

УДК 535.71

Литвин Я.А.¹, Скоблин А.А.¹, Сапожников О.А.², Цысарь С.А.², Стовбун С.В.¹

¹ *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва)*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

СКАЧКООБРАЗНОЕ УМЕНЬШЕНИЕ СКОРОСТИ ЗВУКА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ АНИЗОМЕТРИЧЕСКОГО ГЕЛЯ В НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННОМ ХИРАЛЬНОМ РАСТВОРЕ

Аннотация. Обнаружено явление порогового скачкообразного уменьшения скорости ультразвука с частотой 6 МГц в низкоконцентрированном гомохиральном растворе при переходе раствора в фазу анизометрического геля. Уменьшение составило 13%, при изменении концентрации растворенного вещества от 0,6 до 0,8 мг/мл, т.е. при изменении плотности раствора на 0,02% (растворы ахиральных аналогов при таких концентрациях остаются жидкими). Это, по-видимому, связано с резонансным взаимодействием ультразвуковой волны с нерегулярной решеткой сформировавшихся в растворе струн. Данное явление позволяет оценивать порог гелеобразования и является новым методом изучения хиральных растворов.

Ключевые слова: хиральность, струны, анизометрический гель, гелеобразование, скорость звука.

Y. Litvin¹, A. Skoblin¹, O. Sapozhnikov², S. Tsysar², S. Stovbun¹

¹ *N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow*

² *M.V. Lomonosov Moscow State University*

ABRUPT DECREASE IN SOUND VELOCITY UPON ANISOMETRIC GEL FORMATION IN A DILUTE CHIRALITY SOLUTION

Abstract. We report the phenomenon of abrupt reduction of the threshold velocity of ultrasound at a frequency of 6 MHz in a dilute homochirality solution when it undergoes a transition into the phase of the anisometric gel. The decrease observed was equal to 13% when the solute concentration was varied in the range from 0.6 to 0.8 mg/ml, i.e. when the density of the solution was changed by 0.02% (solutions of achiral analogues at these concentrations remain liquid). This is, apparently, due to the resonant interaction of ultrasonic waves with an irregular grid of the strings formed in the solution. This phenomenon allows one to evaluate the gelation threshold and is a new method for studying chiral solutions.

Keywords: chirality, strings, anisometric gel, gel formation, sound velocity.

© Литвин Я.А., Скоблин А.А., Сапожников О.А., Цысарь С.А., Стовбун С.В., 2014.

Ранее было установлено [2; 3-5], что гомохиральные растворы трифторацетилированных аминоспиртов (ТФААС) отверждаются при концентрации (10^{-3} – 10^{-2})М, что значительно ниже перколяционного порога $C_p=(0,1-0,2)$ (где C_p – объемная доля растворенного вещества) [1], соответствующего бесконечному кластеру на молекулярной решетке с шагом $\sim 10 \text{ \AA}$. Это связано с формированием в растворе дисперсной фазы в виде нерегулярной решетки струн – анизометрических упругих структурных элементов. Для отвержденного таким образом раствора предложено название «анизометрический гель» [4-5]. Подчеркнем, что растворы ахиральных аналогов при тех же концентрациях остаются жидкими, а при концентрациях, на несколько порядков больше указанных, растворенное вещество конденсируется в изометрические гранулы, выпадающие в осадок.

Тесты гелирования обычно сводятся к одному из двух: либо методу падающего шарика, заключающемуся в помещении маленького шарика на поверхность предполагаемого геля и проверки, упадет ли он на дно колбы; либо методу, когда колбу с гелем переворачивают и наблюдают, течет ли он под собственным весом [8]. Эти тесты зависят от времени наблюдения. Определение, основанное на реологических свойствах (переход жидкости в гель характеризуют тем, что модуль упругости становится больше вязкости [7]) обычно не используется, поскольку является достаточно формальным, а отвечающие ему тесты излишне сложны. В настоящей работе выявлен пороговый эффект, позволяющий дать экспериментально однозначное опре-

деление точки перехода жидкости в анизометрический гель.

Измерялась (при 26°C) скорость ультразвука (УЗ) в образцах раствора ТФААС-5 (структурная формула [5], методика изготовления [2]), в циклогексане (ЦГ, чистота 99,9%, поставщик – фирма Химмед), и для дополнительного контроля в дегазированной водопроводной воде. Метод основан на измерении времени, за которое УЗ-импульс, состоящий из одного периода частоты $f = 6 \text{ МГц}$, проходит заданное расстояние в исследуемой среде. Установка включает генератор, излучатель, кювету с внутренней длиной (длиной образца исследуемого раствора) 5 мм, приемник, осциллограф, компьютер. Излучатель – пьезопреобразователь 7,50/0,75 МГц (центральная частота/ширина полосы), апертура 20 мм; приемник УЗ-импульсов 5,0/1,0 МГц, апертура 24 мм (оба – Panametrics, Olympus NDT Inc, USA).

Раствор с концентрацией 0,8 мг/мл предварительно нагревался до 60 – 70°C , перемешивался и помещался в кювету. Наблюдаемое и расчетное время охлаждения образца до 26°C составило ~ 100 с и было меньше времени подготовки к измерению после помещения в кювету. Измерения для данного образца проводили три раза: непосредственно после нагрева; через 10 мин.; через 20 мин. Через 20 мин. после нагрева в сосуде наблюдалась структура в виде тонких струн. Результаты измерений сведены в табл.

Видно, что в пределах концентраций до 0,6 мг/мл включительно скорость звука в пределах ошибки совпадает со скоростью звука в растворителе, соответствующей (в пределах ошибки) табличным данным [6].

Таблица

Скорость звука в образцах раствора ТФААС-5 в ЦГ в зависимости от концентрации, и в контрольных образцах

№ образца	Концентрация ТФААС-5, мг/мл	Доп. информация	Скорость звука С, м/с	Погрешность, ΔС, м/с
1	0,00625	–	1 250	63
2	0,1	–	1 251	13
3	0,6	–	1 252	13
4	0,8	Непосредственно после нагрева	1 078	11
4	0,8	Через 10 мин после нагрева	1 080	11
4	0,8	Через 20 мин после нагрева	1 080	11
5	0,00	Чистый ЦГ	1 251	13
6	0,00	Дегазированная водопр. вода	1 509	15

При концентрации 0,8 мг/мл происходит существенное (на 13%), уменьшение скорости звука. Измерение гелеобразования с помощью оboих описанных выше тестов показало, что образцы №№ 1-3 являются жидкостями, образец № 4 – гелем. Следует отметить, что сама тенденция уменьшения величины скорости звука не является тривиально объяснимой, так как появление кристаллической или твердой фазы должно, казалось бы, приводить к увеличению скорости звука. Ниже будет дана возможная физическая интерпретация этого явления.

Ранее, на основании данных микрокалориметрии и оценки величины энергии активации процесса конденсации молекул ТФААС в струну, было установлено, что в ЦГ в струны переходит практически весь растворенный ТФААС¹. Было также установлено пря-

мыми наблюдениями, что характерный диаметр струн в ЦГ составляет 1-3 мкм, а плотность струн (измеренная в фазе ксерогеля) составляет 0,8 г/см³ [2; 3-5]. Простая геометрическая оценка шага (А) решетки, образуемой струнами в анизометрическом геле, при концентрации ТФААС 0,6-0,8 мг/мл, основанная на этих данных, дает величину $A \approx 50-150$ мкм, что также подтверждается данными микроскопии.

Скорость УЗ измерялась на частоте 6 МГц, так что длина полуволны составила $\lambda/2 \approx 90$ мкм. Близость двух величин, А и $\lambda/2$, может объяснить сильное взаимодействие УЗ и сформировавшейся решетки, приведшее к значительному (на 13%) уменьшению скорости звука при изменении концентрации ТФААС от 0,6 до 0,8 мг/мл, т.е. при изменении плотности раствора на 0,02%.

В настоящей работе обнаружено явление значительного уменьшения скорости ультразвука в низкоконтрированном (0,6-0,8 мг/мл) гомохиральном растворе ТФААС при переходе раствора в фазу анизометрического

¹ Результаты описаны в исследовании «Структурные переходы в хиральных растворах и микроскопическая модель хиральной струны» С.В. Стомбуна, А.А. Скоблина, Ф.В. Булыгина и др., принятой к печати (2014) в ж. «Химическая физика».

геля. Это явление, по-видимому, связано с резонансным взаимодействием ультразвуковой волны с нерегулярной решеткой сформировавшихся в растворе струн. Оно позволяет оценивать порог гелеобразования и является новым методом изучения хиральных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. – М.: Мир, 1982. – 368 с.
2. Стовбун С.В. Структурообразование в растворах хиральных биомиметиков: дис. ... докт. физ.-мат. наук. – М., 2012. – 293 с.
3. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. Феноменологическое описание спонтанного образования макроскопических струн в низкоконцентрированных хиральных растворах и формирования анизометрических гелей // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 442 (№ 5). – С. 645-648.
4. Стовбун С.В. Формирование струн в слабых растворах хиральных веществ // Химическая физика. – 2011. – Т. 30 (№ 8). – С. 3-10.
5. Стовбун С.В., Скоблин А.А. Струны, анизометрические гели и растворы в химии и биологии // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2012. – № 4. – С. 3-15.
6. Таблицы физических величин / под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
7. Chengming Li. Synthesis and Characterization of Biocompatible, Thermoresponsive ABC and ABA Triblock Copolymer Gelators / Chengming Li, Niklaas J. Buurma, Ihtshamul Haq // Langmuir. – 2005. – V. 21 (24). – P. 11026-11033.
8. Junxia Peng. New Dicholesteryl-Based Gelators: Chirality and Spacer Length Effect / Junxia Peng, Kaiqiang Liu, Jing Liu // Langmuir. – 2008. – V. 24 (7). – P. 2992-3000.