

01;03

## О роли полевого испарения ионов в распаде заряженной капли

© А.И. Григорьев

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова  
E-mail: grig@uniar.ac.ru

Поступило в Редакцию 18 сентября 2000 г.

Предложен физический механизм образования кластерной фазы при электростатическом распаде капли, неустойчивой по отношению к собственному заряду, связанный с возможностью полевого испарения ионов с поверхности сильно заряженных капелек микронного размера, образующихся на финальной стадии серии каскадных распадов.

Исследование физических закономерностей электродиспергирования жидкости при реализации неустойчивости ее свободной поверхности по отношению к собственному или индуцированному зарядам представляет интерес в связи с большим количеством академических, технических и технологических приложений [1,2]. Особый интерес представляет до сих пор не разрешенная проблема формирования функции распределения капель и кластеров, образующихся при электродиспергировании, по размерам и зарядам в субмикронной области. Согласно существующим представлениям [3,4], серия каскадных распадов сильно заряженных капель, эмитируемых заряженной поверхностью жидкости, прекращается, когда радиус самых мелких капелек достигает микронного размера из-за влияния вязкости, которое становится сильным при

$$\mu \equiv \nu(\rho_m/R\sigma)^{1/2} \geq 1. \quad (1)$$

Здесь  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости;  $R$  — радиус капли;  $\rho_m$  — плотность жидкости;  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения.

При выполнении условия (1), что имеет место для капель микронных размеров, согласно [1,3,4], сильно заряженная капелька, неустойчивая по отношению к поверхностному заряду, рвется на две дочерние сравнимых размеров, каждая из которых уже устойчива. Тем не менее

в жидкометаллических источниках ионов и масс-спектрометрах для анализа термически нестабильных и нелетучих жидкостей, в которых используется явление электродиспергирования жидкости, капельки и кластеры, входящие в состав ионно-кластерно-капельных пучков, имеют существенно субмикронные размеры. По всей видимости, формирование субмикронной фракции в таких системах происходит при существенной роли явления полевого испарения кластеризованных (сольватированных) ионов, имеющего место при напряженности электрического поля у заряженной поверхности  $E \approx 1 \text{ V/nm}$ , на что указано применительно к масс-спектрометрии еще в [5].

В работе [6] идея об определяющей роли полевого испарения ионов в формировании субмикронной фракции была подвержена критике, поскольку для капель фиксированного радиуса  $0.8 \text{ nm}$  и согласования теории с экспериментом приходится использовать весьма большие напряженности полей ( $E \sim 10 \text{ V/nm}$ ) и из-за несоответствия теории и эксперимента по плотностям катионных и анионных токов в ионном пучке. В [7,8] предложена идея образования ионно-кластерно-капельного пучка, основанная на полевого испарении кластеризованных ионов с вершин эмитирующих выступов, образующихся на заряженной поверхности жидкости на финальной стадии реализации ее неустойчивости. Представляется, что предлагаемый в [7,8] механизм не учитывает вышеупомянутого ограничения на степень кривизны вершины эмитирующего выступа, связанного с влиянием вязкости жидкости. И тем не менее полевого испарение должно играть существенную роль в формировании субмикронной фракции ансамбля капель, образующихся при электродиспергировании жидкости.

1. Проанализируем возможную эволюцию капли микронного радиуса, несущей предельный в смысле устойчивости по Релею заряд, т.е. когда ее заряд и радиус связаны соотношением  $Q^2/16\pi\sigma R^3 = 1$ . Такая капля неустойчива по отношению к бесконечно малому возмущению амплитуды основной моды капиллярных колебаний и, потеряв устойчивость, начинает вытягиваться в фигуру, близкую к сфероиду. Для такой капли  $\mu \approx 1$ , и из-за существенного демпфирования вязкостью неустойчивости высоких мод по мере увеличения ее эксцентриситета она не может сбросить избыточный заряд путем эмиссии на два порядка более мелких сильно заряженных капелек, как это имеет место при  $\mu \ll 1$  [3]. Поэтому сфероидальная деформация капли будет нарастать до тех пор, пока она не порвется пополам или напряженность поля у

ее вершин не достигнет величины  $E \approx 1 \text{ V/nm}$ , при которой начнется полевое испарение ионов.

Характерное время нарастания сфероидальной деформации определяется вязкостью капли  $\nu$  (величиной параметра  $\mu$ ). Согласно [9], зависимость  $\tau_0$  от  $\nu$  (от  $\mu$ ) имеет простой линейный вид:

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

Здесь  $\zeta_0$  — амплитуда начальной виртуальной сфероидальной деформации. Если  $\zeta_0$  имеет тепловую природу, то  $\zeta_0 \sim 0.1 \text{ nm}$  [9]. Тогда для капли воды с  $R = 1 \mu\text{m}$ ,  $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $\sigma = 0.07 \text{ N/m}$  из (2) несложно найти

$$\tau_0 \cong (5 \cdot 10^{-6} + \nu 3 \cdot 10^{-3}) \text{ s} \sim 10 \mu\text{s}.$$

Напряженность электростатического поля вблизи поверхности заряженного сфероида дается известным выражением [10]:

$$E_c = \frac{Q}{ab^2} \left( \frac{x^2}{a^4} + \frac{\rho^2}{b^4} \right)^{-1/2}.$$

Наибольшую поверхностную плотность заряд имеет на вершинах сфероида  $\{x = \pm a, \rho = 0\}$ :

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

Это соотношение удобно переписать в виде:

$$E/E_0 = (1 - e^2)^{-1/3},$$

где  $E_0 = Q/R^2$  — напряженность поля собственного заряда у поверхности исходной сферической капли. Несложно видеть, что при достаточно больших эксцентриситетах напряженность поля  $E$  у вершин сфероидальной капли может существенно превысить  $E_0$ , которая для капли, несущей предельный по Рэлею заряд, будет иметь вид:

$$E_0 = (Q/R^2) = (16\pi\sigma/R)^{1/2}. \quad (3)$$

Для капли воды из (3) можно найти  $E_0 \approx 0.2 \text{ V/nm}$ . И если квадрат эксцентриситета сфероидальной капли достигнет величины  $e^2 = 0.92$ ,

то напряженность поля у ее вершин станет равной  $1 \text{ V/nm}$  и капля будет терять заряд за счет полевого испарения. Впрочем, величина напряженности поля  $E = 1 \text{ V/nm}$  не несет смысла критичности, а полевое испарение ионов может иметь место и при меньших значениях  $E$ , но с меньшей интенсивностью.

2. Характерное время  $\tau_*$  потери каплей заряда вследствие полевого испарения кластеризованного иона с поверхности заряженной капли по порядку величины можно оценить по формуле [6,7]:

$$\tau_* \sim (\beta\omega_0)^{-1}, \quad \beta = \exp \left[ -\frac{\Delta G - N_A(z^3 q^3 E)^{1/2}}{R_0 T} \right], \quad (4)$$

где  $\omega_0$  — частота колебаний ионов на поверхности капли;  $\Delta G$  — изменение энтальпии системы при переходе иона из жидкости в вакуум;  $\beta$  — вероятность полевого испарения иона;  $N_A$  — число Авогадро;  $q$  — заряд электрона;  $z$  — зарядное число иона;  $E$  — напряженность электрического поля у поверхности капли;  $R_0$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура. Несложно видеть, что, даже когда вероятность полевого испарения иона существенно меньше единицы, время  $\tau_*$  будет весьма малым (порядка молекулярных времен) за счет большой величины  $\omega_0$ . Во всяком случае оно будет на много порядков меньше характерного времени нарастания сфероидальной деформации капли, определяемого (2). Родительская капля после потери части своего заряда за счет полевого испарения вернется к сферической форме. Ее дальнейшее тепловое испарение при неизменном заряде приведет к тому, что и для остатка заряда выполнится критерий неустойчивости Рэля, капля станет вытягиваться в сфероид до тех пор, пока опять не начнется сброс заряда за счет полевого испарения ионов. Этот процесс будет повторяться до полного испарения капли.

3. Заключение. Причиной появления субмикронной фазы при электростатическом распаде сильно заряженных капель или в ионно-кластерно-капельных пучках масс-спектрометров для анализа термически нестабильных и нелетучих жидкостей может быть полевое испарение ионов с поверхности капелек микронного размера, основная мода которых неустойчива вследствие выполнения критерия Рэля неустойчивости по отношению к собственному заряду.

## Список литературы

- [1] Григорьев А.И., Ширяева С.О. // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 3. С. 3–22.
- [2] Григорьев А.И. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 5. С. 22–27.
- [3] Григорьев А.И., Ширяева С.О. // ЖФТ. 1991. Т. 61. В. 5. С. 19–28.
- [4] Григорьев А.И., Лазарянец А.Э. // ЖВММФ. 1992. Т. 32. № 6. С. 929–938.
- [5] Iribarne J.V., Thomson V.A. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. N 6. P. 2287–2294.
- [6] Золотой Н.Б., Карпов Г.В., Скурат В.Е. // ЖТФ. 1988. Т. 58. В. 2. С. 315–323.
- [7] Золотой Н.Б. // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 11. С. 159–163.
- [8] Золотой Н.Б., Карпов Г.В. // ДАН. 1996. Т. 348. № 3. С. 336–338.
- [9] Ширяева С.О. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 9. С. 30–36.
- [10] Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.