

01;03

## О некоторых закономерностях реализации неустойчивости сильнозаряженной вязкой капли

© А.И. Григорьев

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
150000 Ярославль, Россия

(Поступило в Редакцию 17 ноября 2000 г.)

Проанализировано влияние на закономерности реализации неустойчивости по отношению к собственному заряду маленькой капельки вязкой жидкости таких физических факторов, как зажигание в ее окрестности самоподдерживающегося за счет фотоионизации коронного разряда, испарения жидкости, полевого испарения заряда. Показано, что для капель микронных и субмикронных размеров основным каналом потери избыточного заряда является его полевое испарение.

1. В целом ряде академических, технических и технологических устройств большой интерес представляет задача нахождения спектров распределения по размерам и зарядам капелек, образующихся при реализации неустойчивости заряженной поверхности жидкости. Так, это важно для понимания физических процессов в жидкометаллических источниках ионов, жидкостных масс-спектрометрах, при интенсивных электрических разрядах между металлическими электродами, сопровождающихся их плавлением и диспергированием расплава, при распаде сильно заряженных капель в электрических полях грозовых облаков и т.п. (см., например, [1–5] и указанную там литературу). Обсуждаемая проблема неоднократно анализировалась как экспериментально, так и теоретически [1]. Тем не менее некоторые вопросы, с ней связанные, остаются невыясненными. В частности, это относится к ограничению спектров распределения капель со стороны малых размеров и больших зарядов (речь идет о каплях, несущих заряды, близкие к предельным в смысле устойчивости по Рэлею).

Сильно заряженная капля во внешнем электростатическом поле (наличие которого характерно для всех вышеперечисленных приложений) претерпевает электростатическую неустойчивость по отношению к собственному и поляризационному заряду со сбросом избыточного заряда путем эмиссии дочерних высокодисперсных сильно заряженных капелек, каждая из которых изначально неустойчива и распадается по тому же закону [1,2]. Такая серия каскадных распадов дочерних капелек будет продолжаться до тех пор, пока характерные линейные размеры дочерних капелек не достигнут субмикронного диапазона и станет сильным влияние вязкости, деформирующей скорость нарастания деформации неустойчивой капли. На этой стадии электростатическая неустойчивость капелек реализуется либо путем деления на две дочерние сравнимых размеров, каждая из которых будет уже устойчива [1,2], либо путем полевого испарения избыточного заряда [6,7].

Сильно заряженная капелька в газовой атмосфере может потерять свой заряд при зажигании в ее окрестности коронного разряда [8,9].

В связи со сказанным представляется интересным проследить за эволюцией сильно заряженной капельки, находящейся в воздухе при атмосферном давлении в электростатическом поле плоского конденсатора, в котором капля левитирует, как в опытах Милликена по измерению заряда электрона или в экспериментах по проверке критерия устойчивости капли по отношению к собственному заряду [1] (рис. 1).

2. Пусть маленькая капелька несжимаемой жидкости радиуса  $R$  характеризуется кинематической вязкостью  $\nu$ , плотностью  $\rho$  и коэффициентом поверхностного натяжения  $\sigma$  и несет положительный электрический заряд  $q_0$ , равный предельному в смысле устойчивости по Рэлею, и находится в электростатическом поле  $\mathbf{E}_0$ , направленном противоположно ускорению поля сил тяжести:  $\mathbf{E}_0 \parallel -\mathbf{g}$ . Поскольку капля неустойчива по отношению к собственному заряду, то она вытягивается вдоль  $\mathbf{E}_0$  в фигуру, близкую к сфероиду [1,2]. В зависимости от величины ее вязкости капля распадется либо путем эмиссии большого количества высокодисперсных сильно заряженных дочерних капелек (при  $\mu \equiv \nu(\rho/R\sigma)^{1/2} \ll 1$ ) [1,2],

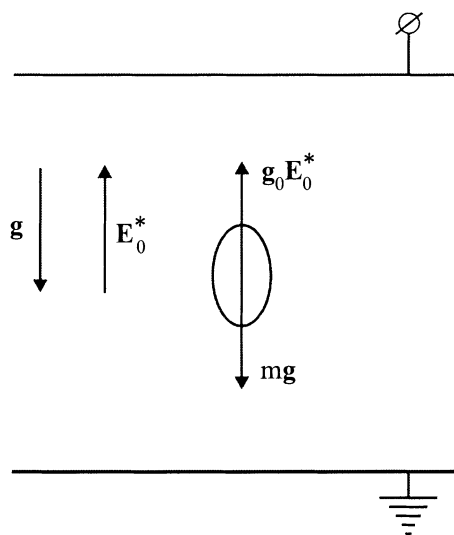


Рис. 1. Схема устройства для левитации заряженной капельки.

либо (при  $\mu \geq 1$ ) путем деления на две части сравнимых размеров [10,11] (возможность потери заряда капельки путем полевого испарения пока рассматривать не будем). Характерное время реализации этих каналов распада является функцией вязкости капли (функцией параметра  $\mu$ ). Примем для нижеследующих качественных рассуждений, что характерное время распада капли определяется характерным временем нарастания сфероидальной деформации (временем нарастания амплитуды неустойчивой основной моды)  $\tau_0$  и для обоих вышеотмеченных каналов распада имеет один порядок величины. Согласно [12], зависимость  $\tau_0$  от  $\mu$  (от  $\nu$ ) имеет простой линейный вид

$$\tau_0 = a + b\mu \equiv R^2 \left( \frac{\rho}{2\zeta_0\sigma} \right)^{1/2} + \nu \frac{\rho R^{5/2}}{34\zeta_0^{3/2}\sigma}, \quad (1)$$

$\zeta_0$  — амплитуда начальной виртуальной сфероидальной деформации.

Если  $\zeta_0$  имеет тепловую природу, то  $\zeta_0 \sim 0.1 \text{ nm}$  [12]. Тогда для капли с  $R = 10 \mu\text{m}$ ,  $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $\sigma = 0.073 \text{ N/m}$  из (1) несложно найти  $\tau_0 \approx 100 \text{ ns}$ , а для капельки с  $R = 1 \mu\text{m}$  —  $\tau_0 \approx 0.4 \text{ ns}$ .

По прошествии времени  $\tau_0$  в соответствии с вышесказанным капелька распадётся по тому либо иному закону. Но естественно задаться вопросом, не потеряет ли капелька свой заряд до истечения времени  $\tau_0$  за счет какого-либо иного физического механизма, действующего более быстро: полевого испарения заряда или зажигания в окрестности капельки коронного разряда.

3. Поскольку окружающей средой для капли является воздух, содержащий ионы обоих знаков, возникающие вследствие естественной радиации со скоростью  $\sim 10 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  [13], то за время сфероидального удлинения капельки  $\tau_0$  в ее малой окрестности, где ее собственное электростатическое поле велико, может появиться свободный электрон или отрицательный ион и зажжется самоподдерживающийся за счет фотоионизации коронный разряд [14], в котором заряд капли будет нейтрализован, а сфероидальная капля вернется к начальной сферической форме. Обозначим  $\tau_*$  характерное время зажигания коронного разряда в окрестности капли, найдем его величину и сравним с  $\tau_0$ .

Условие левитации капли, несущей заряд  $q_0$ , примерно равный критическому в смысле устойчивости по Рэлею, в электростатическом поле плоского конденсатора  $E_0$  накладывает ограничение на величину  $E_0$ . Критерий Рэлея неустойчивости капли по отношению к собственному заряду связывает ее радиус и заряд условием

$$q_0^2/16\pi\sigma R^3 \geq 1. \quad (2)$$

Условие левитации капли в поле силы тяжести и в поле  $E_0$  имеет вид

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \rho g = q_0 E_0$$

и приводит с учетом (2) к соотношению

$$E_0^* = \frac{1}{3}(\pi R^3/\sigma)^{1/2} \rho g. \quad (3)$$

Из (3) видно, что напряженность поля  $E_0^*$ , обеспечивающего левитацию, зависит от размера капли и в представляющем интерес в контексте данного сообщения диапазоне размеров ( $10^{-4} \text{ cm} \leq R \leq 10^{-2} \text{ cm}$ ) мала по сравнению с напряженностью поля  $E_c$  собственного заряда у поверхности сферической капли

$$E_c = (q_0/R^2) \geq (16\pi\sigma/R)^{1/2}. \quad (4)$$

В связи со сказанным при качественных оценках условий зажигания коронного разряда в окрестности капли вкладом поля  $E_0$  по сравнению с полем ее собственного заряда будем пренебрегать. На рис. 2 приведена зависимость  $E_c$  от  $R$  для капли воды.

За критическое напряжение зажигания коронного разряда  $E_*$  примем такое, при котором эффективный коэффициент размножения электронов в электронной лавине, развивающейся в электрическом поле в окрестности капли, больше единицы. Поскольку все явление происходит при атмосферном давлении, то для качественных оценок примем  $E_* \approx 20 \text{ kV/cm}$  [14].

Из рис. 2 видно, что в диапазоне размеров капелек  $r < 200 \mu\text{m}$  напряженность поля в окрестности капелек превышает  $E_*$ , и, значит, будут реализовываться необходимые условия для зажигания коронного разряда. Но следует иметь в виду, что для начала разряда необходимо наличие в ближайшей окрестности капельки, в области, где  $E \geq E_*$ , хотя бы одного свободного электрона. Свободные же электроны в приземном слое атмосферы, возникающие за счет естественной радиации с достаточно малой скоростью  $\sim 10 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  [13], связываются с нейтральными атомами и молекулами за  $\sim 10^{-8} \text{ s}$ , образуя отрицательные ионы. В результате вероятность столкновения капельки со свободным электроном весьма мала.

Известно [14], что в сильном электрическом поле  $E_+ > 90P \text{ V/cm}$  (где  $P$  — давление в Торр) отрицательный ион разрушается, освобождая электрон. Концентрация же отрицательных ионов в естественных условиях

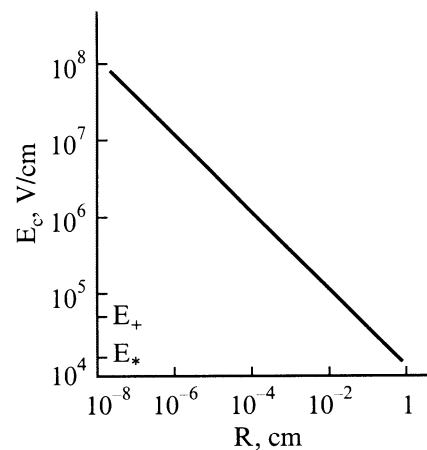


Рис. 2. Зависимость между напряженностью электростатического поля  $E_c$  у поверхности капельки, несущей предельный по Рэлею заряд, и ее радиусом  $R$ .

у земной поверхности  $500\text{--}800\text{ см}^{-3}$  [13]. В итоге вероятность столкновения капельки с отрицательным ионом с разрушением иона и освобождением электрона на много порядков больше, чем вероятность появления в ее ближайшей окрестности свободного электрона.

Следует, однако, иметь в виду, что в условиях обсуждаемого эксперимента между обкладками конденсатора стационарная концентрация ионов существенно меньше, поскольку ионы в поле конденсатора  $E_0^*$  будут уходить на электроды. Величина  $E_0^*$  для  $R \sim 10\ \mu\text{м}$  порядка единиц  $\text{В/см}$ . Подвижность  $\delta$  большинства ионов в воздухе при атмосферном давлении не превышает единиц  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  [13]. Это означает, что скорость дрейфа ионов в поле  $E_0^*$  в установке с расстоянием между электродами порядка нескольких сантиметров будет измеряться единицами  $\text{см/с}$ , а характерное время ухода иона на электрод не будет превышать секунды. Сказанное означает, что концентрация  $n$  ионов в пространстве между электродами будет определяться скоростью их возникновения за счет естественной радиации и не превысит величины  $n \sim 10\text{ см}^{-3}$ . Тогда плотность потока ионов между электродами  $j$ , определяемая соотношением

$$j = n\delta E_0,$$

будет невысока, а значит, и вероятность столкновения левитирующей капельки с отрицательным ионом и зажигания коронного разряда также мала.

Характерное время от внесения капельки в конденсатор до ее столкновения с отрицательным ионом, т. е. время задержки разряда  $\tau_*$ , определим соотношением [8,9]

$$\tau_* \approx (ns\delta E_0^*)^{-1}, \quad (5)$$

где  $s$  — сечение столкновения капельки с отрицательным ионом.

Согласно вышесказанному, при атмосферном давлении отрицательный ион разрушается при попадании в поле напряженностью  $E_+ \geq 70\text{ кВ/см}$ . Такое поле существует вокруг капельки на расстоянии

$$r \leq \sqrt[4]{E_+^{-2} 16\pi\sigma R^3}$$

от ее центра. А это означает, что сечение неупругого столкновения капельки с отрицательным ионом выписывается в виде

$$s = E_+^{-1} \sqrt{16\pi^3\sigma R^3}.$$

Подставим это соотношение в (5) и с учетом (2) получим, что  $\tau_*$  определяется выражением

$$\tau_* = \frac{3E_+}{4\pi^2 n \delta \rho g R^3}.$$

Подставляя сюда численные значения входящих физических величин, несложно получить, что в сформулированных условиях при  $R = 10\ \mu\text{с}$   $\tau_*$  измеряется часами и для сокращения этого времени следует существенно увеличить  $n$ . Следовательно, зажигание коронного

разряда в окрестности неустойчивой по отношению к собственному заряду капельки не может повлиять на условия ее распада.

4. Если начальный радиус капельки, несущей предельный в смысле устойчивости по Рэлею электрический заряд, достаточно мал, чтобы напряженность собственного электрического поля на ее поверхности достигала величины  $\sim 1\text{--}10\text{ В/нм}$ , то с поверхности капли будет происходить полевое испарение заряда [6], что приведет к снижению его величины ниже рэлеевского предела и к стабилизации капли. Из рис. 2 и 4 видно, что такие значения напряженности поля у поверхности капли характерны для капель субмикронных размеров (для  $2R < 0.1\ \mu\text{м}$ ).

В соответствии с существующими представлениями о закономерностях формирования функции распределения по размерам дочерних капель, образующихся при электростатической неустойчивости в серии каскадных распадов [1–3], ограничение со стороны малых размеров на спектр капель способных к распаду, обязанное вязкости, например, для воды имеет вид  $R > 1\ \mu\text{м}$ , а для капель жидкого металла —  $R > 0.1\ \mu\text{м}$ . Таким образом, в соответствии с рис. 2 для капель воды с  $R > 1\ \mu\text{м}$  роль полевого испарения заряда вроде бы незначительна, но тем не менее существуют условия, когда она может быть ощутимой. Так, анализ физических закономерностей распада сильно заряженных капель указывает, что при реализации неустойчивости сильно заряженной капельки с  $R \approx 1\ \mu\text{м}$  на финальной стадии ее сфероидального удлинения, сопровождающегося перераспределением заряда по ее поверхности и ростом напряженности поля собственного заряда у вершин, полевое испарение может иметь место. Отметим, что нарастание сфероидальной деформации начинается независимо от вязкости, как только заряд капли превысит критическое по (2) значение, но для вязких капель скорость вытягивания в сфероид, согласно (1), будет мала. Остановимся на этом вопросе подробнее.

4.1. Напряженность электростатического поля вблизи поверхности проводника в вакууме  $E = 4\pi\kappa$  определяется величиной поверхностной плотности заряда  $\kappa$ , которая для эллипсоида дается известным выражением

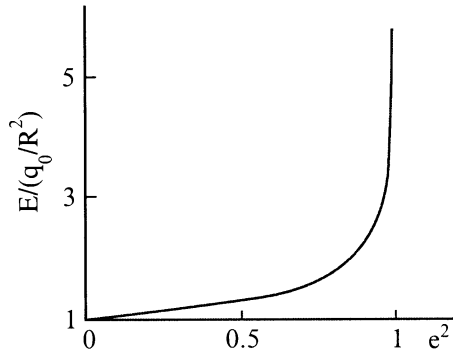
$$\kappa = \frac{q_0}{4\pi abc} \left( \frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4} \right)^{-1/2}. \quad (6)$$

$a, b$  и  $c$  — полуоси эллипсоида.

Наибольшую поверхностную плотность заряд имеет в точке наибольшей кривизны. В случае вытянутого сфероида ( $a > b = c$ ) это имеет место на его вершинах  $\{x = \pm a, y = 0, z = 0\}$ . Напряженность поля здесь

$$E = q_0/b^2. \quad (7)$$

Как следует из (7), максимальная напряженность электростатического поля для заряженной капли, имеющей форму вытянутого сфероида, зависит лишь от величины заряда и меньшей полуоси сфероида  $b$ , но не зависит от



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента усиления электростатического поля собственного заряда на вершинах вытянутой сфероидальной заряженной электропроводной капли от величины квадрата ее эксцентриситета  $e^2$ .

объема капли. Перепишем соотношение (7), выразив  $b$  через эксцентриситет вытянутой сфероидальной капли  $e = (1 - b^2/a^2)^{1/2}$

$$E = q_0/R^2(1 - e^2)^{1/3}.$$

Это соотношение удобно переписать в виде

$$\frac{E}{q_0/R^2} = (1 - e^2)^{-1/3}, \quad (8)$$

где  $q_0/R^2$  — напряженность поля собственного заряда исходной сферической капли у ее поверхности.

График зависимости (8) приведен на рис. 3. Несложно видеть, что при достаточно больших эксцентриситетах напряженность поля  $E$  у вершин сфероидальной капли может более чем на порядок превысить его величину у поверхности сферической капли. Но необходимо обосновать возможность приобретения каплей большого эксцентриситета (значительного удлинения), тогда как, согласно существующим представлениям [1,2], уже при  $e^2 \approx 0.7$  капля начинает сбрасывать избыточный заряд путем эмиссии мелких сильно заряженных дочерних капелек.

4.2. Заряженная капля идеальной несжимаемой электропроводной жидкости в вакууме теряет устойчивость, когда для нее выполнится условие

$$q_0^2/4(l+2)\pi\sigma R^3 \geq 1, \quad (9)$$

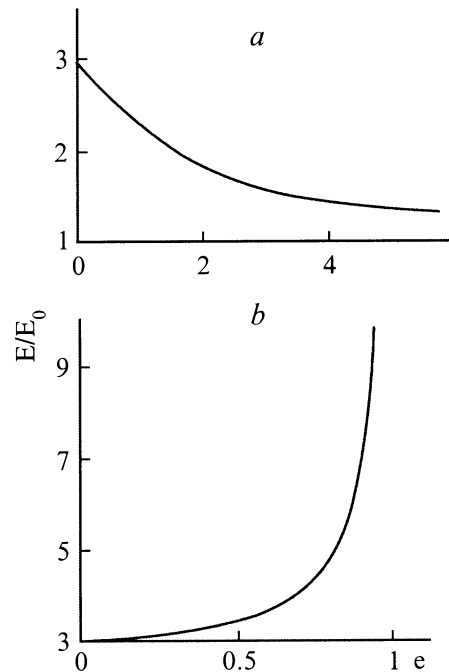
где  $l$  — номер моды капиллярных колебаний капли.

При выполнении (9) для  $l = 2$  теряет устойчивость основная мода и капля начинает вытягиваться в фигуру, близкую к сфероиду. По мере увеличения квадрата эксцентриситета  $e^2$  вытягивающейся капли происходит перераспределение поверхностной плотности собственного заряда с ее увеличением на вершинах капли в соответствии с (6). При этом на вершинах капли снижаются критические условия реализации неустойчивости более высоких, чем основная, мод [15]. Суперпозиция ставших неустойчивыми высоких мод с существенно более

высокими инкрементами [16] приводит к формированию на вершинах удлиняющейся капли эмиттирующих выступов, с вершин которых начинается эмиссия дочерних капелек, уносящих избыточный заряд. Так, реализуется неустойчивость заряженной маловязкой капли, когда  $\mu \equiv \nu(\rho/R\sigma)^{1/2} \ll 1$ .

При выполнении условия  $\mu > 1$  снижаются инкременты неустойчивости всех мод, но особенно существенно влияние вязкости уменьшает инкременты высоких мод, величины которых становятся меньше величины инкремента основной моды [16]. Поэтому на вершинах сильно вязких капель в пределах характерного времени роста амплитуды основной моды  $\tau_0$  (определяющегося обратной величиной ее инкремента) эмиссионных выступов не образуется, а капля продолжает удлиняться, пока не разорвется на две части сравнимых размеров [10] или, согласно вышесказанному, если капля достаточно мала, пока напряженность поля у ее вершин не достигнет величины, при которой начинается полевое испарение ионов.

При оценке величины напряженности поля, вызывающего полевое испарение, следует также учесть, что напряженность поля  $E$  берется в малой окрестности точки поверхности, с которой имеет место испарение иона. А это означает, что мелкомасштабные возмущения формы сфероидальной капли в окрестности ее вершины (связанные с неустойчивостью высоких мод, хоть и медленно растущих, но растущих) увеличивают напряженность поля, определяемую (8) [15–17]. На рис. 4,  $a, b$  при-



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента усиления внешнего электростатического поля у вершины полусфероидального выступа на поверхности электропроводной капли от величины его эксцентриситета  $e$ .  $a$  — сплюснутый полусфероид,  $b$  — вытянутый полусфероид.

ведены зависимости усиления внешнего поля в окрестности вершины мелкомасштабного сфероидального выступа в зависимости от величины квадрата эксцентриситета  $e^2$ , рассчитанного по выражениям, определяющим напряженность поля сфероида в малой окрестности его вершин [18] для сплюснутого сфероида

$$\frac{E}{E_0} = \frac{e^3}{(1+e^2)(e - \arctg e)}, \quad e^2 = \frac{a^2}{b^2} - 1$$

и для вытянутого сфероида

$$\frac{E}{E_0} = \frac{e^3}{(1-e^2)(\operatorname{arth} e - e)}, \quad e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2},$$

$a$  и  $b$  — большая и меньшая полуоси сфероида,  $E_0$  — внешнее для сфероида однородное поле.

Если рассматривать малый полусфероидальный выступ на вершине заряженной вытянутой сфероидальной капли, то в качестве  $E_0$  выступает поле собственного заряда капли, которое, согласно рис. 4, еще усиливается в окрестности мелкомасштабного выступа на ее вершине.

4.3. Характерное время потери каплей заряда вследствие полевого испарения голого или кластеризованного иона с ее поверхности  $\tau_q$  по порядку величины можно оценить по формуле [6,19,20]

$$\tau_q \sim \left( \beta \eta \frac{kT}{h} \right)^{-1},$$

$$\beta = \exp \left[ - \frac{Q - (z^3 |q|^3 E)^{1/2}}{kT} \right], \quad (10)$$

$\beta$  — характеризует вероятность испарения иона,  $\eta$  — количество подверженных полемому испарению ионов на поверхности капли,  $Q$  — энергия активации полевого испарения иона,  $zq$  — заряд иона,  $z$  — зарядовое число,  $E$  — напряженность электрического поля у поверхности капли,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $h$  — постоянная Планка.

Из (10) видно, что за счет большой величины  $\eta$  и множителя  $(kT/h)$  характерное время полевого испарения заряда  $\tau_0$  может быть весьма малым, даже когда  $\beta \ll 1$ . Например, согласно Приложения, энергия активации полевого испарения иона  $\text{Na}^+$  в растворе  $\text{NaI}$  равна 1.78 eV, и для экспоненциального множителя  $\beta$  при  $E \approx 1 \text{ V/nm}$  будем иметь  $\beta \approx 10^{-10}$ . Но для капельки микронного радиуса раствора  $\text{NaI}$  (с концентрацией  $\text{NaI}$ , равной 0.1 М [19]) на ее поверхности находится  $\eta \geq 10^5$  молекул  $\text{NaI}$ , способных при полевым испарении освободить ион  $\text{Na}^+$ . В предположении, что лишь одна десятая часть всех молекул  $\text{NaI}$  находится под действием сильного поля на вершинах капельки, несложно найти  $\tau_q \leq 1 \mu\text{s}$ . Для молекулы  $\text{NaCl}$  при тех же условиях  $\tau_q \leq 1 \text{ ms}$ . Такой же порядок для капли с  $R = 1 \mu\text{m}$  будет иметь, согласно [20], и характерное время полевого испарения кластеризованного иона, одетого сольватной оболочкой из 6–12 нейтральных молекул, но энергия

активации такого процесса будет немного больше, чем для испарения иона без сольватной оболочки (см. Приложение). Согласно (1), время  $\tau_0$  сфероидального удлинения капельки, предшествующего сбросу ее заряда путем деления, при  $R = 1 \mu\text{m}$  составляет 0.4 ms, т.е. существенно больше  $\tau_q$  для  $\text{NaI}$  и того же порядка, что и  $\tau_q$  для  $\text{NaCl}$ .

Таким образом, полевое испарение заряда с поверхности вязких капелек микронных и субмикронных размеров, реализующееся за весьма малые времена, может сказаться на формировании функции распределения капель по размерам и зарядам на финальной стадии серии каскадных распадов родительских капель, эмиттируемых при реализации электростатической неустойчивости заряженной поверхности жидкости [1].

5. Еще одним механизмом, оказывающим влияние на закономерности формирования функции распределения капель по размерам при электродиспергировании жидкости, является тепловое испарение жидкости при неизменном заряде. Отметим, что вероятность теплового испарения иона с поверхности заряженной капли при  $E \ll 1 \text{ V/nm}$  на много порядков меньше вероятности испарения нейтральной молекулы, что несложно получить, сравнивая количества нейтральных молекул и ионов на поверхности капли, несущей предельный в смысле устойчивости по Рэлею заряд.

Скорость уменьшения радиуса капли при ее испарении в газовой среде оценим на основе уравнения Герца–Кнудсена в предположении, что во время испарения температура капли постоянна и равна температуре газа. Тогда для зависимости радиуса капли от времени несложно получить соотношение [19]

$$R = R_* - \alpha t, \quad \alpha \equiv v \chi m (n_* - n_\infty) / 4\rho, \quad (11)$$

где  $R_*$  — начальный радиус капли,  $v$  — средняя тепловая скорость молекул пара,  $n_*$  — концентрация насыщенного пара,  $n_\infty$  — концентрация пара на большом расстоянии от капли,  $\rho$  — плотность вещества капли,  $\chi$  — коэффициент испарения,  $m$  — масса молекулы испаряющейся жидкости.

Характерное время испарения (характерное время существенного уменьшения радиуса капли по сравнению с начальным)  $\tau_e$  из (11) можно получить в виде

$$\tau_e \approx R_* / \alpha. \quad (12)$$

Для капли воды с  $R_* = 1 \mu\text{m}$ ,  $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $m = 3 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ ,  $v = 590 \text{ m/s}$ ,  $\chi = 4 \cdot 10^{-2}$  [19],  $n_* = 5.45 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $n_\infty = 0$  для  $\tau_e$  из (12) получим  $\tau_e \approx 8 \text{ ms}$ . Эта оценка показывает, что испарение может играть роль в реализации неустойчивости по отношению к собственному заряду для более крупных капель, для которых время  $\tau_0$  сравнимо с характерным временем заметного уменьшения размера за счет испарения  $\tau_e$ . Для капель же из диапазона размеров  $R \leq 1 \mu\text{m}$  влияние испарения жидкости несущественно.

## Заключение

Из сравнения характеристик времен ( $\tau_0$  — время реализации неустойчивости сильно заряженной капли по отношению к собственному заряду,  $\tau_*$  — зажигания в окрестности капельки самоподдерживающегося за счет фотоионизации коронного разряда,  $\tau_e$  — потери капель массы на испарение,  $\tau_q$  — потери капель заряда при полевом испарении) следует, что для капель растворов электролитов микронных и субмикронных размеров определяющую роль в сбросе избыточного заряда играет полевое испарение ионов.

## Приложение. О полевом испарении из раствора электролита иона, лишенного сольватной оболочки

Физический механизм полевого испарения ионов и заряженных кластеров из растворов электролитов в соответствии с предложением Ирибарне и Томсона [20] принимается идентичным механизму полевого испарения ионов с поверхности металла, разработанному теоретически для автоионной микроскопии [6] и жидкометаллических источников ионов [21] и связанному с термической активацией процесса. Так,  $K$  — константа скорости испарения ионов металла электрическим полем за счет тепловой активации выше барьера Шоттки (появление которого связано с наличием у поверхности металла электрического поля напряженностью  $E$ ) описывается простым законом Аррениуса [6]

$$K = \omega \exp \left[ -\frac{Q - (z^3 |q|^3 E)^{1/2}}{kT} \right], \quad Q \equiv \Lambda + J - \varphi, \quad (1П)$$

$k$  — постоянная Больцмана,  $\omega$  — частота колебаний атома,  $T$  — абсолютная температура,  $q$  — заряд иона,  $z$  — зарядовое число.

В показателе экспоненты  $Q$  — энергия активации испарения иона, которая считается в виртуальном термоионном цикле следующим образом [6]: с поверхности металла испаряется нейтральный атом с поглощением энергии сублимации  $\Lambda$ ; атом ионизируется, что требует дополнительной затраты энергии  $J$ ; освободившийся электрон возвращается в металл, что сопровождается выделением энергии  $\varphi$ , равной энергии выхода электрона из металла. Второе слагаемое в числителе описывает снижение энергии активации полевого испарения иона за счет эффекта Шоттки.

Для описания полевого испарения ионов или ионных кластеров из раствора электролита, согласно вышесказанному, также используется выражение вида (1П) [20,22], но вместо  $\omega$  берется  $kT/h$ , где  $h$  — постоянная Планка, а вместо энергии активации испарения иона с поверхности металла  $Q$  берется  $\Delta H_+$  — изменение энтальпии при переходе иона или ионного кластера из раствора в вакуум, которое принимается

равным взятому с обратным знаком  $\Delta H_*$  — изменению энтальпии при сольватации иона или досольватации кластированного иона в растворе. Как показано в [20], для кластированных ионов величина  $\Delta H_*$  как функция  $n$  — числа нейтральных атомов в кластере является немонотонной функцией и при определенном  $n = n_*$  имеет минимум, в котором  $\Delta H_* = 2.32 - 2.73$  eV. Такая величина энергии активации полевого испарения кластированных ионов обеспечивает согласие теории с экспериментом уже при  $E = 1$  V/nm. Но для голых ионов энергия активации их испарения  $\Delta H_*$ , рассчитанная по энергии сольватации, в два–три раза больше указанных значений [22,23]. Это означает, что для согласования теории и эксперимента требуются на порядок большие напряженности электрического поля у поверхности раствора, столь же высокие, как и для полевого испарения ионов металлов ( $E \geq 10$  V/nm) [17,22,24]. Но такое заключение представляется несколько поспешным, поскольку в практике полевого испарения ионов с поверхности твердого или жидкого металла значения напряженности поля  $E \geq 10$  V/nm получаются путем специальной подготовки острия, с которого идет эмиссия ионов: оно имеет радиус кривизны вершины  $\sim 1$   $\mu$ m. Достижение же напряженностей поля  $\sim 10$  V/nm в масс-спектрометрах с электрогидродинамическим способом ввода анализируемого вещества в разрядную камеру (теория которых и разрабатывалась в [19,20,22]) по капилляру диаметром  $\sim 100$   $\mu$ m маловероятно. Кроме того, в [19,22,24] рассмотрены не все возможные каналы полевого испарения ионов из растворов.

В реальных (не идеальных) растворах диссоциированы не все растворенные молекулы, но лишь их часть, зависящая от концентраций компонент раствора, температуры и особенностей межмолекулярного взаимодействия [23]. В этой связи рассмотрим возможность полевого испарения, например положительного иона  $\text{Na}^+$  из растворов в воде солей  $\text{NaI}$  и  $\text{NaCl}$ , рассчитывая энергию активации полевого испарения иона  $\text{Na}^+$  с поверхности раствора по виртуальному термоионному циклу на основе нейтральных молекул  $\text{NaI}$  и  $\text{NaCl}$ , так же как это делается при полевом испарении ионов с поверхности металла [6]. Только в отличие от [6] будем рассматривать не процесс вырывания полем иона с поверхности сплошного металла, но процесс разрушения полем нейтральной молекулы соли  $\text{NaI}$  или  $\text{NaCl}$ , находящейся на поверхности раствора электролита в области действия сильного электрического поля, на ион  $\text{Na}^+$  и ион  $\text{I}^-$  или  $\text{Cl}^-$  с переводом иона  $\text{Na}^+$  в газовую фазу. Если  $\Lambda$  — энергия сублимации молекулы,  $D$  — энергия диссоциации молекулы на два нейтральных атома  $\text{Na}$  и  $\text{I}$  или  $\text{Cl}$ ,  $J$  — энергия ионизации атома  $\text{Na}$ ,  $L$  — энергия сродства электрона к атому  $\text{I}$  или  $\text{Cl}$ ,  $\varphi$  — энергия выхода электрона из воды, то энергия активации полевого испарения иона  $\text{Na}^+$  из раствора электролита имеет вид

$$Q = \Lambda + D + J - \varphi - L. \quad (2П)$$

Иными словами, молекула соли сублимирует из раствора, диссоциирует на два нейтральных атома, атом  $\text{Na}$

ионизируется, электрон и нейтральный атом I или Cl возвращаются в раствор, где электрон присоединяется к атому I или Cl с образованием отрицательного иона. Напомним, что весь описанный термодинамический цикл является виртуальным и в реальности речь идет о разрушении полем молекулы соли на ион  $\text{Na}^+$  и отрицательный ион  $\text{I}^-$  или  $\text{Cl}^-$  прямо на поверхности раствора. Согласно [25], для молекулы NaI  $\Lambda = 2.08 \text{ eV}$ ,  $D = 3.76 \text{ eV}$ , а для молекулы NaCl  $\Lambda = 2.39 \text{ eV}$ ,  $D = 4.22 \text{ eV}$ . Кроме того, в соответствии с данными [25,26] потенциал ионизации атома Na  $J = 5.14 \text{ eV}$ , энергия сродства электрону для атомов I и Cl равна  $L = 3.06 \text{ eV}$  и  $L = 3.61 \text{ eV}$  соответственно. Работа выхода электрона из воды приведена в [27]:  $\varphi = 6.13 \text{ eV}$ . Подставляя указанные значения величин в (2П), найдем энергии активации полевого испарения иона  $\text{Na}^+$  из растворов электролитов на основе растворов NaI и NaCl в воде:  $Q_{\text{NaI}} = 1.78 \text{ eV}$  и  $Q_{\text{NaCl}} = 2.01 \text{ eV}$ . Несложно видеть, что в обоих случаях рассчитанная по (2П) энергия  $Q$  меньше энергии испарения голого иона  $\text{Na}^+$ , рассчитанной по его энергии гидратации (сольватации) согласно представлениям [19,20] и равной  $4.18 \text{ eV}$  [22,23]. Видно также, что рассчитанные значения  $Q$  близки к энергиям активации полевого испарения из раствора кластеризованных ионов  $2.32\text{--}2.73 \text{ eV}$  [28], полученным согласно представлениям Ирибарне–Томсона.

Чтобы по константе скорости реакции, определяемой (1П), (2П), получить скорость  $V$  испарения ионов  $\text{Na}^+$  с поверхности раствора, необходимо константу скорости реакции домножить на число недиссоциированных молекул соли, находящихся на поверхности раствора в условиях действия сильного электрического поля (при неоднородном распределении поля  $E$  по поверхности раствора). При этом размерность  $V$  будет  $\text{s}^{-1}$  (количество ионов, испарившихся в секунду). Если  $V$  домножить на заряд иона, то получится выражение для  $I$  — тока ионов, обусловленного полевым испарением. Величина, обратная  $V$ , определит характерное время полевого испарения ионов  $\tau_q$  с поверхности раствора.

## Список литературы

- [1] Григорьев А.И., Ширяева С.О. // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 3. С. 3–22.
- [2] Григорьев А.И., Ширяева С.О. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 3. С. 19–28.
- [3] Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O. // J. Aerosol Sci. 1994. Vol. 25. N 6. P. 1079–1091.
- [4] Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O. // Phys. Scripta. 1996. In press.
- [5] Григорьев А.И. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 22–27.
- [6] Мюллер Э., Цонь Т. Автоионная микроскопия. М.: Металлургиздат, 1972. 360 с.
- [7] Григорьев А.И., Ширяева С.О. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 12. С. 9–20.
- [8] Григорьев А.И., Синкевич О.А. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 7. С. 1276–1283.
- [9] Grigor'ev A.I., Grigor'eva I.D., Shiryayeva S.O. // J. Sci. Expl. 1991. Vol. 5. N 2. P. 163–190.
- [10] Коромыслов В.А., Григорьев А.И., Ширяева С.О. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 8. С. 31–38.
- [11] Шукин С.И., Григорьев А.И. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 4. С. 1–7.
- [12] Ширяева С.О. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 9. С. 30–36.
- [13] Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. М.: Госатомиздат, 1961. 323 с.
- [14] Лозанский Э.Д., Фирсов О.Б. Теория искры. М.: Атомиздат, 1975. 272 с.
- [15] Григорьев А.И. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 7. С. 1272–1278.
- [16] Ширяева С.О. // ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 4. С. 20–27.
- [17] Ширяева С.О., Григорьев А.И., Белоножко Д.Ф. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 15–22.
- [18] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
- [19] Золотой Н.Б., Карнов Г.В., Скурат В.Е. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 2. С. 315–323.
- [20] Iribarne J.V., Thomson V.A. // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64. N 6. P. 2287–2294.
- [21] Cotner R. // Appl. Phys. 1979. Vol. 19. P. 365–375.
- [22] Золотой Н.Б. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 159–163.
- [23] Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
- [24] Золотой Н.Б., Карнов Г.В. // ДАН. 1996. Т. 348. № 3. С. 336–338.
- [25] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. В 4-х томах. Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейца, В.А. Медведева и др. Т. 4. Кн. 1. М.: Наука, 1982. 496 с.
- [26] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. В 4-х томах. Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейца, В.А. Медведева и др. Т. 1. Кн. 1. М.: Наука, 1978. 496 с.
- [27] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 339 с.
- [28] Rollgen F.W., Bramer-Weger E., Buttfering L. // J. de Physique. 1987. Vol. 48. P. C6-253–C6-256.