված միցելների մակերևույթին: Որպեսզի ավելի լավ ուսումնասիրվի ներկանյութի մոլեկուլների հնարավոր տեղակայումը, կատարվել են Φ լուորեսցեստային անիզոտրոպիայի չափումներ:

3.2.3. Միցելային միջուկի միկրոմիջավայրի հետազոտությունը \$L\$ ու որեցենտային անիզոտրոպիայի որոշման եղանակով

\$L\$ ու որեցենտային անիզոտրոպիան կարևոր տեղեկություններ է տալիս \$L\$ ու որեցենտային ներկանյութի մոլեկուլի շուրջը գտնվող միջավայրի միկրոմածոցիկոլային մասին: Երբ ներկանյութի մոլեկուլը կապվում է հակառակ լիցքով լիցքավորված միցելի հետ, ներկանյութ-միցել մակերևույթը էականորեն փոխվում է [85]: Ն-հեպտանում ԱՆՀ-ի անիզոտրոպիան ընդունում է 0.00034 արժեքը, ինչը համապատասխանում է ավելի վաղ ներկայացված տվյալներին [74]: Ջրում ԱՆ-ի անիզոտրոպիան 0.013 է: Անիզոտրոպիայի արժեքի թույլ աճ է գրանցվել ԴՄՍՕ-ի լուծույթում (0.013 ջրում և 0.016 ԴՄՍՕ-ում): ԱՆՀ-ի \$L\$ ու որեցենտային անիզոտրոպիայի աճը ԴՄՍՕ-ում լուծիչի մածոցիկոլային մեծացման անմիջական հետևանք է: Անիզոտրոպիայի արժեքն էականորեն փոխվում է ՄԱՆ-ի ներկայությամբ:

\$L\$ ու որեցենտային անիզոտրոպիայի հաշվարկի համար անհրաժեշտ է գրանցել նմուշի \$L\$ ու որեցենցիայի սպեկտրները բևեռացուցիչի տարբեր դիրքերում, և, համաձայն (30) հավասարման, որոշել անիզոտրոպիայի արժեքները՝ ելնելով \$L\$ ու որեցենտային առաքման մաքսիմումների ինտենսիվության արժեքներից: Նկ.28-ում բերված են ԱՆՀ-ի \$L\$ ու որեցենտային առաքման սպեկտրները Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր և Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ միցելային համակարգերում՝



Նկ.28. ԱՆՅ-ի \$I\$ ու որոշ ցենտայ ին առաքման սպեկտրները ն-հեպտան/ԱՕՏ/չ ու ղ (ա) և ն-հեպտան/ԱՕՏ/1/2 ու ղ + 3/4 ՄՍՕ (v/v) (բ) միցելայ ին համակարգերում մ բևեռացու ցիչ ի տարբեր դիրքերում, երբ $W=2$

Աշխատանքին ավելի կոկիկ տեսք հաղորդելու համար ներկայացված են միայն երկու սպեկտրներ, իսկ անիզոտրոպիայի հաշվարկի համար չափումներն իրականացվել են W -ի վերը նշված բոլոր արժեքների համար և աղյուսակ 17-ում ներկայացված են ԱՆՅ-ի \$I\$ ու որոշ ցենտայ ի ազդանշանի ինտենսիվությունները ջ ու ղ / ՄՍՕ տարբեր հարաբերություններով միցելայ ին համակարգերում մ բևեռացու ցիչ ի տարբեր դիրքերում՝ W -ի արժեքից կախված՝

Աղյուսակ 17

\$I\$ ու որոշ ցենտայ ին առաքման ազդանշանի ինտենսիվության և անիզոտրոպիայի արժեքները բևեռացու ցիչ ի տարբեր դիրքերում և ՄՍՕ-ի տարբեր պարունակության պայմաններում W -ից կախված

W	I_{HH}	I_{HV}	I_{VV}	I_{VH}	R
0	99.647	181.826	251.218	108.863	0.081
ն-հեպտան/ԱՕՏ/չ ու ղ					
2	94.761	171.320	256.003	103.001	0.111
4	110.134	201.551	298.123	123.070	0.097
6	116.290	220.786	327.214	133.536	0.088
8	118.313	210.007	313.367	129.307	0.109
10	121.667	221.246	332.601	137.213	0.100
15	133.150	236.567	354.637	147.025	0.107
20	137.304	243.863	368.941	153.517	0.105
30	136.269	247.740	378.441	156.148	0.100

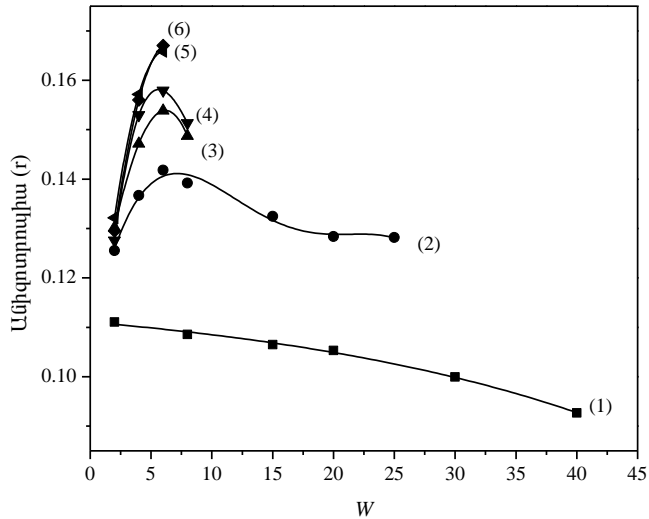
40	124.445	226.742	349.064	146.643	0.093
ն-հ ե պտան/ԱՕՏ/1ջ ու ը +1ԴՄՍՕ (v/v)					
2	117.938	208.803	326.113	128.745	0.126
4	152.581	270.600	445.052	170.145	0.137
6	161.017	282.814	464.373	176.765	0.142
8	169.144	295.795	481.786	185.501	0.139
10	170.826	302.287	486.415	189.579	0.130
12	171.601	306.248	481.996	190.114	0.123
15	178.592	310.850	492.302	193.992	0.132
20	179.943	312.579	495.498	197.830	0.128
25	184.590	323.351	509.743	201.942	0.128

Աղյ ու ս ա կ 17

(2 ա ր ու Ն ա կ ու թ յ ու Ն)

<i>W</i>	I_{HH}	I_{HV}	I_{VV}	I_{VH}	<i>R</i>
ն-հ ե պտան/ԱՕՏ/1ջ ու ը +3ԴՄՍՕ (v/v)					
2	138.085	243.294	392.014	153.549	0.130
4	166.199	293.749	492.751	183.693	0.147
6	179.911	316.832	536.950	197.291	0.154
8	182.189	321.535	538.131	200.055	0.149
ն-հ ե պտան/ԱՕՏ/1ջ ու ը +5ԴՄՍՕ (v/v)					
2	139.517	248.078	386.185	150.962	0.128
4	166.682	291.384	491.477	182.356	0.153
6	174.917	307.049	525.755	191.661	0.158
8	173.418	310.130	531.516	193.620	0.151
ն-հ ե պտան/ԱՕՏ/1ջ ու ը +7ԴՄՍՕ (v/v)					
2	157.394	282.124	454.482	175.296	0.130
4	190.513	337.407	579.068	212.213	0.156
6	193.860	336.807	591.466	212.560	0.167
ն-հ ե պտան/ԱՕՏ/1ջ ու ը +9ԴՄՍՕ (v/v)					
2	158.128	280.733	447.412	172.993	0.132
4	193.610	340.369	590.943	215.575	0.157
6	203.413	360.729	635.535	224.469	0.166

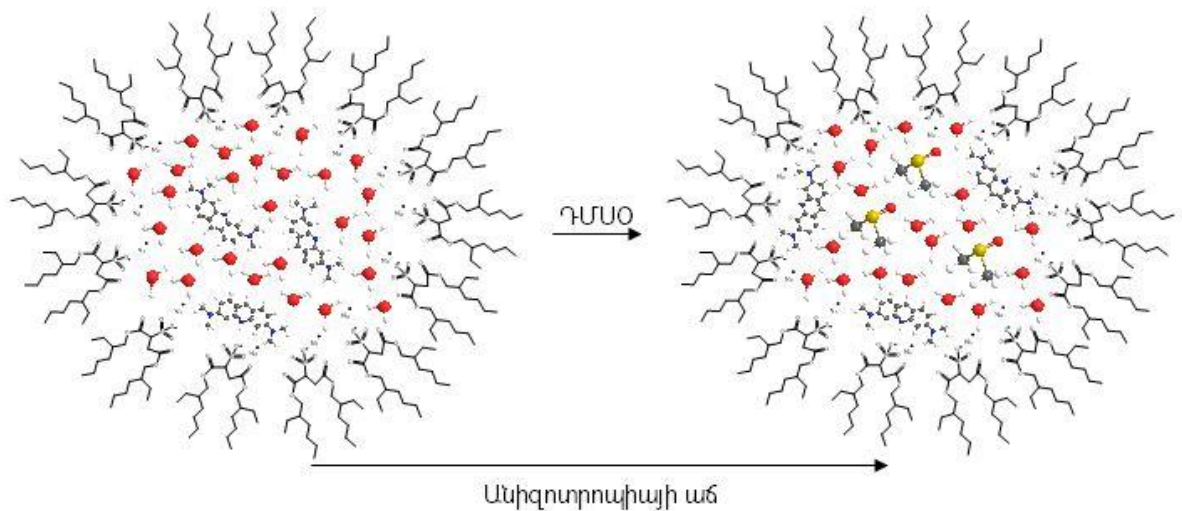
Ստացված արդյ ու ն ք ն եր ն ա վ ե լ ի ա կ ն առ ու ղ ա ր ձ ն ե լ ու , ի ն չ ա փ ս ն ա ն *W*-ի ազդեց ու թ յ ու ն ն առ ա վ ե լ ը ն դ գ ծ ե լ ու ն պ ա տ ա կ ո վ ն կ .29-ու մ ն եր կ այ ա գ վ ած է \$ ի ու ո Ր ե ս գ ե ն տ այ ի ն ա ն ի զ ո տր ո պ ի այ ի կ ա փ ա վ ած ու թ յ ու ն ը *W*-ի գ ջ ու ը /ԴՄՍՕ տ ա ր ք ե Ր հ ա ր ա ք ե Ր ա կ ց ու թ յ ու ն ն եր ի դ ե պ ու մ`



Նկ.29. Ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռային ֆազ շրջված միցելային համակարգում ԱՆՅ-ի ξ ռոտորեսցենտային անիզոտրոպիայի (r) կախվածությունը W -ից: Բևեռային ֆազի բաղադրությունը՝ (1) ջուր, (2) 1ջուր+1ԴՄՍՕ (v/v), (3) 1ջուր+3ԴՄՍՕ (v/v), (4) 1ջուր+5ԴՄՍՕ, (5) 1ջուր+7ԴՄՍՕ (v/v), (6) 1ջուր+9ԴՄՍՕ (v/v):

Ինչպես երևում է նկ.29-ից՝ անիզոտրոպիայի արժեքը W -ի քննարկված ամբողջ տիրույթում ընդունում է նկատելիորեն ավելի բարձր արժեք, քան ջրում և ԴՄՍՕ-ում: Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր համակարգում W -ի մեծացման հետ ξ ռոտորեսցենտային անիզոտրոպիան նվազում է, ինչը վկայում է W -ի, այսինքն նանոկաթիլի չափսի մեծացման հետ նշանակրի մոլեկուլի պտտական ազատության մեծացման մասին: W -ի առավելագույն արժեքի դեպքում անիզոտրոպիայի արժեքը դեռևս ավելի մեծ է, քան մաքուր լուծիչում (ջուր և ջուր+ԴՄՍՕ խառնուրդ): Սա պայմանավորված է նրանով, որ ծավալային միջավայրի համեմատ շրջված միցելներում ներկանյութի մոլեկուլները ենթարկվում են որոշակի սահմանափակման: Այսպիսի կապված ջրում միկրոմիջավայրը խիստ տարբերվում է ծավալային ջրում եղած միկրոմիջավայրից, որի արդյունքում էլ ստացված անիզոտրոպիան նույնիսկ W -ի մեծ արժեքների դեպքում ավելի մեծ է, քան ծավալային միջավայրում:

ԴՄՍՕ-ի ավելացման հետ տեղի է ունենում $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ իոնների և H_2O_2 -ի անհոտորոպիայի աճ, ինչը վկայում է այն մասին, որ ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց ԴՄՍՕ-ի և ջրի մոլեկուլների միջև առկա ուժեղ ջրածնական կապերը դարձնում են ներկանյութի մոլեկուլի միկրոմիջավայրն ավելի կոշտ: Ինչպես արդեն նշվել է, ԴՄՍՕ-ի ավելացումը հանգեցնում է էլեկտրահաղորդականության պերկոլյացիայի թուլացմանը՝ շնորհիվ միցելային մակերևույթի կոշտության մեծացման: Էլեկտրոնային կլանման սպեկտրները ցույց են տալիս, որ ներկանյութը հիմնականում տեղակայված է շրջված միցելների մակերևույթին, ինչպես պատկերված է նկ.30-ում:



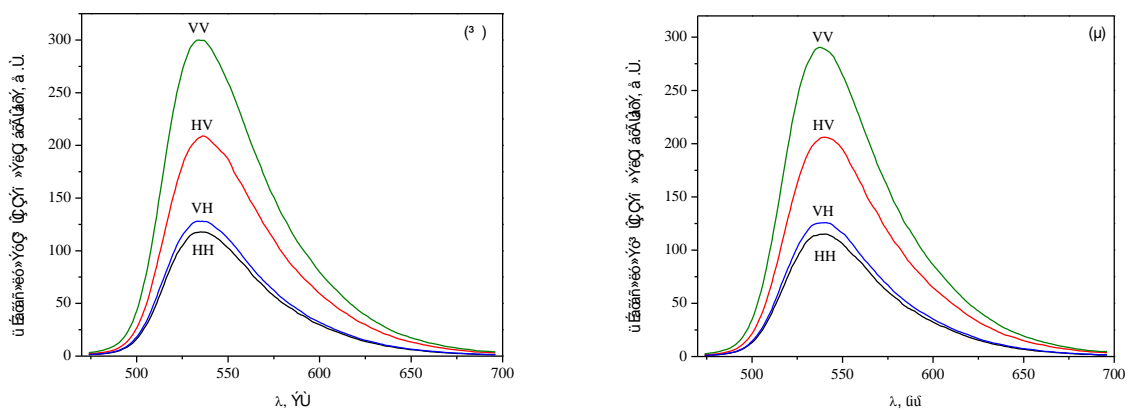
Նկ.30. ԱՆՀ-ի տեղաբաշխումը ջրում և ջրում+ԴՄՍՕ պարունակող շրջված միցելներում

Ավելին, ցույց է տրվել նաև, որ ԴՄՍՕ-ի քանակության մեծացումը բերում է ՄԱՆ-ի բևեռային գլխիկների հիդրատացման թուլացմանը [62]: Ուստի կարելի է ենթադրել, որ ԴՄՍՕ-ն նպաստում է ԱՆՀ⁺-ի և ՄԱՆ-ի բևեռային գլխիկների կապմանը՝ հանգեցնելով ներկանյութի մոլեկուլի պոտանկան ազատության ավելի մեծ սահմանափակմանը:

Նկ.29-ից երևում է նաև, որ ԴՄՍՕ-ի բոլոր կոնցենտրացիաների դեպքում W -ից անհոտորոպիայի կախվածության կորերում առկա է բեկման կետ մոտ $W=6$ տիրույթում: Յարկ է նշել, որ W -ի արժեքների նույն տիրույթում ծավալաչափական ուսումնասիրությունների

արդյունքում նույնպես ստացվել է շրջման կետ, որի պատճառները մանրամասն քննարկվել են: [137] աշխատանքում ցույց է տրվել, որ ԱՕՏ-ի շրջված միցելներում ներկանյութի մոլեկուլների բոլոր ֆոտոֆիզիկական պարամետրերը, որպես ֆունկցիա W -ից, ունեն հստակ շրջման կետ $W \approx 8$ տիրույթում: Ավելի ին, ենթադրվել է, որ նշանակրի մոլեկուլային չափսն ու հատկությունները չեն ազդում ԱՕՏ-ի շրջված միցելներում պարփակված ջրի հատկությունների հանկարծակի փոփոխության վրա: Այս տվյալները լիովին համապատասխանում են մեր կողմից ստացված շրջման կետի հետ:

Որպեսզի համոզվենք, որ ԴՄՖ և ԱՑՆ պարունակող միցելային համակարգերում ϕV -ի փոքրացման մեջ միջմիցելային փոխազդեցություններն ունեն հիմնական դերը, որոշվել է միցելային համակարգում Φ նուորեսցենտային անիզոտրոպիան, որտեղ որպես մոլեկուլային նշանակիր կրկին կիրառվել է ԱՆՐ-ն: Ինչպես արդեն նշվել է, Φ նուորեսցենտային անիզոտրոպիայի հաշվարկման համար գրանցվում են Φ նուորեսցենցիայի սպեկտրները՝ գրգռման և առաքման բևեռացուցիչների տարբեր դիրքերում: Կրկնությունից խուսափելու համար նկ.31-ում բերված են բևեռացուցիչների տարբեր դիրքերում ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջ ու $\rho+1$ ԴՄՖ (v/v) և ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջ ու $\rho+1$ ԱՑՆ (v/v) միցելային համակարգում ԱՆՐ-ի Φ նուորեսցենցիայի սպեկտրները 298.15 Կ ջերմաստիճանում, երբ $W=12$:



Նկ.31. ԱՆՐ-ի Φ նուորեսցենցիայի սպեկտրները ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջ ու $\rho+1$ ԴՄՖ (v/v) (ա) և ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջ ու $\rho+1$ ԱՑՆ (v/v) (բ)

միցել այ ին համակարգում բնեռացուցիչի տարբեր դիրքերում,
 $[UOS]=0.106$ մոլ /կգ, 298.15 Կ և $W=12$

Այդ ուսակ 18-ում և 19-ում ներկայացված են, համապատասխանաբար, ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՖ և ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԱՑՆ միցելային համակարգերում ԱՆՐ-ի ֆլուորեսցենտային ազդանշանի ինտենսիվությունները բնեռացուցիչի տարբեր դիրքերում նանոկաթիլի չափսից և ջուր/ԴՄՖ (ԱՑՆ) ծավալային հարաբերությունից կախված՝

Այդ ուսակ 18

ԱՆՐ-ի ֆլուորեսցենտային ազդանշանի ինտենսիվության արժեքները ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՖ շրջված միցելներում բնեռացուցիչի տարբեր դիրքերում W -ի արժեքից կախված

W	I_{HH}	I_{HV}	I_{VV}	I_{VH}	I_{HH}	I_{HV}	I_{VV}	I_{VH}
ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջուր+1ԴՄՖ				ն-հեպտան/ԱՕՏ/1ջուր+1ԴՄՖ				
2	88.110	157.170	222.175	94.217	83.143	150.915	212.108	90.603
4	98.831	176.872	253.429	106.147	97.103	174.340	255.040	107.217
6	106.786	192.368	276.437	116.553	106.225	187.746	274.683	116.530
8	109.798	194.275	280.557	119.527	118.411	212.189	311.701	135.303
10	114.329	204.036	293.823	126.658	126.354	224.886	320.628	140.135
12	117.941	208.937	299.928	128.049	131.261	234.338	334.836	148.230
15	124.762	219.229	313.269	134.699	-	-	-	-
20	121.726	214.891	310.284	135.066	-	-	-	-
25	126.501	220.861	315.200	137.724	-	-	-	-
ն-հեպտան/ԱՕՏ/1ջուր+3ԴՄՖ				ն-հեպտան/ԱՕՏ/1ջուր+8ԴՄՖ				
2	91.654	165.094	228.358	98.515	89.948	162.254	222.582	99.216
4	95.259	172.333	246.725	106.132	101.273	181.634	252.502	108.590
6	112.784	201.956	289.895	123.583	111.342	200.878	282.882	122.559
8	123.421	222.099	319.006	136.343	123.997	221.600	314.248	137.475
10	133.306	239.125	339.721	148.387	134.089	240.925	340.046	150.832

Աղյուսակ 19

ԱՆՅ-ի ֆլուորեսցենսային ազդանշանի ինտենսիվություն ան արժեքները ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԱՑՆ շրջված միցելներում քլորացուցիչի տարբեր դիրքերում W-ի արժեքից կախված

W	I _{HH}	I _{HV}	I _{VV}	I _{VH}
ն-հեպտան/ԱՕՏ/5ջուր+1ԱՑՆ				
2	86.360	155.527	226.106	96.438
4	97.254	176.126	251.868	110.137
6	106.022	189.100	272.631	115.482
8	107.808	195.974	275.153	119.602
10	112.447	204.173	285.182	124.257
12	114.974	206.093	290.480	125.754
15	109.759	199.322	281.105	125.194
20	117.871	209.871	291.968	130.638
25	122.642	215.195	301.744	134.028
ն-հեպտան/ԱՕՏ/1ջուր+1ԱՑՆ				
2	92.113	165.951	231.990	98.757
4	96.533	174.823	253.649	109.005
6	108.849	195.016	271.033	118.112
8	105.133	190.146	259.731	117.415
10	117.206	210.237	282.790	128.560
12	121.128	219.430	294.203	133.919
15	126.723	227.844	299.026	138.945
ն-հեպտան/ԱՕՏ/1ջուր+3ԱՑՆ				
2	92.970	167.606	229.189	99.799
4	94.923	171.105	235.305	103.027
6	99.037	177.353	243.455	108.116
8	108.744	197.543	263.472	118.857
10	110.625	197.388	257.357	119.190
12	118.002	209.959	271.279	127.168
15	124.081	224.054	286.230	135.946

Աղյուսակ 20-ում բերված են ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր, ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՖ և ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԱՑՆ միցելային համակարգերի անիզոտրոպիայի արժեքները՝ կախված W-ից:

Ինչպես ԴՄՍՕ-ի առկայություն դեպքում, այնպես էլ այստեղ ԱՆՅ-ի անիզոտրոպիայի արժեքները միցելային միջավայրում շատ ավելի մեծ են հոմոգեն լուծիչներում (ն-հեպտան և ջուր) ունեցած արժեքներից: Դա նշանակում է, որ շրջված միցելների միջուկում

ԱՆՅ-ի շուրջը գտնվող միկրոմիջավայրը խիստ տարբերվում է հոմոգեն լուծիչներում առկա միկրոմիջավայրից:

Աղյուսակ 20

Ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր, ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՖ և ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԱՑՆ միցելային համակարգերում ԱՆՅ-ի ֆլուորեսցենսային անիզոտրոպիայի արժեքները ջուր/ԴՄՖ (ԱՑՆ) տարբեր հարաբերակցություների և W-ի տարբեր արժեքների պայմաններում 298.15 Կ ջերմաստիճանում

W	անիզոտրոպիա (r)			
	Ջուր	5ջուր+1ԴՄՖ	1ջուր+1ԴՄՖ	1ջուր+3ԴՄՖ
2	0.11105	0.09692	0.08808	0.08728
4	-	0.10020	0.09771	0.08676
6	-	0.09546	0.10009	0.09366
8	0.10855	0.09817	0.08692	0.09096
10	-	0.09088	0.08690	0.08433
12	-	0.09698	0.08124	-
15	0.10651	0.09735	-	-
20	0.10531	0.09127	-	-
25	0.09994	0.09389	-	-
	1ջուր+8ԴՄՖ	5ջուր+1ԱՑՆ	1ջուր+1ԱՑՆ	1ջուր+3ԱՑՆ
2	0.07512	0.09143	0.09198	0.08365
4	0.08994	0.08554	0.08673	0.08174
6	0.08518	0.09237	0.08559	0.07903
8	0.08510	0.08133	0.06921	0.06840
10	0.07827	0.08089	0.07014	0.06546
12	-	0.08777	0.06621	0.06219
15	-	0.07305	0.06161	0.05243
20	-	0.07840	-	-
25	-	0.08622	-	-

Չարկ է նշել, որ մոլեկուլային նշանակրի գտնվելու վայրն ավելի վաղ մանրամասն նկարագրվել է: Նույնիսկ աննշան քանակությամբ ջրի (H^+ իոնների) առկայության դեպքում տեղի է ունենում ԱՆՅ-ի պրոտոնացում՝ առաջացնելով ԱՆՅ H^+ իոններ, որոնք անլուծելի են ոչ բևեռային օրգանական լուծիչում և մնում են միցելային միջուկի ներսում [73]: Ներկայումս դրական լիցքավորված մոլեկուլների և ԱՕՏ-ի բացասական լիցքավորված բևեռային գլխիկների միջև կարող է տեղի ունենալ ձգողական

Էլ Եկտրաստատիկ փոխազդեցություն, ինչն էլ իր հերթին է ազդում անիզոտրոպիայի արժեքի վրա:

ԴՄՖ-ի և ԱՅՆ-ի ներկայությունը r -ի արժեքներն ավելի փոքր են ջրի համեմատ: Ավելին, երկու դեպքում էլ բևեռային օրգանական լուծիչի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ տեղի է ունենում անիզոտրոպիայի արժեքի փոքրացում: Տվյալ դեպքում նշանակալից ներդրում ունի լուծիչների մածուցիկությունը, քանի որ հայտնի է, որ մածուցիկությունը մեծ ազդեցություն ունի r -ի արժեքի վրա: ԱՅՆ-ի մածուցիկության արժեքը մոտ երեք անգամ փոքր է ԴՄՖ-ի համեմատ, ինչը հանդիսանում է հիմնական պատճառն այն բանի, որ ԱՅՆ-ի ներկայությունը անիզոտրոպիայի արժեքներն ավելի փոքր են, քան ԴՄՖ-ի ներկայությունը [112]: Արդյունքում ներկանյութի մոլեկուլների պտտման ազատության աստիճանը դառնում է ավելի մեծ, իսկ միցելների մալերևույթն՝ ավելի ճկուն:

Ֆլուորեսցենտային անիզոտրոպիայի չափումներից ստացված տվյալները հաստատում են այն արդյունքները, որոնք ստացվել են ϕV -ի հաշվարկից: Քանի որ ԴՄՖ-ի և ԱՅՆ-ի ներկայությունը միցելային մալերևույթն ավելի ճկուն է, ուստի կարելի է պնդել, որ այս դեպքում միցելների բախման արդյունքում նրանց միաձուլումը և միցելային ագրեգատների առաջացումը տեղի են ունենում ավելի հեշտ, ինչի շնորհիվ ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայից կախված ϕV -ի նվազումն ավելի ընդգծված է:

Ստացված տվյալների համեմատությունը n -հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴՄՍՕ և n -հեպտան/ԱՕՏ/ջուր+ԴԵՍՕ միցելային համակարգերի համար ստացված տվյալների հետ ցույց է տալիս, որ ԴՄՖ-ի և ԱՅՆ-ի դեպքում ϕV -ի նվազումն ավելի ընդգծված է, քան ԴՄՍՕ-ի և ԴԵՍՕ-ի դեպքում: Բացի այդ, ԱՅՆ+ջուր բևեռային ϕ ազիթվացյալ մոլային ծավալը նվազում է ավելի կտրուկ, քան ԴՄՖ+ջուր բևեռային ϕ ազինը: Ստացվածից կարելի է ենթադրել, որ ԴՄՖ-ի և հատկապես ԱՅՆ-ի ներկայությունը միջմիցելային փոխազդեցություններն ավելի ուժեղ են, քան սուլֆօքսիդների ներկայությունը: Ֆլուորեսցենտային անիզոտրոպիայի ուսումնասիրությունները հաստատում են մեր ենթադրությունը,

քանի որ *r*-ի արժեքները, հետևաբար նաև միջեկային մակերևույթի կոշտությունը, աճում են բևեռային ֆազի պարունակության հետևյալ շարքով՝

ԱՑՆ+ջ ու ը < ԴՄՖ+ջ ու ը < ջ ու ը < ԴՄՍՕ+ջ ու ը < ԴԷՍՕ+ջ ու ը :

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒ ԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. ԴՄՍՕ-ի, ԴԵՍՕ-ի, ԴՄՖ-ի և ԱՅՆ-ի ներկայ ությամբ ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց միջմիցեկային փոխազդեցությունները դառնում են գերակշռող:
2. ԴՄՍՕ-ի, ինչպես նաև ԴԵՍՕ-ի, ԴՄՖ-ի և ԱՅՆ-ի ավելացումը և դրանց քանակության մեծացումը հանգեցնում են ն-հեպտան/ԱՕՏ/ջուր շրջված միցեկներում բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի աճին:
3. Որոշվել են ԴՄՍՕ և ԴԵՍՕ պարունակող շրջված միցեկային համակարգերում բևեռային ֆազի պարցիալ մոլային ծավալներն անսահման նոսր լուծույթներում (ϕV^0): ϕV^0 -ի ջերմաստիճանային կախվածությունից բացահայտվել է, որ և ԴՄՍՕ-ն, և ԴԵՍՕ-ն հանդես են գալիս որպես կառուցվածքազոյացնող հավելանյութեր:
4. Էլեկտրահաղորդականության տվյալներից բացահայտվել է, որ ԴՄՍՕ-ն, և հատկապես ԴԵՍՕ-ն, մեծացնում են միցեկի մակերևույթի կոշտությունը՝ շնորհիվ կատիոնը սուլվատացնելու իրենց ունակության:
5. Հոմոգեն ջուր+ԴՄՍՕ լուծույթում ԱՆՀ-ի ֆոտոֆիզիկական հատկությունների ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ ԴՄՍՕ-ն կանխում է ջրի հետ ԱՆՀ-ի փոխազդեցությունը և ԱՆՀ-ի պրոտոնացումը: Մինչդեռ միցեկային համակարգում ԱՆ-ի հիմնային ձևը չի առաջանում և ԴՄՍՕ-ն ազդում է միայն պրոտոնացված մոնոմեր-դիմեր հավասարակշռության վրա:
6. Էլեկտրոնային կլանման և ֆլուորեսցենսային առաքման սպեկտրոսկոպիայի եղանակներով պարզվել է, որ նանոկաթիլի չափսերի մեծացմանը զուգընթաց արտաքին նշանակիր ԱՆՀ-ի շրջապատի միկրոմածուցիկությունը նվազում է՝ մնալով, այնուամենայնիվ, ավելի մեծ, քան հոմոգեն լուծույթներում:
7. Ֆլուորեսցենսային անիզոտրոպիայի որոշման միջոցով բացահայտվել է, որ ԱՅՆ-ն և ԴՄՖ-ն փոքրացնում են միցեկի

մակերևույթի կոշտությունը՝ նպաստելով նշանակրի պտտական ազատության մեծացմանը, մինչդեռ ԴՄՍՕ-ն, և հատկապես ԴԷՍՕ-ն, մեծացնում են մակերևույթի կոշտությունը:

ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ Զ ԱՊԱՎՈԼ ՄԼԵՐ

ՄԱՆ – մակերևու թայ ին ակտիվ նյ ու թ

ԱՕՏ – Աերոզոլ -ՕՏ, նատրիոլ մի բիս (2-Էթիլ հեքսիլ)
ս ու Լ \$ոս ու Լ Կցի նատ

ԴՄՍՕ – դիմեթիլ ս ու Լ \$ոքսիդ

ԴԷՍՕ – դիեթիլ ս ու Լ \$ոքսիդ

ԴՄՖ – դիմեթիլ \$ոբամիդ

ԱՑՆ – ացետոնիտրիլ

ԱՆ – ակրիդինայ ին նարնջ ազ ու Ե Ն

ԱՆՅ – ակրիդինայ ին նարնջ ազ ու Ե Ն ի հիմք

ՄԿԿ – միցել ազոյ աջման կրիտիկական կոնցենտրացիա

ՊԳ – պրոպիլ Են գլիկոլ

ԷԳ – Էթիլ Են գլիկոլ

\$Ա – \$ոբամիդ

ԴՄԱ – դիմեթիլ աջետամիդ

ԴՆԹ – դեզօքսիռիբոնոլ կլ Եինաթթոլ

ՓԱՆՑ – փոքր անկյ ու նով նեյ տրոնայ ին ցր ու մ

ՓԱՄՑ – փոքր անկյ ու նով X-ճ առաջայ թնեթի ցր ու մ

ԼԴՑ – Լ ու Ե սի դինամիկ ցր ու մ

ԼՍՑ – Լ ու Ե սի ստատիկ ցր ու մ

ՄՄԴ – միջ ու կայ ին մագնիսական ռեզոնանս

Ու Մ – ու Լ տրամանոլ շակազ ու Ե Ն

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- [1] J.-L. Salager, *Surfactants. Types and Uses*, 2nd, Ed., Merida, Venezuela: Universidad de Los Andes, 2002, p. 49.
- [2] T. K. De and A. Maitra, "Solution behavior of aerosol OT in non-polar solvents," *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1995, vol. 59, pp. 95-193.
- [3] V. Uskokovic and M. Drofenik, "Reverse micelles: Inert nano-reactors or physico-chemically active guides of the capped reactions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2007, vol. 133, pp. 23-34.
- [4] I. Beletskaya and V. Tyurin, "Recyclable nanostructured catalytic systems in modern environmentally friendly organic synthesis," *Molecules*, 2010, vol. 15, pp. 4792-4814.
- [5] J. Eastoe, M. J. Hollamby and L. Hudson, "Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles," *Adv. Colloid Interfac.*, 2006, vol. 128-130, pp. 5-15.
- [6] T. Hirai, Y. Nomura and I. Komasa, "Immobilization of RuS₂ Nanoparticles Prepared in Reverse Micellar System onto Thiol-Modified Polystyrene Particles and their Photocatalytic Properties," *J. Nanoparticle Research*, 2003, vol. 5, pp. 61-67.
- [7] M. P. Pileni, "Reverse micelles used as templates: a new understanding in nanocrystal growth," *J. Exp. Nanosci.*, 2006, vol. 1, pp. 13-27.
- [8] А. Н. Еремин, Г. К. Жавнерко и В. Е. Агабеков, "Функционализация наночастиц (CgSe)ZnS в обращенных мицеллах аэрозоля ОТ," *Коллоид. журн.*, 2012, т. 74, но. 4, с. 465-475.
- [9] J. Jiang, Y. He, L. Wan, Z. Cui, Z. Cui and P. G. Jessop, "Synthesis of CdS nanoparticles in switchable surfactant reverse micelles," *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, pp. 1912-1914.
- [10] H. Hernawan, B. Purwono and T. D. Wahyunngsih, "Micellar Catalytic Effect of Cetyltrimethylammonium Bromide on O-Allylation of Eugenol by Allyl Bromide," *Int. J. Eng. Tech.*, 2012, vol. 12, no. 1, pp. 1-4.

- [11] M. A. Malik and Z. Khan, "Submicellar catalytic effect of cetyltrimethylammonium bromide in the oxidation of ethylenediaminetetraacetic acid by MnO_4^- ," *Colloid Surf. B: Biointerfaces*, 2008, vol. 64, pp. 42-48.
- [12] N. Nandi, K. Bhattacharyya and B. Bagchi, "Dielectric Relaxation and Solvation Dynamics of Water in Complex Chemical and Biological Systems," *Chem. Rev.*, 2000, vol. 100, no. 6, pp. 2013-2046.
- [13] S. Rasmussen, L. H. Chen, M. Nilsson and S. Abe, "Bridging nonliving and living matter," *Artif. Life*, 2003, vol. 9, no. 3, pp. 269-316.
- [14] S. Kawamoto, M. Takasu, T. Miyakawa, R. Morikawa, T. Oda, S. Futaki and H. Nagao, "Inverted micelle formation of cell-penetrating peptide studied by coarse-grained simulation: Importance of attractive force between cell-penetrating peptides and lipid head group," *J. Chem. Phys.*, 2011, vol. 134, no. 9, pp. 095103-1-6.
- [15] A. Maitra and K. P. Patanjali, "Reverse Micelle as Membrane Mimetic Agent - A Study of Cholesterol Solubilization in Water-Aerosol OT-Isooctane System," *Surf. Solut.*, 1986, vol. 5, pp. 581-590.
- [16] D. M. F. Prazeres, F. A. P. Garcia and J. M. S. Cabral, "Continuous lipolysis in a reversed micellar membrane bioreactor," *Bioprocess Eng.*, 1994, vol. 10, pp. 21-27.
- [17] К. И. Евстратова, Н. А. Купина и Е. Е. Малахов, *Физическая и коллоидная химия*, М: Высшая школа, 1990, с. 488.
- [18] R. Biswas and S. K. Pal, "Caging enzyme function: α -chymotrypsin in reverse micelle," *Chem. Phys. Lett.*, 2004, vol. 387, pp. 221-226.
- [19] A. Pandey and A. Pandey, "Reverse micelles as suitable microreactor for increased biohydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2008, vol. 33, pp. 273-278.
- [20] M. P. Pileni, "Reverse micelles as microreactors," *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, pp. 6961-6973.
- [21] B. Orlich and R. Schomäcker, "Enzyme catalysis in reverse micelles.," *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 2002, vol. 75, pp. 185-208.
- [22] B. Svensson, U. Olsson, P. Alexandridis and K. Montensen, "A SANS investigation of reverse (water-in-oil) micelles of amphiphilic block copolymers," *Macromolecules*,

1999, vol. 32, pp. 6725-6733.

- [23] L. K. Shrestha, T. Sato and K. Aramaki, "Intrinsic parameters for structural variation of reverse micelles in nonionic surfactant (glycerol α -monolaurate)/oil systems: a SAXS study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, vol. 11, no. 21, pp. 4251-4259.
- [24] V. R. Vasquez, B. C. Williams and O. A. Graeve, "Stability and Comparative Analysis of AOT/Water/Isooctane Reverse Micelle System Using Dynamic Light Scattering and Molecular Dynamics," *J. Phys. Chem. B*, 2011, vol. 115, no. 12, pp. 2979-2987.
- [25] M. A. Michaels, S. Sherwood, M. Kidwell, M. J. Allsbrook, S. A. Morrison, S. C. Rutan and E. E. Carpenter, "Quantitative model for prediction of hydrodynamic size of nonionic reverse micelles" *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, vol. 311, p. 70-76.
- [26] M. Kondo, I. A. Heisler and S. R. Meech, "Reactive Dynamics in Micelles: Auramine O in Solution and Adsorbed on Regular Micelles," *J. Phys. Chem. B*, 2010, vol. 114, no. 40, pp. 12859-12865.
- [27] M. Ueda and Z. A. Schelly, "Reverse micelles of Aerosol-OT in benzene. 4. Investigation of the micropolarity using 1-methyl-8-oxyquinolinium betaine as a probe," *Langmuir*, 1989, vol. 5, no. 4, pp. 1005-1008.
- [28] M. Kotlarchyk, J. S. Huang and S. H. Chen, "Structure of AOT reversed micelles determined by small-angle neutron scattering," *J. Phys. Chem.*, 1985, vol. 89, no. 11, pp. 4382-4386.
- [29] D. Ganguli and M. Ganguli, *Inorganic Particle Synthesis Via Macro_ And Microemulsions: A Micrometer to Nanometer Landscape*, New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003, p. 207.
- [30] Л. Я. Захарова, А. Р. Ибрагимова, Ф. Г. Валеева и Л. А. Кудрявцева, "Влияние природы поверхностно-активного вещества и дисперсной среды на каталитический эффект обращенных мицеллярных систем," *Журн. физ. химии*, 2007, т. 81, но. 1, с. 29-33.
- [31] S. P. Moulik and B. K. Paul, "Structure, dynamics and transport properties of microemulsions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1998, vol. 78, no. 2, pp. 99-195.
- [32] I. Danielsson and B. Lindman, "The definition of microemulsion," *Colloids Surf.*,

1981, vol. 3, pp. 391-392.

- [33] S. E. Friberg, "Comments on "the definition of microemulsion"," *Colloids Surf.*, 1982, vol. 4, no. 2, p. 201.
- [34] R. E. Riter, J. R. Kimmel, E. P. Undiks and N. E. Levinger, "Novel Reverse Micelles Partitioning Nonaqueous Polar Solvents in a Hydrocarbon Continuous Phase," *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, no. 41, pp. 8292-8297.
- [35] L. K. Shrestha, T. Sato, D. P. Acharya, T. Iwanaga, K. Aramaki and H. Kunieda, "Phase Behavior of Monoglycerol Fatty Acid Esters in Nonpolar Oils: Reverse Rodlike Micelles at Elevated Temperatures," *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 25, pp. 12266-12273.
- [36] S. H. Chen, "Small Angle Neutron Scattering Studies of the Structure and Interaction in Micellar and Microemulsion Systems," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1986, vol. 37, pp. 351-399.
- [37] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, New York: John Wiley and Sons, 1976, p. 376.
- [38] A. Hohner, J. Bayer and J. O. Radler, "Wormlike lipid/DNA micelles in a non-polar solvent," *Eur. Phys. J. E*, 2006, vol. 21, no. 1, pp. 41-49.
- [39] S. Ray and S. P. Moulik, "Dynamics and Thermodynamics of Aerosol OT-Aided Nonaqueous Microemulsions," *Langmuir*, 1994, vol. 10, no. 8, pp. 2511-2515.
- [40] S. K. Mehta and S. Sharma, "Temperature-induced percolation behavior of AOT reverse micelles affected by poly(ethylene glycol)s," *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, vol. 296, no. 2, pp. 690-699.
- [41] N. M. Correa, P. A. R. Pires, J. J. Silber and O. A. El Seoud, "Real Structure of Formamide Entrapped by AOT Nonaqueous Reverse Micelles: FT-IR and ¹H NMR Studies," *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, no. 44, pp. 21209-21219.
- [42] R. Nagarajan and E. Ruckenstein, "Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach," *Langmuir*, 1991, vol. 7, no. 12, pp. 2934-2969.
- [43] D. F. Evans, D. J. Mitchell and B. W. Ninham, "Oil, water, and surfactant: properties and conjectured structure of simple microemulsions," *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90,

no. 13, pp. 2817-2825.

- [44] A. Maitra, "Determination of size parameters of water-Aerosol OT-oil reverse micelles from their nuclear magnetic resonance data," *J. Phys. Chem.*, 1984, vol. 88, no. 21, pp. 5122-5125.
- [45] A. M. Durantini, R. D. Falcone, J. J. Silber and N. M. Correa, "Effect of the Constrained Environment on the Interactions between the Surfactant and Different Polar Solvents Encapsulated within AOT Reverse Micelles," *ChemPhysChem*, 2009, vol. 10, pp. 2034-2040.
- [46] R. D. Falcone, N. M. Correa and J. J. Silber, "What are the factors that control non-aqueous/AOT/n-heptane reverse micelle sizes? A dynamic light scattering study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, vol. 11, pp. 11096-11100.
- [47] P. L. Luisi, M. Giomini, M. P. Pileni and B. H. Robinson, "Reverse micelles as hosts for proteins and small molecules," *Biochim. Biophys. Acta*, 1988, vol. 947, no. 1, pp. 209-246.
- [48] A. Lattes, I. Rico, A. Desavignac and A. A. Samii, "Formamide, a water substitute in micelles and microemulsions: structural analysis using a diels-alder reaction as a chemical probe," *Tetrahedron*, 1987, vol. 43, no. 7, pp. 1725-1735.
- [49] C. G. Elles and N. E. Levinger, "Reverse Micelles Solubilizing DMSO and DMSO/Water Mixtures," *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 317, pp. 624-630.
- [50] M. J. Kamlet and R. W. Taft, "The solvatochromic comparison method. I. The .beta.-scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities," *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, vol. 98, no. 2, pp. 377-383.
- [51] K. V. Schubert, G. Busse, R. Strey and M. Kahlweit, "Microemulsions with formamide as polar solvent," *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, no. 1, pp. 248-254.
- [52] J. M. Sorensen and W. Arlt, *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection I Binary Systems*, Frankfurt: DECHEMA, 1979, p. 650.
- [53] K. V. Schubert and R. Strey, "Small-angle neutron scattering from microemulsions near the disorder line in water/formamide-octane-C_iE_j systems," *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 95, no. 11, pp. 8532-8545.

- [54] S. W. Jacob and R. Herschler, "Pharmacology of DMSO," *Cryobiology*, 1986, vol. 23, pp. 14-27.
- [55] D. H. Rammier and A. Zaffaroni, "Biological implications of DMSO based on a review of its chemical properties," *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1967, vol. 141, pp. 13-23.
- [56] M. Evans, K. Reid and J. J. Sharp, "DMSO blocks conduction in peripheral nerve c fibers: A possible mechanisms of analgesia," *Neurosci Lett.*, 1993, vol. 150, pp. 145-148.
- [57] S. A. Markarian, A. M. Asatryan and A. L. Zatikyan, "Volumetric properties of aqueous solutions of diethylsulfoxide at temperatures from 298.15 K to 343.15 K," *J. Chem. Thermodyn.*, 2005, vol. 37, pp. 768-777.
- [58] S. A. Markarian, A. L. Zatikyan, V. V. Grigoryan and G. S. Grigoryan, "Vapor pressures of diethyl sulfoxide from 289.15 to 318.15 K and vapor-liquid equilibria of binary mixtures of diethyl sulfoxide with water," *J. Chem. Eng. Data*, 2005, vol. 50, pp. 23-25.
- [59] S. A. Markarian, S. Bonora, K. A. Bagramyan and V. B. Arakelyan, "Glass-forming property of the system diethyl sulphoxide/water and its cryoprotective action on Escherichia coli survival," *Cryobiology*, 2004, vol. 49, pp. 1-9.
- [60] A. Toreggiani, M. D. Foggia, I. Manco, A. D. Maio, S. Markarian and S. Bonora, "Effect of sulfoxides on the thermal denaturation of hen lysozyme: a calorimetric and Raman study," *J. Mol. Struct.*, 2008, vol. 891, pp. 115-122.
- [61] S. A. Markarian, A. M. Asatryan, K. R. Grigoryan and H. R. Sargsyan, "Effect of diethylsulfoxide on the thermal denaturation of DNA," *Biopolym.*, 2006, vol. 82, pp. 1-5.
- [62] S. A. Markarian, J. D. Grigoryan and H. R. Sargsyan, "The spectrophotometric study of the binding of vitamin E to water+dimethyl sulfoxide and water+diethyl sulfoxide containing reversed micelles," *Int. J. Pharm.*, 2008, vol. 353, pp. 52-55.
- [63] Л. Р. Арутюнян и Ш. А. Маркарян, "Изучение влияния диметилсульфоксида и диэтилсульфоксида на мицеллообразование додецилсульфата натрия в водных растворах методом флуоресценции," *Коллоидн. ж.*, 2007, т. 69, но. 4, с. 444-447.

- [64] S. A. Markarian, L. R. Harutyunyan and R. S. Harutyunyan, "The properties of mixtures of sodium dodecylsulfate and diethylsulfoxide in water," *J. Solution Chem.*, 2005, vol. 34, no. 3, pp. 361-368.
- [65] T.-C. Bai, J. Yao and S.-J. Han, "Excess molar volumes for binary and ternary mixtures of (N,N-dimethylformamide+ethanol+water) at the temperature 298.15 K," *J. Chem. Thermodyn.*, 1998, vol. 30, pp. 1347-1361.
- [66] N. M. Correa, J. J. Silber, R. E. Riter and N. E. Levinger, "Nonaqueous Polar Solvents in Reverse Micelle Systems," *Chem. Rev.*, 2012, vol. 112, pp. 4569-4602.
- [67] A. M. Durantini, R. D. Falcone, J. J. Silber and N. M. Correa, "A New Organized Media: Glycerol:N,N-Dimethylformamide Mixtures/AOT/n-Heptane Reversed Micelles. The Effect of Confinement on Preferential Solvation," *J. Phys. Chem. B*, 2011, vol. 115, pp. 5894-5902.
- [68] AIST, "Dimethylformamide". Spectral Database for Organic Compounds," Japan, 2012.
- [69] H. Bipp and H. Kieczka, "Formamides", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [70] Y. P. Handa and G. C. Benson, "Thermodynamics of aqueous mixtures of nonelectrolytes. IV. Excess volumes of water-acetonitrile mixtures from 15 to 35 oC," *J. Solution Chem.*, 1981, vol. 10, no. 4, pp. 291-300.
- [71] R. D. Ashford, Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals, 3rd ed., 2011, p. 3294.
- [72] "<https://en.wikipedia.org/wiki/Acetonitrile>," [Online].
- [73] R. D. Falcone, N. M. Correa, M. A. Biasutti and J. J. Silber, "Acid-Base and Aggregation Processes of Acridine Orange Base in n-Heptane/AOT/Water Reverse Micelles," *Langmuir*, 2002, vol. 18, pp. 2039-2047.
- [74] R. D. Falcone, N. M. Correa, M. A. Biasutti and J. J. Silber, "The use of acridine orange base (AOB) as molecular probe to characterize nonaqueous AOT reverse micelles," *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, vol. 296, pp. 356-364.
- [75] F. Li, M. Pfeiffer, A. Werner, K. Harada, K. Leo, N. Hayashi, K. Seki, X. Liu and X. Dang, "Acridine orange base as a dopant for n doping of C60 thin films," *J. Appl.*

Phys., 2006, vol. 100, pp. 1-9.

- [76] K. Mori and K. Ito, "Method for pattern formation of metal deposition layers, and manufacture of wiring boards". Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP Patent 2007177322, 2007.
- [77] G. Tomita, "Molecular Complexes of acridine orange and nucleosides," *Biophysik*, 1967, vol. 4, pp. 118-128.
- [78] R. W. Sabnis, *Handbook of biological dyes and stains: Synthesis and industrial applications*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010, p. 544.
- [79] T. H. Hasanin, S. Tsukahara and T. Fujiwara, "Acid-base behavior of rhodamine B in a reversed micellar medium of cetyltrimethylammonium chloride in 1-hexanol-cyclohexane/water," *Anal. Sci.*, 2010, vol. 26, pp. 1247-1254.
- [80] N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya and A. O. Doroshenko, "Ionic Equilibria of Fluorophores in Organized Solutions: The Influence of Micellar Microenvironment on Protolytic and Photophysical Properties of Rhodamine B," *J. Fluorescence*, 2003, vol. 13, pp. 235-248.
- [81] A. N. Veselkov, L. N. Dymant and S. S. Dreval, "Investigation of the self-association of proflavine and acridine orange molecules in aqueous solution by ¹H NMR," *Theor. Exp. Chem.*, 1987, vol. 23, pp. 346-350.
- [82] B. H. Robinson, A. Loffler and G. Schwarz, "Thermodynamic Behavior of Acridine Orange in Solution," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1973, vol. 69, pp. 56-69.
- [83] L. Costantino, G. Guarino, O. Ortona and V. Vitagliano, "Acridine Orange Association Equilibrium in Aqueous Solution," *J. Chem. Eng. Data*, 1984, vol. 29, pp. 62-66.
- [84] J. Ferguson and A. W. H. Mau, "Absorption Studies of Acid-Base equilibria of Dye Solutions," *Chem. Phys. Lett.*, 1972, vol. 17, pp. 543-546.
- [85] M. Chakraborty and A. K. Panda, "Spectral behavior of eosin Y in different solvents and aqueous surfactant media," *Spectrochim. Acta A*, 2011, vol. 81, pp. 458-465.
- [86] S. A. Markarian and N. Tadevosyan, "Method of purification of diethyl sulfoxide". Republic of Armenia Patent 20010041, 2002.

- [87] S. Abel, F. Sterpone, S. Bandyopadhyay and M. Marchi, "Molecular Modeling and Simulations of AOT–Water Reverse Micelles in Isooctane: Structural and Dynamic Properties," *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, no. 50, pp. 19458-19466.
- [88] J. J. Silber, "Interactions of small molecules with reverse micelles," *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1999, vol. 82, pp. 189-252.
- [89] J. L. Gebicki and P. Bednarek, "Electron processes in AOT reverse micelles. Part 2. Influence of oil phase. Pulse radiolysis study," *J. Mol. Struct.*, 2000, vol. 555, pp. 227-234.
- [90] A. Mohammad and S. Hena, "Use of sodium bis (2-ethyl hexyl) sulfosuccinate (AOT) anionic surfactant mobile phase systems in thin-layer chromatography of amino acids: simultaneous separation of thioamino acids," *Chromatography*, 2004, vol. 25, no. 3, pp. 111-118.
- [91] S. E. Wood and R. Battino, *Thermodynamics of chemical systems*, Cambridge University Press, 1990, p. 460.
- [92] A. D'Aprano, I. D. Donato, M. Goffredi and V. T. Liveri, "Volumetric and transport properties of aerosol-OT reversed micelles containing light and heavy water," *J. Solution Chem.*, 1992, vol. 21, no. 4, pp. 323-332.
- [93] Y. Jiang, S. Gao, S. Xia, J. Wang, K. Zhuo and M. Hu, "Volumetric Properties and Volumetric Interaction Parameters of the CsCl-saccharides (D-glucose, D-fructose)-water Solutions at 298.15 K," *J. Chin. Chem. Soc.*, 2003, vol. 50, no. 5, pp. 947-952.
- [94] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, third ed., New York: Springer, 2006, p. 954.
- [95] D. Bose, D. Sarkar, A. Girigoswami, A. Mahata, D. Grosh and N. Chattopadhyay, "Photophysics and rotational relaxation dynamics of cationic phenazinium dyes in anionic reverse micelles: Effect of methyl substitution," *J. Chem. Phys.*, 2009, vol. 131, pp. 114707-1-9.
- [96] А. Р. Саркисян, Г. А. Шагинян и Ш. А. Маркарян, "Объемные свойства обращенных мицеллярных систем АОТ/н-гептан/ДМСО-вода," *Журн. физ. химии*, 2014, т. 88, no. 5, с. 859-862.

- [97] G. A. Shahinyan, "Conductivity of reverse micellar systems of AOT-n-heptane-water+dimethylsulfoxide or diethylsulfoxide at temperature range 20-50 0C," *Proceedings of the Yerevan State University. Chemical and Biological sciences*, 2015, vol. 1, pp. 13-20.
- [98] S. A. Markarian and G. A. Shahinyan, "The effect of dimethylsulfoxide on absorption and fluorescence spectra of aqueous solutions of acridine orange base," *Spectrochim. Acta A*, 2015, vol. 151, pp. 662-666.
- [99] Ш. А. Маркарян, А. Р. Саркисян и Г. А. Шагинян, "Влияние концентрации На-сульфосукцината (НАС) на свойства мицеллярной системы НАС–н-гептан–ДМСО–вода, " *Журн. физ. химии*, 2015, т. 89, но. 10, с. 1606-1611.
- [100] G. A. Shahinyan and S. A. Markarian, "The study of n-heptane/AOT/water+ dimethylsulfoxide reverse micelles using acridine orange base as molecular probe," *Chemical Journal of Armenia*, 2016, vol. 69, no. 1-2, pp. 33-46.
- [101] G. A. Shahinyan, "Effect of diethyl sulfoxide on rheological properties of AOT microemulsions," *Proceedings of the Yerevan State University. Chemical and Biological sciences*, 2016, vol. 2, pp. 3-7.
- [102] G. A. Shahinyan, H. R. Sargsyan, A. M. Kolker and S. A. Markarian, "Effect of diethylsulfoxide on volumetric properties of sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate microemulsions," *Chemical Journal of Armenia*, 2016, vol. 69, no. 4, pp. 407-415.
- [103] А. Р. Саркисян и Г. А. Шагинян, "Объемные свойства обращенной мицеллярной системы АОТ-гептан-ДМСО-вода," на *VI конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем"*, Иваново, РФ, 2011, с.121-122.
- [104] А. Р. Саркисян и Г. А. Шагинян, "Исследование обращенных мицеллярных систем ДМСО-вода/АОТ/гептан методами денситометрии и вискозиметрии," на *Международной конференции "Современные проблемы химической физики"*, Ереван, РА, 2012, с. 226.
- [105] G. A. Shahinyan, H. R. Sargsyan and S. A. Markarian, "Volumetric properties of AOT/n-heptane/DMSO-water reverse micellar systems," in *Young Scientists' Conference "New Aspects in Molecular Biotechnology and Biochemistry"*, Yerevan,

RA, 2013, p. 30.

- [106] H. R. Sargsyan, G. A. Shahinyan and S. A. Markarian, "Volumetric and transport properties of AOT/n-heptane/DMSO-water reverse micellar systems," in *International Conference "Frontiers in Chemistry, Armenia"*, Yerevan, RA, 2013, ACF2013 PS183.
- [107] G. A. Shahinyan, "The study of conductivity of reverse micellar systems of water+dimethylsulfoxide or diethylsulfoxide/AOT/n-heptane," in *4-th International Conference of Young Scientists "Chemistry Today-2014"*, Yerevan, RA, 2014, p. 100.
- [108] А. Р. Саркисян, Ш. А. Маркарян и Г. А. Шагинян, "Влияние концентрации АОТ на объемные и реологические свойства обращенных мицеллярных систем АОТ/н-гептан/диэтилсульфоксид (ДЭСО)-вода," на *XII Всероссийской конференции с международным участием "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах"*, Иваново, РФ, 2015, с. 70.
- [109] G. A. Shahinyan, H. R. Sargsyan and S. A. Markarian, "Physicochemical properties of n-heptane/AOT/water+ sulfoxide microemulsions," in *International Conference "Current Problems of Chemical Physics"*, Yerevan, Armenia, 2015, p. 165.
- [110] H. Walderhaug and E. Johannessen, "Partition equilibria for alcohols in reverse micellar AOT-oil-water systems studied by PGSE-FT NMR. A comparison between AOT-containing and the corresponding AOT-free systems," *J. Solution Chem.*, 2006, vol. 35, pp. 979-989.
- [111] L. S. Gabrielyan and S. A. Markarian, "Temperature dependence of the dielectric relaxation of liquid dimethyl- and diethylsulfoxides," *J. Mol. Liq.*, 2004, vol. 112, pp. 137-140.
- [112] Almanac, "Analytical Tables and Product Overview," Bryuker, 2011.
- [113] F. Moyano, E. Setien, J. J. Silber and N. M. Correa, "Enzymatic Hydrolysis of N-Benzoyl-L-Tyrosine p-Nitroanilide by α -Chymotrypsin in DMSO-Water/AOT/n-Heptane Reverse Micelles. A Unique Interfacial Effect on the Enzymatic Activity," *Langmuir*, 2013, vol. 29, pp. 8245-8254.
- [114] M. A. Saleh, S. Akhtar, M. S. Ahmed and M. H. Uddin, "Excess molar volumes and thermal expansivities of aqueous solutions of dimethylsulfoxide, tetrahydrofuran and 1,4-dioxane," *Phys. Chem. Liq.*, 2002, vol. 40, pp. 621-635.

- [115] M. Rhodes, *Introduction to Particle Technology*, 2nd ed., John Wiley & sons, 2008, p. 472.
- [116] O. Smidsrod and S. Moe, *Biopolymer Chemistry*, Tapir Academic Press, 2008, p. 398.
- [117] A. Ruggirello and V. T. Liveri, "Study of AOT-stabilized microemulsions of urea dispersed in carbon tetrachloride," *Chem. Phys.*, 2003, vol. 208, pp. 187-195.
- [118] M. Goffredi and V. T. Liveri, "Physico-chemical properties of dense water/copper(II) bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate/CC14 microemulsions," *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 1999, vol. 112, pp. 109-114.
- [119] M. F. Hossain, T. K. Biswas, M. N. Islam and M. E. Huque, "Volumetric and viscometric studies on dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous and in aqueous amino acid solutions in premicellar region," *Monatsh Chem.*, 2010, vol. 141, pp. 1297-1308.
- [120] A. Pal and S. Kumar, "Volumetric studies of some amino acids in binary aqueous solutions of MgCl₂·6H₂O at 388.15 and 308.15 K," *J. Chem. Sci.*, 2005, vol. 117, pp. 267-273.
- [121] R. D. Falcone, N. M. Correa, M. A. Biasutti and J. J. Silber, "Properties of AOT aqueous and nonaqueous microemulsions sensed by optical molecular probes," *Langmuir*, 2000, vol. 16, pp. 3070-3076.
- [122] D. Liu, J. Ma, H. Cheng and Z. Zhao, "Investigation on the conductivity and microstructure of AOT/non-ionic surfactants/water/n-heptane mixed reverse micelles," *Colloid Surface A*, 1998, vol. 135, pp. 157-164.
- [123] S. P. Moulik and S. Ray, "Thermodynamics of clustering of droplets in water/AOT/heptane microemulsion," *Pure Appl. Chem.*, 1994, vol. 66, pp. 521-525.
- [124] L. Garca-Ro, P. Hervs, J. C. Mejuto and P. Rodriguez-Dafonte, "Nitrosation reactions in water/AOT/xylene microemulsions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, vol. 45, pp. 600-606.
- [125] M. W. Kim and J. S. Huang, "Percolationlike phenomena in oil-continuous microemulsions," *Phys. Rev. A*, 1986, vol. 34, pp. 719-722.

- [126] B. K. Paul and R. K. Mitra, "Conductivity of reverse micellar systems of water/AOT+Brij-56 or Brij-58/IPM and their percolation under varied concentrations of amphiphiles and different additives," *Colloid Surface A*, 2006, vol. 273, pp. 129-140.
- [127] F. Bordi and C. Cametti, "Water droplet charging process in water-in-oil microemulsions: an electrical conductivity study," *Colloid Polym. Sci.*, 1998, vol. 276, pp. 1044-1049.
- [128] F. Bordi, C. Cametti, A. D. Biasio and G. Onori, "Effect of different solvents on the low-frequency electrical conductivity of water-in-oil microemulsions," *Colloid Polym. Sci.*, 1998, vol. 110, pp. 208-213.
- [129] S. K. Hait, A. Sanyal and S. P. Moulik, "Physicochemical studies on microemulsions. The effects of aromatic methoxy hydrotropes on droplet clustering and understanding of the dynamics of conductance percolation in water/oil microemulsion system," *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, pp. 12642-12650.
- [130] M. H. H. Pomata, D. Laria, M. S. Skaf and M. D. Elola, "Molecular dynamics simulations of AOT-water/formamide reverse micelles: structural and dynamical properties," *J. Chem. Phys.*, 2008, vol. 129, pp. 244503-1-9.
- [131] S. K. Hait, S. P. Moulik and R. Palepu, "Refined method of assessment of parameters of micellization of surfactants and percolation of w/o microemulsions," *Langmuir*, 2002, vol. 18, pp. 2471-2476.
- [132] H. F. Eicke, M. Borkovec and B. Das-Gupta, "Conductivity of water-in-oil microemulsions: a quantitative charge fluctuation model," *J. Phys. Chem.*, 1989, vol. 93, pp. 314-317.
- [133] D. G. Hall, "Conductivity of microemulsions: an improved charge fluctuation model," *J. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, pp. 429-430.
- [134] Y. Yan, W. Xiong, X. Li, T. Lu, J. Huang, Z. Li and H. Fu, "Molecular packing parameter in bolaamphiphile solutions: adjustment of aggregate morphology by modifying the solution conditions," *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, pp. 2225-2230.
- [135] J. E. Gordon, *The organic chemistry of electrolyte solutions*, Canada: John Wiley & Sons, 1975, p. 554.

- [136] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 2nd ed., New York: VCH, 1988, p. 629.
- [137] R. Zhu, R. Lu and A. Yu, "Photophysics and locations of IR125 and C152 in AOT reverse micelles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, pp. 20844–20854.
- [138] J. Mähler and I. Persson, "A Study of the Hydration of the Alkali Metal Ions in Aqueous Solution," *Inorg. Chem.*, 2012, vol. 51, pp. 425-438.
- [139] S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell and S. H. Lee, "Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25 °C," *J. Phys. Chem. B*, 1998, vol. 102, pp. 4193-4204.
- [140] A. K. Satpati, M. Kumbhakar, S. Nath and H. Pal, "Influence of Confined Water on the Photophysics of Dissolved Solutes in Reverse Micelles," *ChemPhysChem*, 2009, vol. 10, pp. 2966–2978.
- [141] I. Bahadur, N. Deenadayalu and D. Ramjugernath, "Effects of temperature and concentration on interactions in methanol+ethyl acetate and ethanol+methyl acetate or ethyl acetate systems: Insights from apparent molar volume and apparent molar isentropic compressibility study," *Thermochim. Acta*, 2014, vol. 577, pp. 87-94.
- [142] S. Markarian and A. Terzyan, "Surface Tension and Refractive Index of Dialkylsulfoxide + Water Mixtures at Several Temperatures," *J. Chem. Eng. Data*, 2007, vol. 52, pp. 1704-1709.
- [143] P. L. Geissler, "Temperature Dependence of Inhomogeneous Broadening: On the Meaning of Isosbestic Points," *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, no. 42, pp. 14930-14935.
- [144] S. Markarian, K. Nerkararyan and W. Fawcett, "Structural transition in liquid dimethylsulfoxide induced by a high electrical field," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, vol. 4, pp. 1-3.
- [145] P. K. Singh, D. G. Kuroda and R. M. Hochstrasser, "An Ion's Perspective on the Molecular Motions of Nano-confined Water: A 2D IR Spectroscopy Study," *J. Phys. Chem. B*, 2013, vol. 117, pp. 9775-9784.