

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

На правах рукописи



Пластинин Иван Владимирович

**Лазерная спектроскопия самоорганизации
амфифильных соединений в растворах**

Специальность:

01.04.05 — оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: **Доленко Татьяна Альдефонсовна**
кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник кафедры квантовой электроники физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты: **Чикишев Андрей Юрьевич**
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Першин Сергей Михайлович
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории лазерной спектроскопии Научного центра волновых исследований Института общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук (НЦВИ ИОФ РАН)

Баранов Анатолий Николаевич
кандидат физико-математических наук,
старший преподаватель кафедры общей физики физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «14» апреля 2022 года в 15:30 на заседании диссертационного совета МГУ.01.08 на физическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, физическая аудитория имени Р.В. Хохлова.

Диссертация находится на хранении в отделе диссертаций Научной библиотеки Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (адрес: 119192, г. Москва, Ломоносовский пр-т, д. 27).

С диссертацией в электронном виде, а также со сведениями о регистрации участия в защите в удалённом интерактивном режиме можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»:
<https://istina.msu.ru/dissertations/427278666/>

Автореферат разослан «__» марта 2022 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ.01.08
доктор физико-математических наук, доцент
kosareva@physics.msu.ru



О.Г. Косарева

Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена исследованию процессов самоорганизации амфифильных соединений в растворах с помощью методов лазерной спектроскопии.

Актуальность темы и степень её разработанности

В настоящее время амфифильные вещества активно применяются в различных отраслях промышленности, медицине и фармацевтике, современных нанотехнологиях и в повседневной жизни. Такое широкое применение амфифильных соединений обусловлено наличием в них одновременно лиофильной и лиофобной групп и благодаря этому их способностью самоорганизовываться в структуры наномасштаба. При этом чрезвычайно важными являются параметры их самоорганизации в наноструктуры. Поэтому для более успешного применения амфифильных соединений необходимо научиться управлять параметрами самоорганизации - критической концентрацией мицеллообразования и размером мицелл, а также контролировать эти параметры в системе в режиме реального времени. Для этого необходимо изучить механизмы взаимодействий амфифильных соединений с окружающими молекулами и особенности их самоорганизации в растворах.

В результате самоорганизации амфифильных соединений в растворах могут образовываться различные кластеры, ассоциаты, мицеллы. Представителями немицеллообразующих амфифильных соединений являются спирты. Исследование структуры водно-спиртовых растворов, в частности, водных растворов этанола, является важным как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [1]. В результате экспериментальных [1] и теоретических [2] исследований водно-этанольных растворов был обнаружен диапазон концентраций спирта в области мольной доли этанола $x_{эТ} = 0.2$, разделяющий состояния смесей с существенно различающимися молекулярными конфигурациями. Согласно данным некоторых авторов [3], в обнаруженном диапазоне концентрации этанола в области мольной доли 0.2 происходит существенное усиление водородных связей, в результате чего могут образовываться клатратоподобные структуры – структуры с очень сильными водородными связями. При содержании этанола в диапазоне $0.2 < x_{эТ} < 1$ в водно-этанольных растворах преобладают кластеры типа сэндвичей [4]. Обнаруженные особенности водно-этанольных растворов обеспечивают

более широкие перспективы использования их в различных областях, например, в нанотехнологиях. Так, использование водно-этанольной смеси с содержанием этанола 20 мас. % позволило синтезировать монодисперсные наночастицы магнетита, чего не удавалось достичь при использовании самих растворителей [5]. Смесь воды и этанола была использована и для синтеза наночастиц BaTiO_3 при температурах более низких, чем при синтезе этих наночастиц в воде [6].

В зависимости от свойств конкретного амфифила и растворителя в растворе могут образовываться мицеллы, состоящие только из молекул амфифила, либо ассоциаты, состоящие и из молекул амфифила, и из молекул растворителя. Среди множества амфифильных соединений можно выделить класс поверхностно-активных веществ (ПАВ), способных к образованию в растворе мицелл – устойчивых агрегатов, состоящих из большого количества мономеров ПАВ. Типичными представителями ПАВ являются додецилсульфат натрия и октаноат натрия. Они широко используются в медицине [7], для солубилизации красителей [8] и лекарственных препаратов [9], для синтеза наночастиц [10]. Несмотря на то, что исследования растворов ПАВ проводятся уже более полувека разными методами, многие полученные результаты плохо согласуются между собой. Например, по литературным данным [11,12] такая важная характеристика, как критическая концентрация мицеллообразования (ККМ_1) октаноата натрия в воде, имеет большой разброс значений – от 280 до 460 мМ. Помимо этого, плохо изучены конформационные преобразования октаноата при самоорганизации [13]. Следует отметить, что знание именно указанных свойств амфифилов в воде чрезвычайно важно для оптимизации нанотехнологических процессов в присутствии ПАВ и обеспечения безопасности носителей лекарственных препаратов на основе ПАВ. Имеющиеся в литературе противоречия указывают на необходимость разработки качественно нового метода диагностики состояния амфифилов в растворе, включая определение критических концентраций самоорганизации и изменения конформаций ПАВ в растворе.

На практике в различных фармацевтических и нано-технологиях [14] активно применяются обратные микроэмульсии диоктилсульфосукцината натрия (АОТ), состоящие из обратных мицелл (наноразмерные капли воды, покрытые монослоем АОТ) в неполярной жидкости. Характеристики таких систем напрямую влияют на конечный продукт. Например, форма и размер синтезируемых наночастиц определяются строением используемых при

этом обратных мицелл. А процессы формирования обратных мицелл, критические концентрации мицеллообразования (ККМ) и строение мицелл, в свою очередь, существенно зависят от количества и вида растворителей, соотношения их концентраций, типа и концентрации амфифила, температуры системы и т.д. Поэтому сегодня наблюдается чрезвычайно большой интерес к исследованию сложных процессов самоорганизации амфифильных соединений в тройных (или многокомпонентных) системах, в которых происходит образование обратных мицелл разных размеров и форм.

Особый интерес в настоящее время наблюдается и к разработке метода диагностики процессов самоорганизации амфифилов, обеспечивающего бесконтактное определение размеров мицелл и этапов их самоорганизации в многокомпонентных растворах амфифилов и позволяющего работать в режиме реального времени. Такой метод чрезвычайно востребован, например, в современных нанотехнологиях. На сегодняшний день чтобы определить размеры наночастиц в процессе синтеза, следует осуществить целый ряд действий: остановить реакцию синтеза, изменить температуру для осаждения частиц, промыть образовавшиеся частицы разными растворителями, отцентрифугировать смеси, снова промыть, высушить под вакуумом. И только затем можно провести характеризацию синтезированных наночастиц – измерить размеры, оценить формы и т.д. [15]. Очевидно, что бесконтактная экспрессная диагностика процессов и параметров самоорганизации амфифилов в многокомпонентных растворах обеспечит значительно более высокий уровень применения мицеллярного синтеза в различных отраслях промышленности, в медицине, в нанотехнологиях. Такую бесконтактную диагностику жидких сред может обеспечить лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света. Именно этот метод является основным в исследованиях, выполненных в рамках настоящей диссертационной работы.

При этом стоит учесть, что неясны механизмы формирования спектров КР растворов при самоорганизации амфифильных соединений. В частности, неясна роль внутримолекулярных резонансов Ферми (РФ) и Дарлингга-Деннисона (РДД) в формировании спектра КР таких самоорганизующихся систем.

Цель и задачи диссертационной работы

Целью диссертационной работы являлось исследование с помощью лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света процессов самоорганизации амфифильных соединений в растворах и разработка методов управления и контроля основных характеристик их самоорганизации.

Задачи, поставленные и решённые в этой работе:

- 1). Изучить процессы самоорганизации в растворах немицеллообразующих и мицеллообразующих амфифильных соединений с помощью лазерной спектроскопии.
- 2). Разработать методы управления процессами мицеллообразования в растворах амфифильных соединений.
- 3). Создать метод определения основных характеристик самоорганизации амфифилов — критической концентрации мицеллообразования и размеров мицелл — с помощью лазерной спектроскопии КР.
- 4). Оценить вклады резонансов Ферми и Дарлинг–Деннисона в механизмы формирования спектров КР растворов самоорганизующихся амфифильных соединений.

Объект и предмет исследования:

В качестве объекта исследования выбраны водные растворы и микроэмульсии амфифильных соединений, которые при определенных концентрациях образуют ассоциаты или прямые и обратные мицеллы. Предметом исследования являются механизмы самоорганизации амфифильных веществ, структурные трансформации ассоциатов, прямых и обратных мицелл в растворах, проявляющиеся в изменениях характеристик спектров комбинационного рассеяния объектов исследования, а также возможность применения обнаруженных свойств в нанотехнологических процессах.

Методология исследования:

При проведении экспериментальных исследований в диссертационной работе применялись следующие методы: лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния света, спектроскопия инфракрасного поглощения, лазерная корреляционная спектроскопия.

Анализ структуры полос экспериментальных спектров комбинационного рассеяния света проводился с помощью хемометрического метода многомерного разрешения кривых и генетических алгоритмов. Для исследования механизмов самоорганизации амфифильных соединений в растворах использовалось численное моделирование методом молекулярной динамики.

Научная новизна:

- 1). Впервые проведено комплексное исследование процессов самоорганизации амфифильных соединений в растворах с помощью спектроскопии КР, лазерной корреляционной спектроскопии и адаптивных методов анализа данных, включая метод многомерного разрешения кривых в сочетании с чередующимся методом наименьших квадратов (МРК-ЧМНК) и генетические алгоритмы.
- 2). Впервые разработан бесконтактный метод лазерной диагностики водных растворов ПАВ, обеспечивающий определение критических концентраций образования прямых мицелл и трансформации мицелл из сферических в несферические.
- 3). С помощью лазерной спектроскопии КР впервые разработан метод управления и контроля размеров обратных мицелл в микроэмульсиях.
- 4). Впервые установлен вклад резонанса Ферми в растворах амфифильных соединений при их самоорганизации в формирование валентных полос ОН-групп этих растворов.
- 5). Впервые экспериментально исследован и оценён вклад резонанса Дарлинга-Деннисона в интенсивность полосы $5900 - 7450 \text{ см}^{-1}$ спектра КР воды и водно-этанольных растворов.

Практическая значимость

Полученные в данной диссертационной работе результаты могут быть использованы для анализа спектров КР растворов амфифильных соединений и объяснения сложного характера взаимодействий на разных стадиях самоорганизации амфифилов при исследовании таких систем. Разработанные в диссертационной работе методы определения ККМ амфифилов и типа их конформации, формы и размера обратных мицелл по спектрам КР мицеллярных растворов обеспечивают широкие перспективы использования лазерной диагностики мицеллярных систем в

нанотехнологиях. В частности, использование бесконтактного и экспрессного метода лазерной диагностики может обеспечить более высокий уровень контроля размеров и формы синтезируемых наночастиц в микроэмульсиях непосредственно в режиме реального времени в процессе синтеза наночастиц.

Положения, выносимые на защиту:

- 1). Самоорганизация молекул этанола в воде приводит к образованию ассоциатов с прочными водородными связями в 20 %-м (по объёму) растворе этанола в воде.
- 2). Этапы самоорганизации октаноата натрия в воде проявляются в характеристиках валентных полос СН-, СС- и ОН-групп спектра КР водных растворов ПАВ. При мицеллообразовании доля углеводородных радикалов ПАВ в транс-конформации увеличивается по отношению к радикалам в гаус-конформации.
- 3). В водно-этанольных растворах додецилсульфата натрия (ДДСН) в процессе мицеллообразования этанол в диапазоне концентраций от 0 до 8 об.% является соПАВ, а при концентрациях от 8 до 30 об.% этанол является соразтворителем. Посредством изменения содержания этанола в водном растворе ДДСН можно управлять критической концентрацией мицеллообразования ДДСН.
- 4). Разработанный метод управления и контроля критической концентрации мицеллообразования амфифилов в различных растворителях по спектрам КР позволяет определять ККМ ПАВ с точностью от 3 до 8 %.
- 5). Характеристики валентных полос ОН воды и SO АОТ спектра КР обратных микроэмульсий вода/АОТ/циклогексан зависят от размеров и формы обратных мицелл в этих микроэмульсиях.
- 6). Разработанный метод управления и контроля размеров обратных мицелл в микроэмульсиях обеспечивает точность определения размеров обратных мицелл ПАВ в микроэмульсиях 4.5 %. Посредством добавления воды в эти микроэмульсии возможно увеличивать размер обратных мицелл и менять их форму со сферической на несферическую.
- 7). Вклад резонанса Ферми (РФ) в интенсивность валентных полос ОН-групп спектра КР водно-этанольных растворов и водных растворов ПАВ зависит от силы водородных связей в образце: чем прочнее водородная

связь, которой связаны ОН-группы, тем больше вклад РФ в интенсивность данной полосы. Самоорганизация амфифильных соединений приводит к усилению РФ и увеличению его роли в формировании валентной полосы воды.

8). Резонанс Дарлинга-Деннисона (РДД) вносит определяющий вклад в формирование полосы $5900 - 7450 \text{ см}^{-1}$ спектра КР воды и водно-этанольных растворов. Чем сильнее водородные связи в растворе, тем эффективнее РДД. Вклад РДД в ширину исследованной полосы при самоорганизации этанола в воде существенно увеличивается.

Обоснованность и достоверность результатов работы

Экспериментальные исследования были проведены на современном научном оборудовании, полученные результаты воспроизводятся с хорошей точностью при повторении эксперимента. Для анализа полученных данных были использованы современные методы обработки спектров: хемометрический метод многомерного разрешения кривых и генетические алгоритмы. Экспериментальные данные были тщательно проанализированы, а результаты экспериментальных исследований были подтверждены теоретическими расчётами методом молекулярной динамики. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых журналах и представлены на международных конференциях.

Апробация результатов работы

Результаты работы были представлены на следующих международных и российских конференциях:

1. Saratov Fall Meeting 2020, Саратов, Россия, 2020 год.
2. Saratov Fall Meeting 2019, Саратов, Россия, 2019 год.
3. 14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures – ACNS'2019, Санкт-Петербург, Россия, 2019 год.
4. Комбинационное рассеяние - 90 лет исследований, Новосибирск, Россия, 2018 год.
5. XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, Республика Бурятия, пос. Аршан, Россия, 2016 год.
6. Saratov Fall Meeting 2015, Саратов, Россия, 2015 год.

7. International White Sea Student Workshop on Optics of Coastal Waters, White Sea Biological Station of Lomonosov Moscow State University, Республика Карелия, Россия, 2014.
8. International Conference on Lasers, Applications and Technologies (LAT 2013), Москва, Россия, 2013.

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 16 печатных работах, в том числе в 8 статьях в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, 1 публикации в рецензируемом научном журнале из списка ВАК РФ и 7 публикациях в сборниках тезисов конференций. Список работ автора приведен в конце автореферата перед списком литературы.

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором лично либо при его определяющем участии. Постановка задач и обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем. И. В. Пластининым самостоятельно подготавливались и юстировались все экспериментальные установки, на которых были получены представленные в работе спектральные данные. Лично автором проведены все серии экспериментов по спектроскопии КР, ИК-поглощения и лазерной корреляционной спектроскопии растворов амфифилов. Для обработки и анализа полученных экспериментальных данных в рамках конкретных задач автором были освоены и применены метод многомерного разрешения кривых и генетические алгоритмы. Автором была предложена теоретическая модель, позволившая на основании экспериментальных данных определить вклады резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона в формирование спектров КР водных растворов амфифильных соединений.

Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад соискателя был определяющим. Автором была проведена значительная работа над текстом статей, а также представление их в редакции журналов и переписка с редакторами и

рецензентами. Вклад автора в научных трудах [А1, А5, А9] составляет 1/3; в научных трудах [А2–А4, А6–А8] составляет 1/2.

Структура и объём диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 153 страницах, иллюстрирована 95 рисунками и 7 таблицами. Список цитируемых литературных источников содержит 300 библиографических ссылок.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы настоящей диссертационной работы, её научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели и задачи работы. Приведены положения, выносимые на защиту, представлены данные об апробации результатов и обоснована достоверность результатов работы.

Глава 1 посвящена обзору современного состояния экспериментальных и теоретических исследований, соответствующих тематике диссертационной работы.

В первой части Главы рассмотрены механизмы самоорганизации немицеллообразующих и мицеллообразующих амфифильных соединений в растворах на основании результатов экспериментальных и теоретических исследований, приведённых в литературе. Содержится информация о перспективности применения самоорганизации амфифильных соединений, являющихся объектами исследования в данной диссертационной работе, в различных областях науки и техники. Обоснована проблема необходимости развития дистанционной диагностики растворов самоорганизующихся амфифильных веществ в режиме реального времени без непосредственного вмешательства в технологический процесс.

Во второй части Главы рассмотрены механизмы формирования спектра КР водных растворов самоорганизующихся амфифильных соединений. Основное внимание уделено механизмам формирования самой интенсивной полосы водных растворов – валентной полосы ОН-групп. Представлены имеющиеся в литературе противоречивые точки зрения на необходимость учёта внутримолекулярного резонанса Ферми (РФ) между

симметричным валентным колебанием ОН-групп (ν_1) и обертоном деформационного колебания Н-О-Н ($2\nu_2$) при изучении особенностей и свойств валентной полосы ОН-групп водных растворов. Рассмотрен ещё один внутримолекулярный резонанс – резонанс Дарлинг-Деннисона (РДД) между обертонами симметричного ($2\nu_1$) и асимметричного ($2\nu_3$) валентных колебаний ОН-групп – который может оказывать существенное влияние на ширину полосы обертона валентных ОН-колебаний. Представлены результаты единичных исследований этой области спектра и противоречивые мнения авторов о роли РДД в формировании полосы обертона валентных ОН-колебаний. Приведено квантовомеханическое описание резонансных взаимодействий РФ и РДД.

В **Главе 2** приведено описание материалов, аппаратуры и методов, используемых при выполнении диссертационной работы.

Объектами исследования являлись: водные растворы немицеллообразующего соединения – этанола, водные растворы октаноата натрия и водно-этанольные растворы додецилсульфата натрия, в которых образуются прямые мицеллы, микроэмульсии типа «вода в масле» вода/АОТ/циклогексан, в которых образуются обратные мицеллы. Описана методика приготовления водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Для решения задач, поставленных в данной диссертационной работе, были использованы следующие методы: лазерная спектроскопия КР и спектроскопия ИК-поглощения – для изучения молекулярных взаимодействий между самоорганизующимися амфифильными соединениями и растворителем; лазерная корреляционная спектроскопия – для определения размеров обратных мицелл в микроэмульсиях. рН-метрия, измерение проводимости и поверхностного натяжения были использованы в качестве независимых методов определения критических концентраций мицеллообразования ПАВ в растворах.

Последняя часть второй Главы посвящена методам обработки и анализа экспериментальных данных: выделению полезного сигнала КР на фоне интенсивного сигнала упругого рассеяния света с помощью R-преобразования и решению обратных задач спектроскопии с помощью хемометрического метода многомерного разрешения кривых (МПК) и генетических алгоритмов (ГА).

В Главе 3 представлены результаты исследования процессов самоорганизации немицеллообразующих и мицеллообразующих амфифильных соединений в водных растворах с помощью лазерной спектроскопии КР. Изучено проявление процессов самоорганизации в спектрах КР водных растворов этих веществ.

В первой части Главы приведены результаты изучения этапов самоорганизации немицеллообразующего амфифильного соединения – этанола – в воде. Были получены спектры КР воды, этанола и водно-этанольных растворов с содержанием этанола 20 % и 70 % по объёму в широком температурном диапазоне (Рис.1 а). С помощью метода МРК определялось соотношение количества сильносвязанных и слабо связанных ОН-групп в растворах при каждой температуре (Рис.1 б, в).

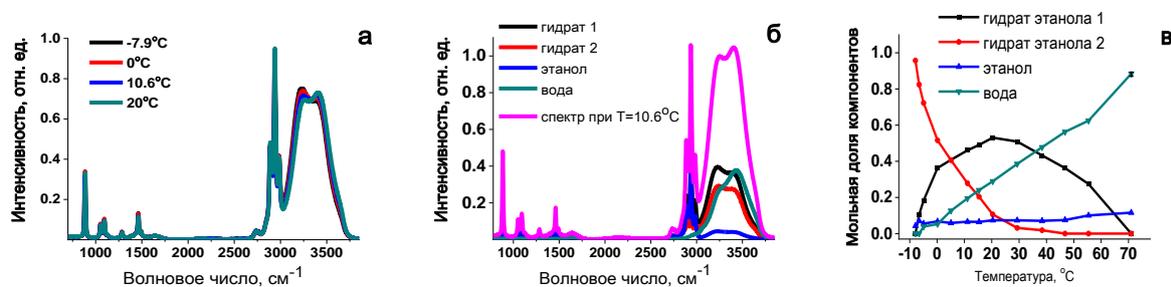


Рис.1. Поляризованные спектры КР водно-этанольных растворов с концентрацией этанола 20 об. % при разных температурах (а). Разложение методом МРК спектра КР водно-этанольного раствора с концентрацией этанола 20 % при температуре 10.6°C (б). Зависимости мольных долей каждого компонента спектра КР водно-этанольного раствора с концентрацией 20 % от температуры (в).

Для этанола с помощью R-преобразования интенсивности спектра КР была выделена полоса межмолекулярных колебаний водородной связи. По температурным зависимостям спектральных полос из уравнения Вант Гоффа рассчитывалась энтальпия изменения водородных связей при увеличении температуры во всех образцах (Рис.2). Установлено, что при концентрации 20 об. % этанола в воде образуются ассоциаты воды и спирта с более прочными, чем в воде, водородными связями, а при концентрации 70 об. % этанола в растворе водородные связи становятся более слабыми, чем в воде. Полученные результаты подтверждают самоорганизацию молекул этанола в воде при концентрации спирта 20 об. %.

Во второй части Главы представлены результаты исследования с помощью лазерной спектроскопии КР процессов мицеллообразования в

водных растворах октаноата натрия (NaC_8). Были получены спектры КР 40 водных растворов NaC_8 с концентрациями от 0 до 2.1 М.

Анализ полученных спектров КР показал, что изменение состояния ПАВ в процессе мицеллообразования проявляется в изменениях формы и положения полос симметричных и асимметричных валентных колебаний CH_2 - и CH_3 -групп (Рис.3 а), а также валентных полос $\text{C}-\text{C}$. Так, установлено, что обнаруженные особенности в поведении концентрационной зависимости положения максимума полосы симметричных валентных колебаний CH_2 -групп (Рис.3 б) обусловлены изменением конформации углеводородных радикалов NaC_8 в растворе при образовании и при трансформации мицелл: октаноат-анионы переходят из гош-конформации в транс-конформацию.

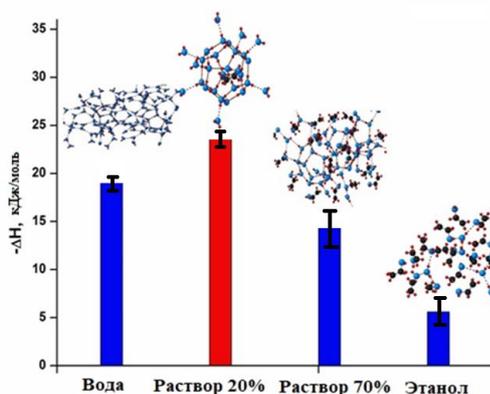


Рис.2. Значения рассчитанных энтальпий разрыва/ослабления водородных связей в исследуемых образцах.

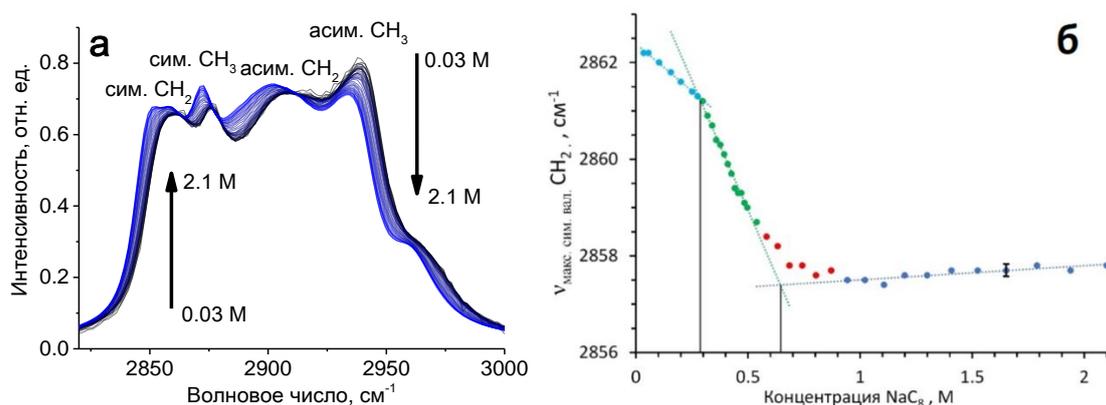


Рис.3. Валентные полосы CH -колебаний NaC_8 при изменении его концентрации в растворе от 0.03 до 2.1 М (а). Зависимость положения максимума полосы симметричных валентных колебаний CH в CH_2 -группах от концентрации NaC_8 (б).

С помощью лазерной спектроскопии КР было обнаружено, что каждый этап мицеллообразования в водных растворах ПАВ проявляется в зависимостях характеристик спектров КР растворов от концентрации амфифильного соединения. Наблюдаемые особенности в концентрационной зависимости положения центра масс $\nu_{ц.м.} = \frac{\sum I_i \nu_i}{\sum I_i}$ (I_i – интенсивность на частоте ν_i) валентной полосы ОН-групп (Рис.4 а), положения максимума полосы симметричных валентных колебаний CH_2 -групп (Рис.3 б) и др. в процессе самоорганизации NaC_8 (Рис.4 б) объясняются сложными взаимодействиями молекул воды между собой и с ПАВ на разных стадиях самоорганизации октаноат-анионов: образование димеров, сферических мицелл и трансформации сферических мицелл в несферические. Результаты проведённых исследований спектров поглощения водных растворов октаноата натрия в ближней ИК-области подтвердили эти объяснения.

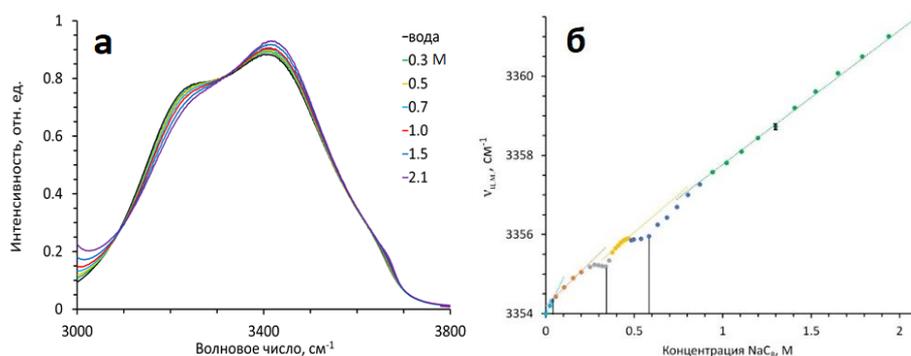


Рис.4. Валентные полосы воды в растворах октаноата натрия с различными концентрациями. Полосы нормированы на их площадь (а). Зависимость положения центра масс валентной полосы ОН от концентрации ПАВ (б).

По особенностям всех полученных зависимостей спектральных характеристик (Рис.3 б, Рис.4 б) были определены значения критических концентраций мицеллообразования. Полученные по спектрам КР значения ККМ хорошо согласуются между собой и с результатами измерений независимыми методами (рН-метрия, измерения проводимости и поверхностного натяжения).

Таким образом, впервые предложен бесконтактный метод лазерной диагностики водных растворов ПАВ, который обеспечивает определение критических концентраций мицеллообразования и трансформации мицелл из сферических в несферические с точностью, превышающей точность измерения ККМ с помощью других независимых методов. Точность

определения ККМ NaC_8 в воде по спектрам КР в 1.5 раза превышает точность определения ККМ с помощью измерения проводимости.

Глава 4 диссертационной работы посвящена поиску способов управления процессами мицеллообразования в многокомпонентных растворах ПАВ и контролю основных характеристик самоорганизации амфифильных соединений с помощью лазерной спектроскопии КР.

В первой части Главы представлены результаты исследования возможности управления моментом мицеллообразования ПАВ с помощью добавления второго амфифильного вещества. В качестве такой добавки использовался этанол, который, как было показано в Главе 3, может образовывать в воде ассоциаты с прочными водородными связями. Были получены спектры КР и ИК-поглощения водно-этанольных растворов ДДСН (Рис.5 а и б). Для выделения из спектров колебательных полос ДДСН были получены разностные спектры вычитанием из спектра водно-этанольного раствора с ДДСН спектра водно-этанольного раствора с тем же содержанием этанола, но без ДДСН (Рис.6).

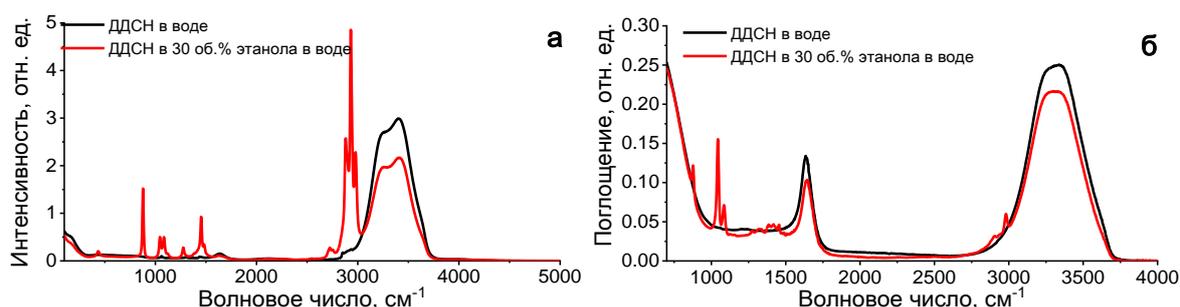


Рис.5. Спектры КР растворов ДДСН с концентрацией 30мМ в воде (0% этанола) и в 30%-м водном растворе этанола (а). Спектры ИК-поглощения растворов ДДСН с концентрацией 30 мМ в воде (0% этанола) и в 30%-м водном растворе этанола (б).

Проведён анализ разностных спектров в области полос валентных СН- и СС-колебаний молекул ДДСН (Рис.6 б) при изменении концентрации ПАВ от 1 до 30 мМ (с шагом 1 мМ) для концентраций этанола в воде 0, 8, 15 и 30 об. %. В результате анализа зависимостей положения максимумов валентных полос СН (Рис.7 а–г) и СС от концентрации ПАВ были обнаружены особые точки, соответствующие ККМ₁. Установлено, что ККМ₁ ведёт себя нелинейно при увеличении концентрации этанола от 0 до 30 %. Уменьшение ККМ₁ при увеличении содержания спирта от 0 до 8 % позволяет предположить, что молекулы этанола в растворе могут

встраиваться в мицеллы наряду с молекулами ДДСН. Увеличение KKM_1 с увеличением концентрации этанола от 8 до 30 % может быть связано с тем, что этанол проявляет свойства соразтворителя. Таким образом, с помощью лазерной спектроскопии КР было показано, что добавлением определённого количества этанола можно управлять KKM_1 .

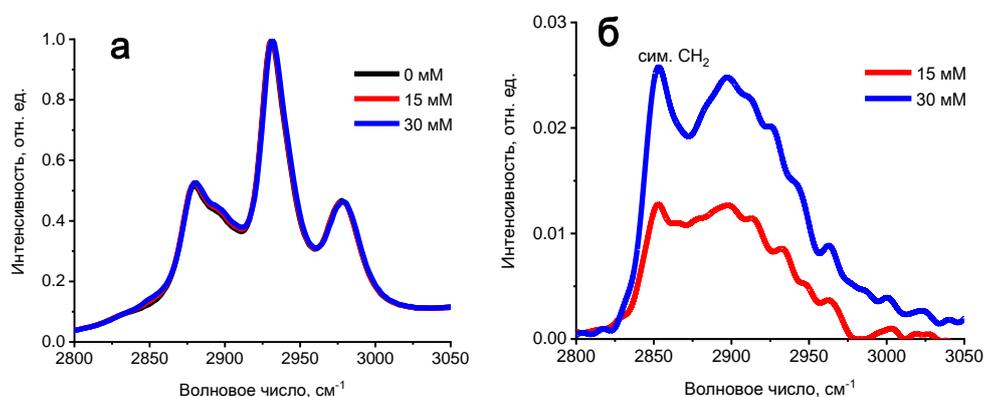


Рис.6. Валентные полосы СН-групп водно-этанольных растворов с содержанием 30% этанола и ДДСН с концентрациями 0, 15 и 30 мМ (а). Разностные валентные полосы СН-групп ДДСН с концентрациями 15 и 30 мМ в водно-этанольном растворе с содержанием этанола 30 % (б).

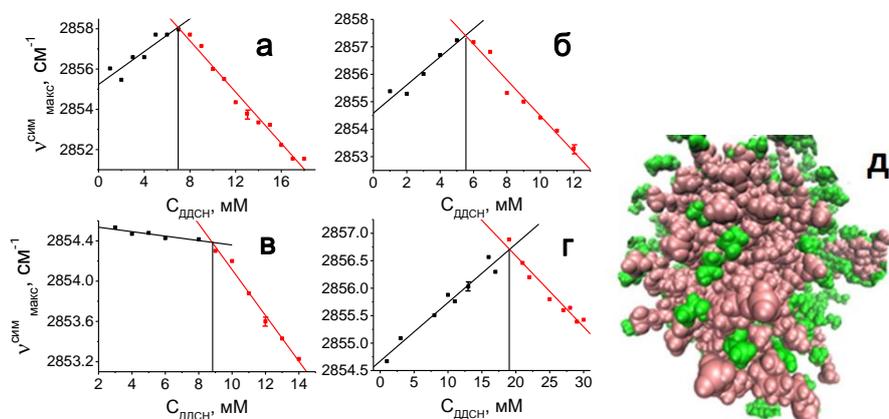


Рис.7. Зависимости положения максимума полосы симметричных валентных колебаний СН в CH_2 -группах ДДСН от концентрации ПАВ $\nu_{\max}^{\text{сим}}(C_{\text{ДДСН}})$ в водно-этанольных растворах с содержанием этанола 0 % (а), 8 % (б), 15 % (в), 30 % (г). Мицелла ДДСН со встроенными молекулами этанола в водно-этанольном растворе ДДСН с содержанием этанола 8 % (д). Молекулы этанола выделены зелёным цветом.

Процессы самоорганизации молекул ДДСН в водно-этанольных растворах были исследованы с помощью метода молекулярной динамики. Расчёты проводились совместно с сотрудниками Узбекско-японского молодёжного центра инноваций (г. Ташкент, Узбекистан). В результате

было показано, что в водно-этанольных растворах ДДСН с содержанием этанола 8 % молекулы этанола проникают в гидрофобную часть мицелл ДДС (Рис.7 д), то есть в качестве соПАВ участвуют в образовании мицеллы, что подтверждает данные лазерной спектроскопии. Таким образом, экспериментально и теоретически было показано, что этанол может быть соПАВ и соразтворителем в процессе самоорганизации ДДСН в воде.

На следующем этапе исследований самоорганизации ДДСН в водно-этанольных растворах была проведена апробация разработанного в Главе 3 метода определения значений ККМ таких сложных систем. Значения ККМ₁ ДДСН во всех исследованных растворах, определённые по полученным зависимостям положения максимумов валентных полос СН и СС от концентрации ПАВ и посредством независимых измерений значений рН, представлены на диаграмме (Рис.8). Точность определения значения ККМ₁ методом лазерной спектроскопии составляет от 3 до 8 %. На этой же диаграмме представлены литературные данные, полученные другими методами.

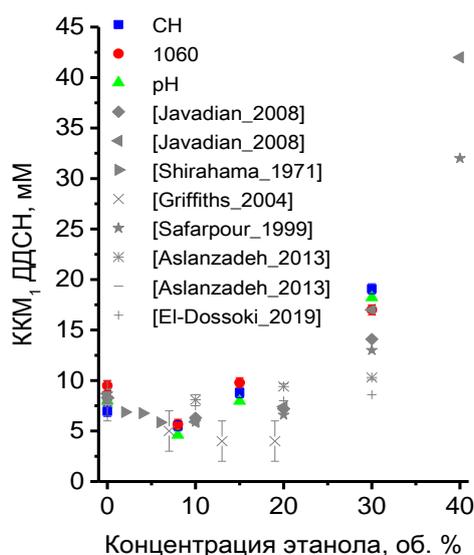


Рис.8. Значения ККМ₁ ДДСН, определённые в данной работе по положению полос КР в области 2850 см⁻¹ и 1060 см⁻¹ и с помощью рН-метрии (цветные символы), и значения из литературных источников (серые символы) для растворов ДДСН с различным содержанием этанола.

Как показывает сравнительный анализ приведённых значений ККМ₁, величины ККМ₁ ДДСН в водно-этанольных растворах с различным содержанием этанола, полученные различными методами разными авторами, имеют очень большой разброс. Тем не менее, наблюдается явная общая тенденция изменения значения ККМ₁ ДДСН с увеличением

содержания этанола в растворах: уменьшение KKM_1 ПАВ при увеличении концентрации этанола в воде от 0 до 8 % и увеличение KKM_1 при дальнейшем увеличении концентрации этанола от 8 до 30 %. Значения KKM_1 , полученные в данной диссертационной работе, хорошо встраиваются в эту тенденцию, а, следовательно, совпадают с большинством соответствующих литературных данных. Таким образом, была продемонстрирована возможность управления моментом мицеллообразования и осуществления контроля процесса самоорганизации ПАВ в многокомпонентной системе с помощью разработанного ранее метода лазерной диагностики.

Во второй части Главы 4 приведены результаты изучения процессов самоорганизации ПАВ в обратных микроэмульсиях. Были получены обратные микроэмульсии типа «вода в неполярном растворителе (циклогексане)». В качестве ПАВ использовался АОТ. Основной характеристикой обратных мицелл является параметр w , равный отношению количества воды к количеству ПАВ. В данной работе этот параметр изменялся от 0 до 11. Методом лазерной корреляционной спектроскопии были определены размеры обратных мицелл во всех исследованных микроэмульсиях (Рис.9) и определена область сферических обратных мицелл (при w от 0 до 5).

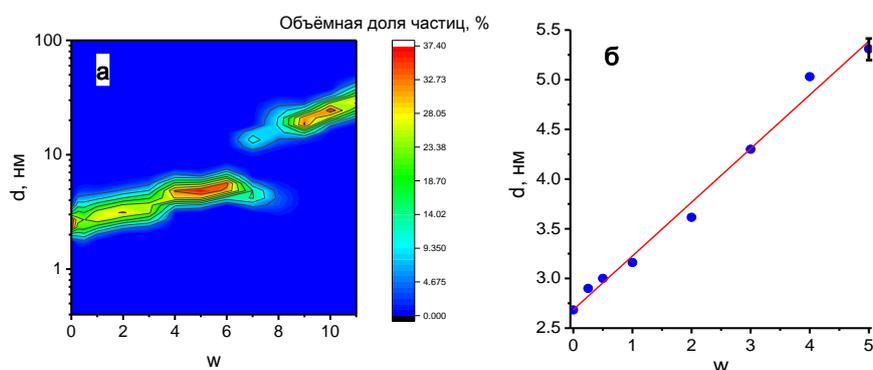


Рис.9. Зависимость распределения размеров обратных мицелл в микроэмульсиях вода/АОТ/циклогексан от w (а). Зависимость диаметра обратных мицелл d от w (б). Ошибка измерения размеров 4 %.

В результате анализа полученных спектров КР всех образцов в диапазоне волновых чисел – от 200 до 4500 cm^{-1} (Рис.10) было обнаружено, что с увеличением w валентная полоса ОН воды и валентная полоса SO АОТ существенно изменяют своё положение и форму (Рис.11). Для анализа изменений валентной полосы воды использовались положения максимума

полосы $\nu_{\text{макс}}$, центра масс $\nu_{\text{ц.м.}}$ и параметр $\chi_{21}=I_{3500}/I_{3300}$. На Рис.12 представлены их зависимости от w .

Полученные результаты объяснены следующим образом. При увеличении w от 0 до 5 – 6 добавляемая вода попадает в ядро мицеллы и постепенно образует гидратную оболочку вокруг находящихся там ионов Na. При $w = 6$ молекулы воды полностью гидратируют катионы Na^+ , благодаря чему теперь могут вплотную приблизиться к головным группам SO_3^- АОТ и образовывать с ними прочные водородные связи. В результате такого воздействия мицеллы начинают менять свою форму со сферической в более вытянутую (эллипсоидальную). Эта трансформация мицелл как раз начинает происходить при $w > 6$, что подтверждается данными, полученными методом динамического светорассеяния (ДСР). Особые точки на полученных зависимостях характеристик валентной полосы ОН-групп от параметра w соответствуют именно началу такой трансформации обратных мицелл (Рис.12). Такое поведение молекул воды в ядре обратной мицеллы было подтверждено результатами исследования полосы валентных колебаний групп SO при изменении w .

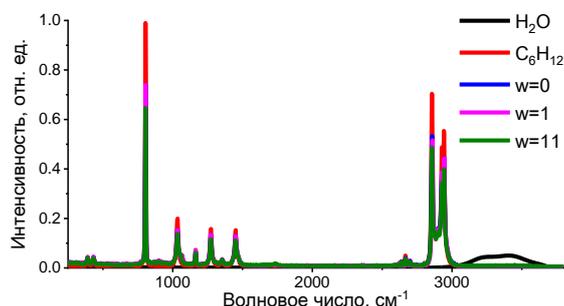


Рис.10. Интегральные спектры КР воды, циклогексана и микроэмульсий с $w=0, 1$ и 11 .

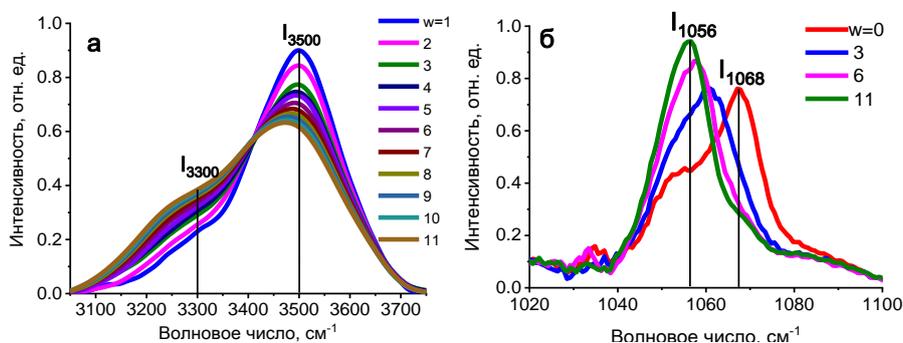


Рис.11. Интегральные полосы валентных колебаний ОН воды в микроэмульсиях с разным содержанием воды w (а). Интегральные полосы валентных колебаний SO АОТ в микроэмульсиях с $w=0, 3, 6, 11$ (б).

Анализ поведения полос валентных колебаний ОН воды и SO АОТ показал, что положение и форма этих полос очень чувствительны к изменению количества воды в ядре обратной мицеллы и к форме самих мицелл. Была установлена связь характеристик исследованных спектральных полос с размерами соответствующих обратных мицелл, полученных методом ДСР. По этим калибровочным зависимостям можно определять размеры обратных мицелл. Таким образом, изменяя количество воды в микроэмульсии, можно управлять размером обратных мицелл, а с помощью лазерной спектроскопии КР возможно с хорошей точностью и в режиме реального времени определять размеры обратных мицелл в микроэмульсии.

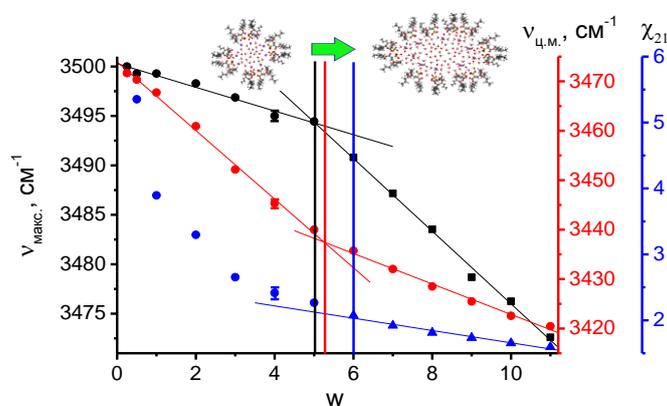


Рис.12. Зависимости положения максимума $v_{\text{макс}}$, центра масс $v_{\text{ц.м.}}$ и параметра χ_{21} интегральных валентных полос ОН от количества солюбилизированной воды в микроэмульсиях (w).

Глава 5 настоящей диссертационной работы посвящена исследованию механизмов формирования спектров КР водных растворов амфифильных соединений. Основное внимание уделено роли резонансов Ферми (РФ) и Дарлинг-Деннисона (РДД) в формировании областей валентных и первых обертонов валентных колебаний ОН-групп водных растворов при самоорганизации в них амфифильных молекул этанола и октаноата натрия.

В первой части Главы представлены результаты исследования РФ и РДД в водных растворах немицеллообразующего вещества – этанола. Из квантовомеханического описания колебательных резонансов (Глава 1) следует, что для оценки константы взаимодействия РФ W , которая определяет роль резонанса в формировании полосы, необходимо найти частотные расстройку между потенциальными компонентами РФ при наличии и при отсутствии резонанса. Были получены изотропные спектры

КР водно-этанольных растворов с разным содержанием этанола в диапазоне изменения температур от -5 до 92°C . Для оценки частотной расстройки при наличии РФ в изотропной валентной полосе ОН-групп водно-этанольных растворов с помощью метода генетических алгоритмов (ГА) были выделены два компонента, соответствующие возмущённым колебаниям - симметричному валентному и обертому деформационному (Ферми-дублет) (Рис.13 а). Для определения частотной расстройки при отсутствии РФ были получены спектры КР растворов воды в тяжёлой воде. В растворах с малым содержанием воды в тяжёлой воде группы ОН изолированы от других групп ОН, что исключает РФ. По пересечению зависимостей положений изотропных и анизотропных валентных полос ОН-групп от концентрации тяжёлой воды рассчитана частота невозмущённых валентных ОН-колебаний (Рис.13 б).

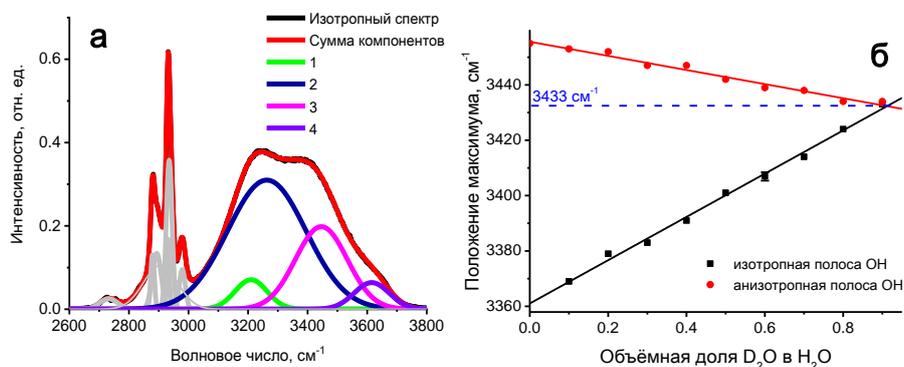


Рис.13. Разложение валентной полосы колебаний ОН-групп водно-этанольного раствора (20 об. % этанола) на контуры гауссовой формы (серым цветом выделены компоненты разложения полосы валентных колебаний СН-групп этанола). Компоненты 1 и 3 соответствуют Ферми-дублету) (а). Зависимости частот положения максимумов изотропных и анизотропных валентных полос растворов Н₂О от концентрации Н₂О в D₂O (б).

С учётом найденной экспериментально частоты невозмущённых валентных колебаний ОН-групп и известной частоты первого обертона деформационных колебаний была определена частотная расстройка при отсутствии РФ. Были рассчитаны константы взаимодействия W и вклад РФ в интенсивность валентной полосы ОН-групп в водно-этанольных растворах и построены зависимости этих параметров от температуры (Рис.14). Установлено, что для воды вклад РФ в интенсивность валентной полосы существенен и составляет 13 % при температуре 25°C . Для водно-этанольного раствора с содержанием этанола 20 % вклад РФ больше: он

составляет 19 % от интенсивности валентной полосы ОН, в то время как для 70 %-го раствора – 11 %. Эти результаты ещё раз подтверждают наши экспериментальные данные: при содержании 20 % этанола в воде образуются ассоциаты с прочными водородными связями. Ослабление водородных связей с ростом температуры приводит к ослаблению РФ. Таким образом, показано, что самоорганизация немицеллообразующего соединения (этанола) приводит к существенным изменениям в механизмах формирования валентной полосы воды.

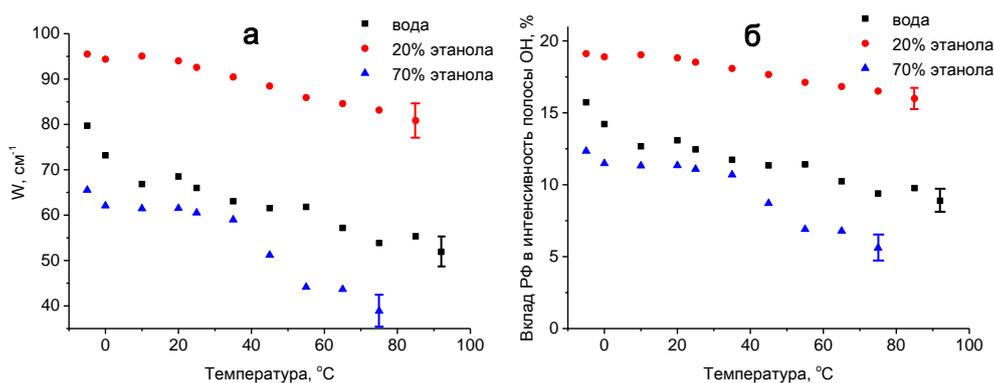


Рис.14. Зависимости константы взаимодействия W (а) и вклада РФ в интенсивность валентной полосы ОН (б) от температуры для всех образцов.

Для оценки вклада резонанса Дарлинг-Деннисона в формирование полосы водно-этанольных растворов 7000 cm^{-1} были получены изотропные полосы в этой области в диапазоне температур от 0 до 90°C для воды и водно-этанольного раствора с содержанием этанола 20 %. В данной работе была предложена модель взаимодействия колебаний, формирующих полосу обертона валентных ОН-колебаний, согласно которой только РДД приводит к увеличению частотной расстройки между обертонами валентных колебаний.

В результате анализа экспериментальных данных и расчётов, аналогичных таковым для РФ, были оценены частотные расстройки между обертонами валентных колебаний при наличии РДД. Полученные зависимости изменения частотных расстроек РДД от температуры для воды и 20 %-ного раствора этанола в воде (Рис.15) позволили заключить, что при комнатной температуре это изменение для 20 %-го раствора почти в 2 раза больше, чем для воды, и оно уменьшается с ростом температуры. Из этого следует, что чем сильнее водородные связи в растворе, тем больше вклад РДД в указанную полосу. Уширение полосы 7000 cm^{-1} в результате РДД при температуре 25°C : для воды - 35 cm^{-1} , а для 20 %-го раствора – 60 cm^{-1} , что

составляет примерно 10 % от ширины этой полосы. Таким образом, было обнаружено существенное проявление РДД в водно-этанольных растворах, причём, вклад РДД в ширину исследованной полосы при самоорганизации этанола существенно увеличивается.

Во второй части Главы приведены результаты исследования роли РФ в формировании валентных полос ОН-групп при самоорганизации октаноата натрия в воде. Оценки частотных расстройек проводились аналогично описанным выше для водно-этанольных растворов. Были получены следующие результаты (Рис.16).

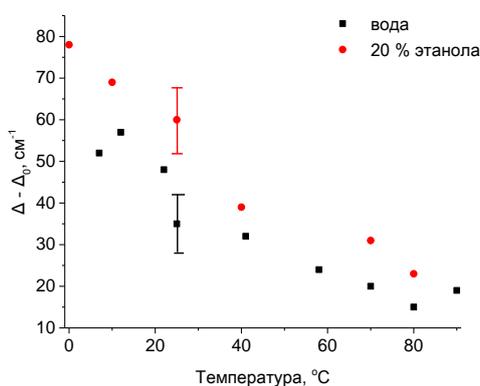


Рис.15. Зависимости уширения $(\Delta - \Delta_0)^{РДД}$ полосы $5900 - 7450 \text{ см}^{-1}$ воды и водно-этанольного раствора с 20 % содержанием этанола от температуры.

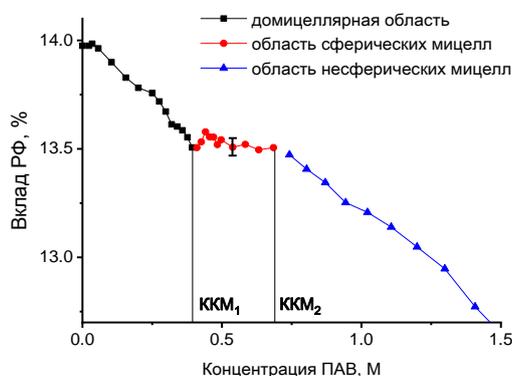


Рис.16. Зависимость вклада РФ в интенсивность валентной полосы ОН от концентрации ПАВ.

В растворах домицеллярной области РФ слабее, чем в воде без ПАВ. С ростом концентрации ПАВ до критической концентрации мицеллообразования РФ ослабевает. В диапазоне концентраций ПАВ от $ККМ_1$ до $ККМ_2$ резонанс Ферми проявлял себя в спектре одинаково. В процессе трансформации сферических мицелл в несферические типы мицелл водородные связи между молекулами воды ослабляются, и вклад РФ

в формирование валентной полосы ОН-групп резко падает. Таким образом, из полученных результатов следует, что структурные перестройки при самоорганизации октаноата натрия в водном растворе проявляются в спектре КР, в том числе, и за счёт изменения вклада РФ в интенсивность валентной полосы.

Заключение

Основные результаты, полученные в настоящей диссертационной работе:

- 1). С помощью лазерной спектроскопии КР и метода многомерного разрешения кривых обнаружено, что самоорганизация молекул этанола в воде приводит к образованию ассоциатов с прочными водородными связями в 20 %-м растворе этанола в воде. Получены численные значения энергии водородных связей в воде, этаноле и водно-этанольных растворах с содержанием этанола 20 % и 70 %: $\Delta H_{\text{в}} = -18.3 \pm 0.8$ кДж/моль, $\Delta H_{20\%} = -23.5 \pm 0.9$ кДж/моль, $\Delta H_{70\%} = -14 \pm 2$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{эт}} = -5.6 \pm 1.2$ кДж/моль.
- 2). Установлено, что характеристики валентных полос СН-, СС- и ОН-групп водных растворов октаноата натрия существенно зависят от этапов самоорганизации ПАВ, изменения конформации углеводородных радикалов и силы водородных связей между молекулами воды в процессе мицеллообразования. Обнаружено, что при мицеллообразовании доля углеводородных радикалов ПАВ в транс-конформации увеличивается по отношению к радикалам в гош-конформации.
- 3). Разработан бесконтактный метод лазерной диагностики водных растворов ПАВ, который обеспечивает определение критических концентраций мицеллообразования и трансформации мицелл из сферических в несферические с точностью, превышающей точность измерения ККМ с помощью других независимых методов. Точность определения ККМ октаноата натрия в воде по спектрам КР в 1.5 – 2 раза превышает точность определения этого параметра с помощью методов измерения проводимости и поверхностного натяжения.
- 4). Установлено влияние этапов самоорганизации ДДСН в водно-этанольных растворах и конформации их углеводородных радикалов на характеристики колебательных спектров многокомпонентных растворов ПАВ. Обнаружено дуальное поведение молекул этанола в многокомпонентных растворах ДДСН: этанол в диапазоне концентраций от

0 до 8 об.% является соПАВ, а при концентрациях от 8 до 30 об.% этанол является соразтворителем. Показана возможность управления критической концентрацией мицеллообразования ДДСН в воде путём изменения количества этанола. Полученные экспериментальные данные подтверждаются теоретическими расчётами методом молекулярной динамики.

5). Разработан бесконтактный экспрессный метод определения ККМ ДДСН в водно-этанольных растворах с различным содержанием этанола по спектрам КР. Относительная точность определения ККМ при этом составляет 3 – 8 %.

6). Установлено, что характеристики валентных полос воды и групп SO АОТ существенно зависят от размеров и формы обратных мицелл в микроэмульсиях вода/АОТ/циклогексан. Показана возможность управления размерами обратных мицелл в микроэмульсиях путём изменения количества воды в них.

7). Предложен метод определения размеров обратных мицелл по спектрам КР микроэмульсии вода/АОТ/циклогексан, позволяющий определять размер обратных мицелл с точностью 4.5 %. Разработанный метод лазерной диагностики микроэмульсий может быть применим и к микроэмульсиям с другим составом.

8). На основании анализа экспериментальных спектров КР с помощью оптимизационных алгоритмов получены количественные оценки вклада резонанса Ферми (РФ) в интенсивность валентных полос ОН-групп воды и водно-этанольных растворов. При температуре 25°C величины вкладов равны: 13 % для воды, 19 % для водно-этанольного раствора с содержанием этанола 20 об. % и 11 % для водно-этанольного раствора с содержанием этанола 70 об. %. Вклад РФ в интенсивность валентных полос ОН-групп водно-этанольных растворов зависит от силы водородных связей в образце: чем прочнее водородная связь, тем эффективнее РФ. Самоорганизация этанола приводит к усилению РФ и увеличению его роли в формировании валентной полосы воды.

9). Установлено, что вклад РФ в интенсивность валентной полосы ОН-групп в водных растворах мицеллообразующих соединений зависит от этапов самоорганизации ПАВ. В растворах домицеллярной области РФ слабее, чем в чистой воде. В диапазоне изменения концентрации ПАВ от ККМ₁ до ККМ₂ вклад резонанса Ферми практически не меняется. Таким образом,

самоорганизация ПАВ в воде не влияет существенным образом на вклад РФ в интенсивность валентной полосы воды.

10). Анализ спектральной полосы $5900 - 7450 \text{ см}^{-1}$ воды и водно-этанольных растворов показал, что резонанс Дарлинга-Деннисона (РДД) вносит существенный вклад в формирование этой полосы. Чем сильнее водородные связи в растворе, тем эффективнее РДД. Вклад РДД в ширину исследованной полосы при самоорганизации этанола в воде существенно увеличивается.

Публикации по теме диссертации

Публикации в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова:

- A1. Dolenko T.A., Burikov S.A., Dolenko S.A., Efitorov A.O., **Plastinin I.V.**, Yuzhakov V.I., Patsaeva S.V. *Raman spectroscopy of water-ethanol solutions: the estimation of hydrogen bonding energy and the appearance of clathrate-like structures in solutions* // The Journal of Physical Chemistry A, 2015, Vol. 119, № 44, P. 10806–10815. **IF = 2.781 (WoS)**
- A2. **Plastinin I.V.**, Burikov S.A., Dolenko S.A., Dolenko T.A. *Contribution of Fermi and Darling–Dennison resonances to the formation of Raman spectra of water and water–ethanol solutions* // Journal of Raman Spectroscopy, 2017, Vol. 48, № 9, P. 1235–1242. **IF = 3.133 (WoS)**
- A3. **Пластинин И.В.**, Буриков С.А., Доленко С.А., Доленко Т.А. *Роль резонансов Ферми и Дарлинга — Деннисона в формировании спектров комбинационного рассеяния воды и водно-этанольных растворов* // Известия Российской академии наук. Серия физическая, 2019, Т. 83, № 3, С. 388–393. **IF = 0.668 (РИИЦ)**
- A4. **Plastinin I.V.**, Burikov S.A., Dolenko T.A., Dolenko S.A. *Manifestation of Fermi resonance in Raman spectra of micellar aqueous solutions of sodium octanoate* // Proceedings of SPIE, 2020, Vol. 11458, P. 114580V. **IF = N/A**
- A5. Vervald A.M., **Plastinin I.V.**, Burikov S.A., Dolenko T.A. *Fluorescence of nanodiamonds under the influence of surfactants* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020, Vol. 28, № 1, P. 83-89. **IF = 1.869 (WoS)**
- A6. **Plastinin I.V.**, Burikov S.A., Gofurov Sh.P., Ismailova O.B., Mirgorod Yu.A., Dolenko T.A. *Features of self-organization of sodium dodecyl sulfate in water-ethanol solutions: Theory and vibrational*

spectroscopy // Journal of Molecular Liquids, 2020, Vol. 298, P. 112053.
IF = 6.165 (WoS)

A7. **Plastinin I.V.**, Burikov S.A., Dolenko T.A. *Laser diagnostics of self-organization of amphiphiles in aqueous solutions on the example of sodium octanoate* // Journal of Molecular Liquids, 2020. Vol. 317, P. 113958.
IF = 6.165 (WoS)

A8. **Plastinin I.V.**, Burikov S.A., Dolenko T.A. *Laser diagnostics of reverse microemulsions: Influence of the size and shape of reverse micelles on the Raman spectrum on the example of water/AOT/cyclohexane system* // Journal of Molecular Liquids, 2021. Vol. 325, P. 115153. **IF = 6.165 (WoS)**

Публикации в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ:

A9. **Пластинин И.В.**, Буриков С.А., Доленко Т.А., Ефиторов А.О., Исаев И.В., Лаптинский К.А., Сарманова О.Э., Доленко С.А. *Диагностика водно-этанольных растворов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и искусственных нейронных сетей* // Сибирский физический журнал, 2018, Т. 13, № 3, С. 110–116.
IF = 0.343 (РИНЦ)

Тезисы докладов:

A10. **Plastinin I.V.**, Burikov S.A., Dolenko T.A. *The role of Fermi and Darling-Dennison resonances in formation of water Raman spectrum* // Saratov Fall Meeting 2015: book of abstracts, 21 – 25 сентября 2015, Саратов, Россия, тезисы.

A11. **Пластинин И.В.**, Буриков С.А., Доленко С.А., Доленко Т.А. *Роль резонансов Ферми и Дарлинга — Деннисона в формировании спектров комбинационного рассеяния воды и водно-этанольных растворов* // XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике. Тезисы лекций и докладов, 18–24 июля 2016, Аршан, республика Бурятия, Россия, тезисы, с. 136.

A12. **Пластинин И.В.**, Буриков С.А., Доленко Т.А., Доленко С.А. *Вклад резонансов Ферми и Дарлинга — Деннисона в формирование спектров комбинационного рассеяния водных растворов амфифильных соединений* // Сборник тезисов конференции «Комбинационное рассеяние — 90 лет исследований», 28 мая — 1 июня 2018, Новосибирск, Россия, тезисы, с. 86.

- A13. **Пластинин И.В.**, Буриков С.А., Доленко Т.А., Ефиторов А.О., Исаев И.В., Лаптинский К.А., Сарманова О.С., Доленко С.А. *Диагностика водно-этанольных растворов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и искусственных нейронных сетей* // Сборник тезисов конференции «Комбинационное рассеяние — 90 лет исследований», 28 мая — 1 июня 2018, Новосибирск, Россия, тезисы, с. 130.
- A14. Vervalde A.M., **Plastinin I.V.**, Dolenko T.A. *The influence of surfactants on the fluorescence of nanodiamonds* // 14th International Conference “Advanced Carbon Nanostructures” — ACNS'2019, 1–5 июля 2019, Санкт-Петербург, Россия, тезисы, с. 114.
- A15. **Plastinin I.V.**, Burikov S.A., Dolenko T.A., Sarmanova O.E., Dolenko S.A. *Manifestation of Fermi resonance in Raman spectra of micellar aqueous solutions of sodium salts of monobasic carboxylic acids* // Saratov Fall Meeting 2019: VII Symposium on optics & biophotonics, 23–27 сентября 2019, Саратов, Россия, тезисы.
- A16. **Plastinin I.V.**, Burikov S.A., Dolenko T.A. *Determination of Critical Concentrations of Self-Organization of Sodium Octanoate in Aqueous Solutions Using Raman Spectroscopy* // Saratov Fall Meeting 2020: VIII Symposium on Optics & Biophotonics, 28 сентября — 2 октября 2020, Саратов, Россия, тезисы, с. 399.

Список цитируемой литературы

1. Matsugami M. et al. Hydrogen bonding in ethanol–water and trifluoroethanol–water mixtures studied by NMR and molecular dynamics simulation // *J. Mol. Liq.* 2016. Vol. 217. P. 3–11.
2. Murthy S.S.N. Detailed study of ice clathrate relaxation: evidence for the existence of clathrate structures in some water- alcohol mixtures // *J. Phys. Chem. A.* ACS Publications, 1999. Vol. 103, № 40. P. 7927–7937.
3. Burikov S. et al. Decomposition of water Raman stretching band with a combination of optimization methods // *Mol. Phys.* Taylor & Francis, 2010. Vol. 108, № 6. P. 739–747.
4. Matsumoto M. et al. Structure of clusters in ethanol--water binary solutions studied by mass spectrometry and X-ray diffraction // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* The Chemical Society of Japan, 1995. Vol. 68, № 7. P. 1775–1783.
5. Dang F. et al. Sonochemical synthesis of monodispersed magnetite nanoparticles by using an ethanol–water mixed solvent // *Ultrason.*

- Sonochem. 2009. Vol. 16, № 5. P. 649–654.
6. Dang F. et al. Growth of BaTiO₃ nanoparticles in ethanol–water mixture solvent under an ultrasound-assisted synthesis // Chem. Eng. J. 2011. Vol. 170, № 1. P. 333–337.
 7. Ye Q. et al. Maternal short and medium chain fatty acids supply during early pregnancy improves embryo survival through enhancing progesterone synthesis in rats // J. Nutr. Biochem. Elsevier, 2019. Vol. 69. P. 98–107.
 8. Falkeborg M.F. et al. Stabilising phycocyanin by anionic micelles // Food Chem. Elsevier, 2018. Vol. 239. P. 771–780.
 9. Bhardwaj T. et al. Thermo-acoustical analysis of sodium dodecyl sulfate: Fluconazole (antifungal drug) based micellar system in hydro-ethanol solutions for potential drug topical application // J. Chem. Thermodyn. Elsevier, 2014. Vol. 78. P. 1–6.
 10. Khorasani-Motlagh M., Noroozifar M., Yousefi M. A simple new method to synthesize nanocrystalline ruthenium dioxide in the presence of octanoic acid as organic surfactant // Int. J. Nanosci. Nanotechnol. Iranian Nanotechnology Society, 2011. Vol. 7, № 4. P. 167–172.
 11. Luepakdeesakoon B., Saiwan C., Scamehorn J.F. Contact angle of surfactant solutions on precipitated surfactant surfaces. III. Effects of subsaturated anionic and nonionic surfactants and NaCl // J. Surfactants Deterg. Springer, 2006. Vol. 9, № 2. P. 125–136.
 12. Acosta E.J., Mesbah A., Tsui T. Surface activity of mixtures of dodecyl trimethyl ammonium bromide with sodium perfluorooctanoate and sodium octanoate // J. Surfactants Deterg. Wiley Online Library, 2006. Vol. 9, № 4. P. 367–376.
 13. Rosenholm J.B., Larsson K., Dinh-Nguyen N. A Raman spectroscopy study of micellar structures in ternary systems of water-sodium octanoate-pentanol/decanol // Colloid Polym. Sci. Springer, 1977. Vol. 255, № 11. P. 1098–1109.
 14. Mithila Boche V.P. Microemulsion assisted transdermal delivery of a hydrophilic anti-osteoporotic drug: Formulation, in vivo pharmacokinetic studies, in vitro cell osteogenic activity // J. Appl. Pharm. Sci. 2020. № Vol. 10, Is. 8. P. 8–19.
 15. Khani A.H., Rashidi A.M., Kashi G. Synthesis of tungsten nanoparticles by reverse micelle method // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 241. P. 897–903.