

01;03;11

О полевым испарении ионов из растворов электролитов

© А.И. Григорьев

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
E-mail: grig@uniyar.ac.ru*Поступило в Редакцию 3 ноября 2000 г.*

Показано, что при электрогидродинамическом вводе анализируемого вещества в масс-спектрометр полевым испарением ионов эффективно обеспечивает формирование ионно-кластерного пучка при напряженности электростатического поля у заряженной поверхности жидкости ≈ 1 V/nm.

1. В связи с проблемами масс-спектрометрии нелетучих и термически нестабильных органических веществ на начальной стадии формирования ионного пучка используется явление электрогидродинамического диспергирования растворов таких веществ в слабых электролитах [1]. Идея используемого метода заключается в получении при электрогидродинамическом диспергировании кластеров или малых капель раствора, содержащих порядка одной исследуемой молекулы и некоторого количества ионов и молекул растворителя, после удаления которых из кластера тем либо иным способом должен остаться комплекс из иона и молекулы исследуемого вещества. Тем не менее теоретические представления о физических закономерностях появления ионов и кластеров в составе ионного пучка к настоящему времени полностью не сформировались [2,3]. Имея в виду вакуумный тип масс-спектрометра, в котором формирование ионно-кластерного пучка происходит в вакууме при низких температурах, естественно отвести определяющую роль в формировании пучка эффекту полевого испарения ионов и кластеров из раствора [1–4]. Причем следует различать как непосредственное полевым испарение ионов с вершины эмитирующего выступа на поверхности раствора [1,2,5,6], так и полевым испарение ионов с поверхности сильно заряженных капелек субмикронных размеров, эмитируемых заряженной поверхностью раствора на нелинейной стадии реализации ее неустойчивости по отношению к собственному заряду [2,3,7–10].

Основная трудность в развитии теоретической модели полевого испарения ионов из растворов электролитов связана с большой величиной напряженности электрического поля у поверхности раствора, необходимой для формирования ионного пучка [2,8]. Согласно оценкам [2,5,6], полевое испарение голых (т.е. лишенных сольватной оболочки) ионов из раствора электролита существенно только при напряженностях электрического поля $E \approx 10 \text{ V/nm}$. В то же время в [4] показано, что при $E \approx 1 \text{ V/nm}$ должно иметь место эффективное испарение кластеризованных (сольватированных) ионов, т.е. кластеров из иона и шести-двенадцати нейтральных молекул воды, для которых энергия активации процесса испарения минимальна.

2. Физический механизм полевого испарения ионов и заряженных кластеров из растворов электролитов по умолчанию подразумевается идентичным механизму полевого испарения ионов с поверхности металла, разработанному в деталях для автоионной микроскопии [11] и жидкометаллических источников ионов [12] и связанному с термической активацией процесса. Так, K — константа скорости испарения ионов 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 [11]:

$$K = \nu \exp \left[-\frac{Q - (q^3 E)^{1/2}}{kT} \right], \quad Q \equiv \Lambda + I - W; \quad (1)$$

ν — частота колебаний иона ($\nu \sim 10^{12} \div 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [11]); k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; q — заряд иона. В показателе экспоненты Q — энергия активации испарения с поверхности металла однозарядного иона, которая считается в термоионном цикле следующим образом [11]: с поверхности металла испаряется нейтральный атом с поглощением энергии сублимации Λ ; атом ионизируется, что требует дополнительной затраты энергии I ; освободившийся электрон возвращается в металл, что сопровождается выделением энергии W , равной энергии выхода электрона из металла. Второе слагаемое в числителе, определяемое радикалом, описывает снижение энергии активации полевого испарения иона за счет эффекта Шоттки.

Для описания полевого испарения ионов или ионных кластеров из раствора электролита также используется выражение вида (1) [4,6], но

вместо энергии активации испарения иона с поверхности металла Q берется ΔH_+ — изменение энтальпии при переходе иона или ионного кластера из раствора в вакуум, которое принимается равным взятому с обратным знаком ΔH_* — изменению энтальпии при сольватации иона или досольватации кластированного иона в растворе. Как показано в [4], для кластированных ионов величина ΔH_* как функция n — числа нейтральных атомов в кластере является немонотонной функцией и при определенном $n = n_*$ имеет минимум, в котором $\Delta H_* = 2.32 \div 2.73$ 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 ΔH_* , рассчитанная по энергии сольватации, в два–три раза больше указанных значений [13]. Это означает, что для согласования теории и эксперимента требуются на порядок большие напряженности электрического поля у поверхности раствора [2,5,6], столь же высокие, как и для полевого испарения металлов ($E \geq 10$ V/nm). 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 ~ 1 μ m. Достижение же напряженностей поля ~ 10 V/nm в масс-спектрометрах с электрогидродинамическим способом ввода анализируемого вещества в разрядную камеру по капилляру диаметром ~ 100 μ m маловероятно. Кроме того, в [2,5,6] проанализированы не все возможные каналы полевого испарения ионов из растворов.

3. В реальных растворах диссоциированы не все растворенные молекулы, но лишь их часть, зависящая от концентраций компонент раствора, температуры и особенностей межмолекулярного взаимодействия [13]. В этой связи рассмотрим возможность полевого испарения положительного иона Na^+ из растворов в воде различных солей: NaF, NaI, NaBr и NaCl, рассчитывая энергию активации полевого испарения иона Na^+ с поверхности раствора по виртуальному термоионному циклу на основе нейтральных молекул NaF, NaI, NaBr и NaCl, так же как это делается при полевым испарении ионов с поверхности металла [11]. Только в отличие от [11] будем рассматривать не процесс вырывания полем иона с поверхности сплошного металла, но процесс разрушения полем нейтральной молекулы соли NaF, NaI, NaBr или NaCl, находящейся на поверхности раствора электролита в области действия

сильного электрического поля, на ион Na^+ и ион F^- , I^- , Br^- или Cl^- с переводом иона Na^+ в вакуум. Если Λ — энергия сублимации молекулы, J — энергия ее ионизации, L — энергия сродства электрона к атому, F , I , Br или Cl , W — энергия выхода электрона из воды, D — энергия диссоциации молекулы на два нейтральных атома: Na и F , I , Br или Cl , то энергия активации полевого испарения иона Na^+ из раствора электролита имеет вид:

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

Иными словами, молекула соли сублимирует из раствора, диссоциирует на два нейтральных атома, атом Na ионизируется, электрон и нейтральный атом F , I , Br или Cl возвращаются в раствор, где электрон присоединяется к атому F , I , Br или Cl с образованием отрицательного иона. Напомним, что весь описанный термодимический цикл является виртуальным и в реальности речь идет о разрушении полем молекулы соли на ион Na^+ и отрицательный ион F^- , I^- , Br^- или Cl^- прямо на поверхности раствора с переводом иона Na^+ в вакуум.

В табл. 1 приведены значения энергии сублимации Λ и диссоциации D молекул NaF , NaI , NaBr и NaCl согласно [14]. В табл. 2 приведены энергии сродства к электрону L атомов F , I , Br и Cl согласно [15]. Энергия ионизации атома Na взята из [14] $J = 5.14 \text{ eV}$. Энергия выхода электрона из воды $W = 6.13 \text{ eV}$ заимствована из [16].

Таблица 1. Энергия сублимации Λ и диссоциации D

	Тип молекулы			
	NaF	NaI	NaBr	NaCl
Λ , eV	2.91	2.08	2.25	2.39
D , eV	4.96	3.76	3.13	4.22

Таблица 2. Сродство электрону L

	Тип атома			
	F	I	Br	Cl
L , eV	3.4	3.06	3.36	3.61

Таблица 3. Энергия активации полевого испарения иона Na^+ из различных растворов

	Тип раствора			
	NaF	NaI	NaBr	NaCl
Q , eV	3.48	1.78	1.03	2.01

В табл. 3 приведены энергии активации полевого испарения иона Na^+ из растворов электролитов Q на основе растворов NaF, NaI, NaBr и NaCl в воде, рассчитанные по (2). Несложно видеть, что во всех случаях рассчитанная по (2) энергия Q меньше Q_* — энергии испарения голого иона Na^+ , рассчитанной по его энергии гидратации (сольватации) согласно представлениям [2,4,6] и равной $Q_* = 4.18 \text{ eV}$ [2,13]. Видно также, что рассчитанные значения Q близки к энергиям активации полевого испарения из раствора кластированных ионов $2.32 \div 2.73 \text{ eV}$ [4,8], полученным согласно представлениям Ирибарне–Томсона.

Отметим также, что при $E = 1 \text{ V/nm}$ снижение высоты потенциального барьера за счет эффекта Шоттки при испарении однозарядного иона, определяемое вторым слагаемым в числителе показателя экспоненты в (1), равно $\approx 1.18 \text{ eV}$. Таким образом, вероятность полевого испарения иона Na^+ , например, из раствора NaBr, определяемая величиной экспоненты в (1), будет больше единицы, а для растворов NaI и NaCl хоть и меньше единицы, но достаточно велика, чтобы с учетом большой величины ν и концентрации недиссоциировавших молекул на поверхности раствора обеспечить высокую интенсивность линий иона Na^+ на спектрограммах.

4. Заключение. При напряженности электрического поля у поверхности раствора электролита $\sim 1 \text{ V/nm}$ возможно эффективное полевое испарение как голых, так и кластированных ионов. Напряженности электрического поля такой величины достижимы у поверхности капелек субмикронных размеров, образующихся на финальной стадии серии каскадных распадов при электростатическом диспергировании электропроводной жидкости [9]. Обсуждаемый в настоящем сообщении канал полевого испарения голых ионов из растворов, связывающий энергию активации процесса с видом растворенного химического вещества, легко проверяем экспериментально.

Список литературы

- [1] *Simons D.S.* // Int. J. Mass. Spectr. Ion. Proc. 1974. V. 15. N 3. P. 291–302.
- [2] *Золотой Н.Б., Карпов Г.В., Скурлат В.Е.* // ЖТФ. 1988. Т. 58. В. 2. С. 315–323.
- [3] *Fenn J.B., Mann M., Chin Kai Meng et al.* // Science. 1989. V. 246. N 4926. P. 64–71.
- [4] *Iribarne J.V., Thomson V.A.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. N 6. P. 2287–2294.
- [5] *Золотой Н.Б., Карпов Г.В.* // ДАН. 1996. Т. 348. № 3. С. 336–338.
- [6] *Золотой Н.Б.* // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 11. С. 159–163.
- [7] *Галль Л.Н., Краснов Н.В., Куснер Ю.С.* и др. // ЖТФ. 1984. Т. 54. В. 8. С. 1559–1571.
- [8] *Rollgen F.W., Bramer-Weger E., Buttfering L.* // Journal de Physique. 1987. V. 48. P. C6–253–C6–256.
- [9] *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 3. С. 3–22.
- [10] *Ширяева С.О., Григорьев А.И.* // ЖТФ. 1993. Т. 63. В. 8. С. 162–170.
- [11] *Мюллер Э., Цонь Т.* Автоионная микроскопия. М.: Металлургиздат, 1972. 360 с.
- [12] *Goter R.* // Appl. Phys. 1979. V. 19. P. 365–375.
- [13] *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
- [14] *Термодинамические свойства индивидуальных веществ.* Справочное издание. В 4-х томах / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Т. 4. Кн. 1. М.: Наука, 1982. 496 с.
- [15] *Термодинамические свойства индивидуальных веществ.* Справочное издание. В 4-х томах / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Т. 1. Кн. 1. М.: Наука, 1978. 496 с.
- [16] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов: Справочник. Киев: Наук. думка, 1981. 339 с.