

УДК 537.533.79;538.971;54-148

ОСОБЕННОСТИ ПОЛЕВОЙ ЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПОЗИЦИОННОГО ПОРЯДКА В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ БРОМИСТОГО

© 2019 г. М. А. Степович¹ *, М. Н. Шипко², А. Л. Сибирев², А. И. Смирнова³, Н. В. Усольцева³

¹Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга, 248023 Россия

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

³Ивановский государственный университет, Иваново, 153025 Россия

*E-mail: m.stepovich@mail.ru

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 22.02.2019 г.

Принята к публикации 07.03.2019 г.

Изучены особенности полевой электронной эмиссии через каплю структурированного коллоидного раствора поверхностно-активного вещества — цетилтриметиламмония бромистого. Полученные результаты указывают на возможность использования данных по угловому распределению интенсивности электронной эмиссии, стимулированной импульсным электрическим полем из структурированных жидких сред, для изучения позиционного порядка и геометрии молекулярных ассоциатов в растворах.

Ключевые слова: киловольтные электроны, жидкая среда, каналирование, газоразрядная визуализация, структура жидкости.

DOI: 10.1134/S1028096019120306

ВВЕДЕНИЕ

Изучение полевой электронной эмиссии, вызываемой наличием у поверхности конденсированных сред достаточно сильного электрического поля, используется для определения состояния поверхности, лимитирующей процессы окисления, адсорбции, химические реакции на границе двух фаз [1]. При этом параметры эмиссии электронов позволяют проводить оценку внутренней структуры среды, выявлять механизмы влияния на нее внешних воздействий. Наиболее пристальное внимание изучению этих вопросов уделяется при рассмотрении эмиссии электронов, индуцируемых электрическим полем с поверхности твердых тел [2–4]. Лишь незначительное количество исследований посвящено изучению эмиссии из жидких сред [5–8]. Сложность исследования таких сред, в том числе и коллоидных растворов, объясняется высокой чувствительностью их свойств, а также параметров эмиссии электронов, к факторам, обуславливающим кооперативные процессы в жидкой среде, которые определяются спецификой их химических связей или эффектами самоорганизации. Чаще всего коллоидные растворы представляют собой сложную систему ассоциатов поверхностно-активных веществ

(ПАВ) с различной пространственной организацией и локальным позиционным порядком [9]. Поэтому даже относительно слабые воздействия электромагнитных полей выводят систему из равновесия, что способствует изменению характера упорядочения молекулярных ассоциатов и, как следствие, параметров электронной эмиссии. Более того, внешнее электрическое поле не только уменьшает работу выхода электронов за пределы жидкой среды, но и искажает потенциальный барьер, препятствующий такому выходу [10]. Поэтому изучение параметров электронной эмиссии необходимо осуществлять в широком диапазоне концентраций ПАВ, что позволяет не только выявить особенности влияния электрического поля на угловое распределение электронов и их энергетические параметры, но и определить динамику изменения надмолекулярной организации структурированных жидких сред. Такие сведения можно получить в импульсном электрическом поле при последовательной и многократной регистрации параметров полевой эмиссии электронов. Эти условия могут быть реализованы при газоразрядной визуализации (ГРВ) процессов эмиссии электронов и их прохождения через исследуемую жидкость в приборе “ГРВ-камера” [5].

Целью настоящей работы является изучение особенностей электронной эмиссии, стимулированной импульсным электрическим полем, из структурированных коллоидных растворов цетилтриметиламмония бромистого (ЦТАБ) $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$.

МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования электронной эмиссии с поверхности структурированных коллоидных растворов осуществляли на приборе газоразрядной визуализации “ГРВ-камера” [5], блок-схема которого показана на рис. 1 [11]. Методика проведения измерений следующая. Исследуемый раствор помещается в модифицированный инсулиновый шприц, в котором находится металлический электрод 5. Мениск жидкости 1 располагается на расстоянии 2 мм от прозрачного электрода 2 (кварцевая пластина с токопроводящим покрытием и широким диапазоном светопропускания, “ноу-хау” разработчиков “ГРВ-камеры”). На токопроводящее покрытие от генератора 3 подаются импульсы электрического напряжения амплитудой 9 кВ, длительностью 3 мкс, и частотой 1024 Гц. Возникающее электрическое поле стимулирует эмиссию электронов из электрода 5, их прохождение через каплю раствора и их ускорение до энергии, равной энергии ионизации воздуха. В результате ионизации воздуха в пространстве между мениском капли 1 и электродом 2 формируется скользящий газовый разряд, который вызывает свечение воздуха, регистрируемое фотокамерой 4. Регистрация сигнала производится достаточно быстро (в течение 0.04 с), поэтому при использовании данной методики можно считать, что вклад сопутствующих процессов, таких как испарение растворителя (воды), акустические колебания воздуха и т.д. на изменение величины интенсивности свечения пренебрежимо мал и его можно не учитывать. Это свечение переводится системой видеопреобразования в цифровой код и визуализируется на экране компьютера в виде центрального пятна и совокупности стримеров, связанных с каналами облегченного движения электронов в жидкой среде и с поверхности капли [6–8]. Анализ параметров свечения при усреднении 10-ти последовательных картин такого газоразрядного изображения (ГРИ), выполненный с использованием программы GDV Scientific Laboratory, представляет информацию об амплитудных, геометрических, вероятностных параметрах эмиссии электронов с поверхности и объемной части капли раствора. Угловые зависимости яркости картины свечения определяют угловое распределение коэффициента эмиссии электронов и позволяют оценить особенности пространствен-

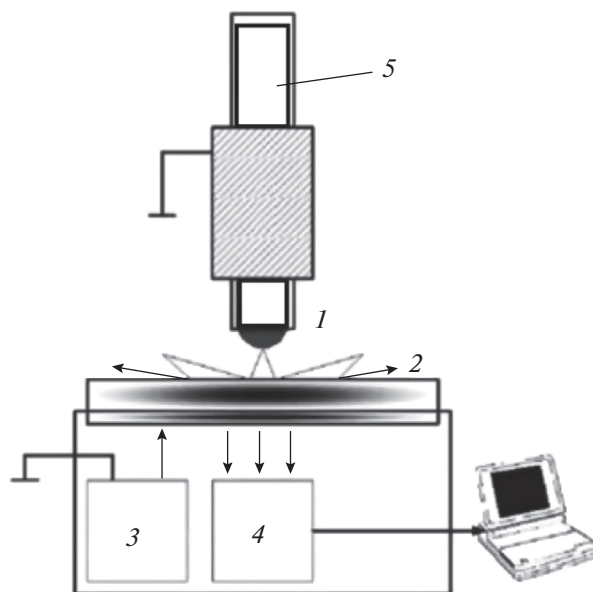


Рис. 1. Блок-схема прибора газоразрядной визуализации “ГРВ-камера”: 1 – мениск жидкости, 2 – кварцевый электрод с токопроводящим покрытием, 3 – генератор импульсов напряжения, 4 – оптическая система, 5 – металлический электрод [9].

ного распределения молекулярных ассоциатов в растворе.

В настоящей работе объектами исследования служили водные растворы ПАВ ЦТАБ в концентрационной области: 1.4–54.88 ммоль. Согласно существующим представлениям, в зависимости от концентрации ЦТАБ в воде в таких растворах формируются квазиструктурные ансамбли (мицеллы) с различным сочетанием плотности их упаковки, формы и симметрии их позиционного порядка [12]. Энергетически выгодными являются кубическая и гексагональная упаковка мицелл или их полиморфные модификации, что и обеспечивает анизотропию процесса эмиссии электронов из раствора [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований газоразрядного свечения, обусловленного полевой эмиссией электронов из растворов с различной концентрацией ЦТАБ, усредненные по 10-ти измерениям, приведены на рис. 2. “ГРВ-камера” фиксирует свечение, которое можно разбить на следующие несколько частей (рис. 2а–г): 1) внутреннюю часть ГРИ, которая представляет собой круг; 2) наиболее яркую часть изображения (границную часть этого пятна), окружность (как на рис. 2б, г) или большую часть окружности (как на рис. 2а, б) и стримеры, 3) внешнюю часть, примыкающую к границной части. Для количественной оценки

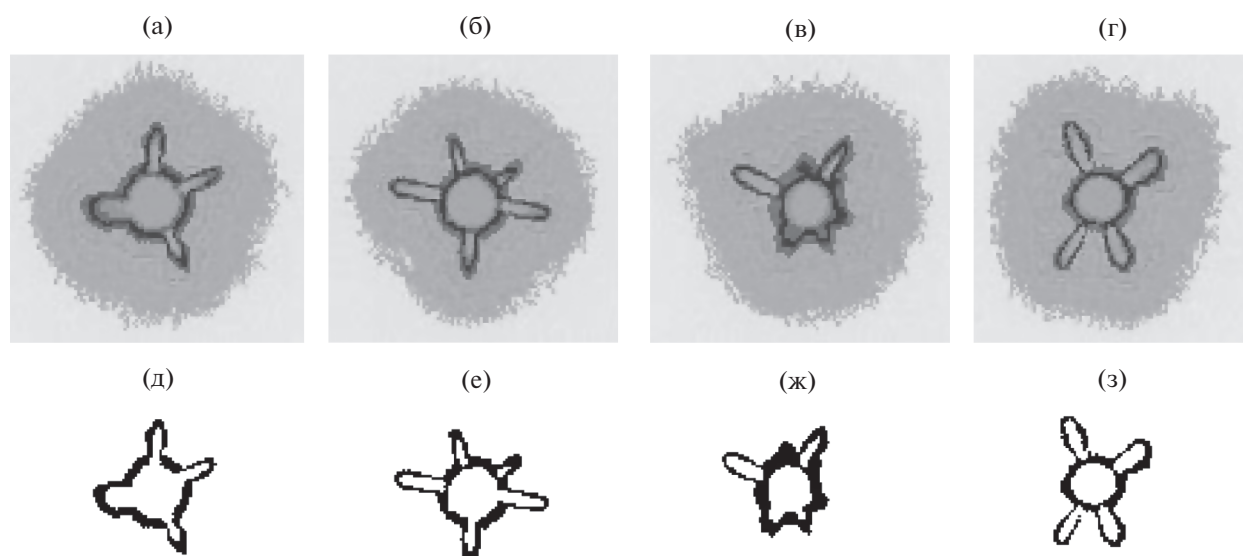


Рис. 2. Усредненные (10 измерений) картины газоразрядного свечения водных растворов ЦТАБ с различной концентрацией ПАВ: а – 13.72, б – 27.46, в – 50.25, г – 54.88 ммоль; д–з – результаты обработки зарегистрированных ГРИ.

прохождения электронов через исследуемую жидкость наибольший интерес представляет наиболее интенсивное свечение. Результаты обработки зарегистрированных ГРИ для выделения этой части свечения представлены на рис. 2д–з. Отметим, что для растворителя (бидистиллированной воды) картины свечения изотропны и представляют собой центральное пятно круглой или близкой к ней формы без стримеров (см., например, [5]), на рис. 2 отдельно это не показано, однако на всех рисунках границы этого пятна явно видны. Компьютерная обработка полученных картин ГРИ позволила определить угловое распределение интенсивности эмиссии (коэффициента электронной эмиссии) для исследуемых растворов (рис. 3). Из рис. 3 видно, что картины углового распределения коэффициентов эмиссии представляют совокупность максимумов, количество которых определяется числом направлений (каналов) облегченного движения электронов в растворе. В табл. 1 приведены параметры максимумов: положение, угловая ширина, угловое расстояние между ними. Видно, что для раствора с концентрацией ЦТАБ 5.49 ммоль таких максимумов четыре. Они характеризуются одинаковой угловой шириной (около 60°), находятся на одинаковом угловом расстоянии (примерно 90°). Направления облегченного движения электронов (каналы) совпадают с направлением плотно упакованных рядов или плоскостей молекулярных ассоциатов мицелл, отсюда следует, что для растворов с указанной концентрацией ЦТАБ число таких плоскостей равно 4. В таком случае по ширине каналов движения электронов и рас-

стоянию между максимумами можно судить об особенностях позиционного порядка в расположении мицелл в объеме раствора. Выполненные нами расчеты показывают, что при диаметре капли 3 мм и расстоянии между электродами 2 мм ширина канала составляет около 6×10^{-2} мм, а расстояние между ними равно примерно 10^{-3} мм, что несколько больше диаметра сферических мицелл, определенного методами рассеяния видимого света и рентгеновского излучения [9]. Это свидетельствует о формировании каналов движения электронов не отдельными мицеллами, а мицеллярными областями. Вместе с тем, полученные данные указывают на наличие позиционного порядка в расположении мицелл, а направления каналов соответствуют стереографическим проекциям четырех диагональных плоскостей куба кубической сингонии [14]. В свою очередь, одинаковая угловая ширина максимумов эмиссии указывает на сферическую форму мицеллярных ассоциатов, сформированных в растворе.

С увеличением концентрации ЦТАБ количество максимумов увеличивается, нарушается их угловая эквидистантность и изменяется их угловая ширина. Наиболее отчетливо это проявляется для растворов с концентрацией ЦТАБ 27.46 и 50.25 ммоль. На угловых зависимостях коэффициента эмиссии этих растворов наблюдается 5 максимумов, а их параметры указывают как на существенные изменения формы мицелл, так и их позиционного порядка. Более того, снижение интенсивности отдельных максимумов указывает на уменьшение количества электронов, способных преодолеть потенциальный барьер на границе раствор–воздух

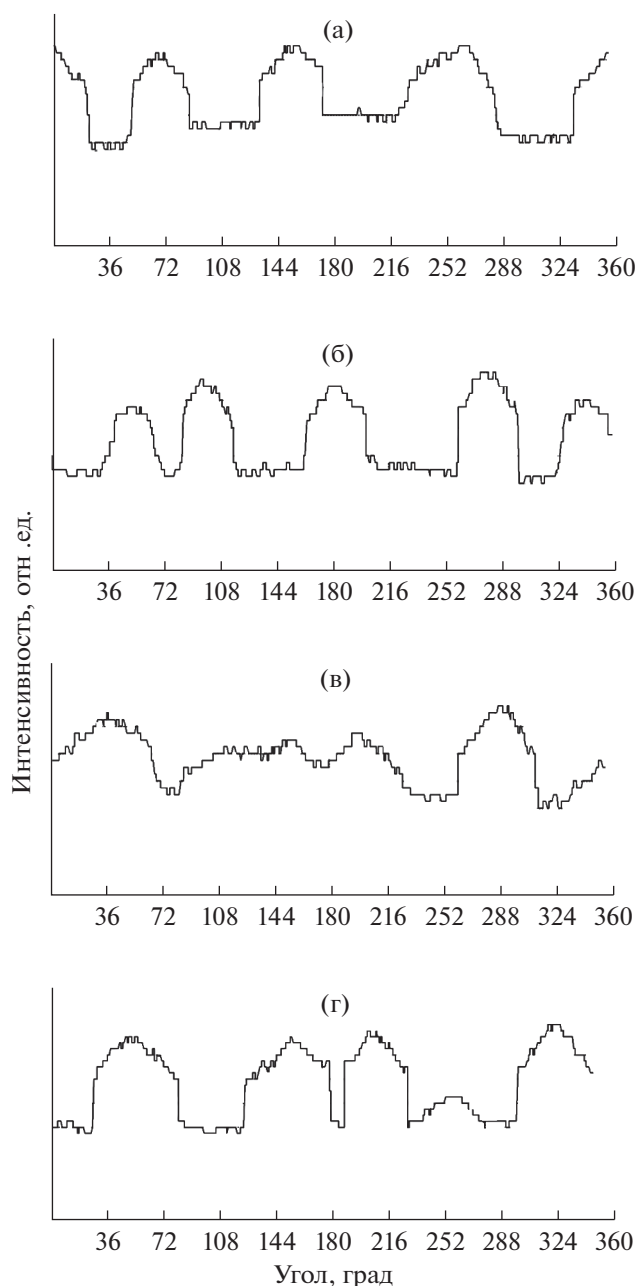


Рис. 3. Угловые зависимости интенсивности газоразрядного свечения для растворов ЦТАБ с различной концентрацией: а – 13.72, б – 27.46, в – 50.25, г – 54.88 ммоль. Измерения проведены при значениях углов на оси абсцисс от 0° до 360° . По оси ординат указана интенсивность в относительных единицах в линейном масштабе.

из-за усиления интенсивности рассеяния на более крупных ассоциатах в растворе. Действительно, ширина максимумов интенсивности эмиссии определяется углами отклонения скорости электронов от оси канала, ориентированной к поверхности капли, в результате рассеяния частиц молекулярными ассоциатами и возбуждения их коле-

баний. Учитывая, что расчет удельных потерь энергии электронов при их движении в структурированном растворе весьма затруднен, по картине распределения интенсивности эмиссии можно лишь качественно судить о форме и размерах ассоциатов, а также их взаимном расположении. Размытие максимумов электронной эмиссии (рис. 3) и их неэквидистантное положение друг относительно друга свидетельствуют о высокой анизотропии формы мицелл и их полидисперсности. Согласно данным работы [15], при указанных концентрациях ЦТАБ в растворах в результате взаимодействия его длинноцепочечных молекул с молекулами воды формируются цилиндрические мицеллы. Учитывая эти данные, можно объяснить картину углового распределения коэффициента электронной эмиссии из растворов (при указанных концентрациях ЦТАБ) присутствием в растворе цилиндрических мицелл, формирующих порядок, отличающийся от кубического. В таком случае наличие эффекта каналирования электронов может быть обусловлено формированием упорядоченных рядов цилиндрических мицелл. В частности, присутствие на картине ГРВ для раствора с концентрацией ЦТАБ 50.25 ммоль четырех максимумов интенсивности можно связать с локализацией цилиндрических мицелл в узлах деформированных плоских сеток [16]. Параметры углового распределения электронной эмиссии указывают на полидисперсность цилиндрических мицелл и их частичное разупорядочение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования указывают на возможность использования результатов полевой эмиссии электронов из растворов для изучения позиционного порядка и геометрии молекулярных ассоциатов в упорядочивающихся коллоидных растворах. Положение максимумов углового распределения интенсивности электронной эмиссии и их параметры определяются количеством и шириной каналов облегченного движения электронов в растворе. В свою очередь, их формирование связано с особенностями позиционного порядка молекулярных ассоциатов (мицелл) и их геометрией. При наличии в растворе сферических и близких по форме мицелл, позиционный порядок в расположении которых соответствует кубической упаковке, на картине полевой зависимости интенсивности эмиссии наблюдаются симметричные, эквидистантно расположенные максимумы. По угловой ширине и расстоянию между максимумами определены размеры мицеллярных областей. При наличии анизотропии формы мицелл нарушается эквидистантность между максимумами интенсивности, а так-

Таблица 1. Параметры максимумов углового распределения интенсивности полевой электронной эмиссии коллоидного раствора ЦТАБ

Концентрация ЦТАБ, ммоль	Положение максимумов $\varphi_{\max}, \pm 2$ град	Расстояние между максимумами $\varphi_{i+1} - \varphi_i, \pm 2$ град	Угловая ширина максимума $\Delta\varphi, \pm 2$ град
1.4	4	62	57
	101	97	60
	148	47	33
	220	72	66
	302	82	26
5.49	4	94	58
	92	88	62
	180	88	58
	270	90	60
13.72	4	92	40
	69	65	60
	155	86	40
	200	45	40
	272	72	35
27.46	56	74	36
	103	47	36
	123	70	46
	276	93	36
	346	74	30
50.25	33	43	53
	198	165	53
	288	90	56
	350	62	28
54.88	50	78	60
	160	110	70
	213	53	36
	255	42	33
	332	77	45

же изменяется их ширина. В результате анализа параметров максимумов интенсивности эмиссии сделан вывод о полидисперсности мицелл, а также о сосуществовании цилиндрических и сферических мицелл при концентрациях ЦТАБ 50.25 и 54.88 ммоль.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271), программ Минобрнауки РФ (грант № 16.1037.2017/4.6 и заявка № 2019-0577), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров Н.В., Карпов А.Г., Чэ-Чоу Шень // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 2. С. 57.
2. Трофимов А.И. // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2013. № 2. С. 88.
3. Нестеренко В.Ф., Ставер А.В., Стырон Б.К. // Физика горения и взрыва. 1973. Вып. 9. № 3. С. 433.
4. Коротков В.С., Звонарев С.В. // Изв. вузов. Физика. 2008. Т. 51. № 3. С. 52.
5. Коротков К.Г. Принципы анализа в ГРВ биоэлектрографии. Санкт-Петербург: Реноме, 2007. 286 с.
6. Шипко М.Н., Усольцева Н.В., Сибирев А.Л., Масленникова О.М., Смирнова А.И., Степович М.А., Габ-

- дулсадыкова Г.Ф.* // Жидкие кристаллы и их практич. применение. 2018. Т. 18. № 1. С. 47.
7. *Шипко М.Н., Сибирев А.Л., Степович М.А., Усольцева Н.В., Смирнова А.И., Масленникова О.М.* // Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования): Материалы XXV международн. конф. (24–25 ноября 2017 г., г. Москва, Национальный исследовательский университет “МЭИ”). М.: ИНФРА-М, 2017. С. 48.
 8. *Stepovich M.A., Maslennikova O.M., Shipko M.N., Sibirev A.L., Chrishtop V.V.* // J. Cardiology and Cardiovascular Therapy. March 2018. V. 9. Is. 4. P. 555770.
 9. *Клеман М., Лаврентович О.Д.* Основы физики частично-упорядоченных сред: жидкие кристаллы, коллоиды, фрактальные структуры, полимерные биологические объекты: пер. с англ. М.: Физматлит, 2007. 680 с.
 10. *Брусиловский Б.А.* Кинетическая ионно-электронная эмиссия. М.: Энергоатомиздат, 1990. 184 с.
 11. *Коротков К.Г., Орлов Д.В., Величко Е.Н.* // Изв. вузов. Приборостроение. 2011. Т. 54. № 12. С. 40.
 12. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. Санкт-Петербург: Химия, 1992. 280 с.
 13. *Усольцева Н.В.* Жидкие кристаллы: лиотропный мезоморфизм. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2011. 316 с.
 14. *Шаскольская М.Л.* Кристаллография. М.: Высш. школа, 1976. 391 с.
 15. *Dörfler Hans-Dieter.* Grenzflächen und Kolloidschemie. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio VCH, 1994. 597 p.
 16. *Yutaka Takahashi, Mai Kishimoto, Yukishige Kondo* // J. Coll. and Interface Science. 2016. V. 470. P. 250.

Features of Field Electron Emission at Change of Positional Order in Colloidal Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide

M. A. Stepovich, M. N. Shipko, A. L. Sibirev, A. I. Smirnova, N. V. Usol'tseva

The features of the field electron emission through a drop of a structured colloidal aqueous solution of surfactant (cetyltrimethylammonium bromide) have been studied. The results indicate the possibility of using data on the angular distribution of the electron emission intensity stimulated by a pulsed electric field from structured liquid media to study the positional order and geometry of molecular associates in solutions.

Keywords: kilovolt electrons, liquid medium, channeling, gas discharge visualization, structure of liquid.