

УДК. 533.74:537.5

Распределение частиц по размерам в капельно-кластерном пучке при электрогидродинамическом распылении жидкостей. Ширяева С.О., Григорьев А.И.//Научное приборостроение. Формирование пучков заряженных частиц. Л.: Наука, 1990. – С. 26–30.

На основе принципа экстремального изотермического изменения энергии системы рассчитываются параметры распада сильно заряженной капли: несущей заряд чуть больший предельного в смысле устойчивости по Рэлею. Показано, что при развитии в капле неустойчивости, она эмиттирует в окружающее пространство $\approx 100-300$ высокодисперсных сильно заряженных капелек, неустойчивых по Рэлею. Эмиттированные капельки распадаются за время порядка десятка периодов собственных колебаний, выбрасывая еще более мелкие и также неустойчивые. Рассчитана функция распределения вторичных и третичных капель по размерам в ионно-кластерно-капельном пучке, получающемся при электрогидродинамическом распылении жидкости. Лит. – 14 назв., ил. – 2.

С.О.Ширяева, А.И.Григорьев (Ярославский ГУ)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ
В КАПЕЛЬНО-КЛАСТЕРНОМ ПУЧКЕ
ПРИ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ РАСТЫЛЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ

При масс-спектрометрическом анализе растворов нелетучих термически нестабильных веществ, в жидкометаллических источниках ионов (ЖМИИ) и устройствах ионной литографии для создания ионно-кластерно-капельных пучков широко используется явление электродиспергирования с жидкого мениска на срезе капилляра, по которому подается жидкость [1-4]. В жидкостных масс-спектрометрах и ЖМИИ кластерно-капельная фаза результирующих ионно-кластерно-капельных пучков является паразитной. В устройствах же для ионной литографии или для электростатического распыления лако-красочных материалов кластерно-капельная фаза является основным рабочим продуктом. Но и в том и другом случаях желательно знать вид функции распределения капель и кластеров по размерам. Это обстоятельство стимулировало исследование вида функции распределения по размерам в обсуждаемых устройствах как теоретического, так и экспериментального плана [1, 3, 5-7]. И тем не менее многие вопросы, связанные с формированием и эволюцией капельно-кластерной фазы ионных пучков, до сих пор не совсем ясны. Так, в экспериментальных работах [3, 5] обнаружено, что функция распределения капель по размерам имеет не непрерывный, а дискретный характер, т.е. состоит из нескольких отдельных острых максимумов, относящихся к каплям размеров, различающихся на порядок и больше. Эти факты с теоретической точки зрения были неясны и стимулировали постановку настоящей работы.

Появление капельной фазы при указанных способах получения ионных пучков связано с эмиссией заряженных капелек поверхностью проводящей жидкости при развитии в ней неустойчивости Тонкса-Френкеля. Как показано в работе [8], обычно эмиттируемые капельки заряжены выше предела в смысле устойчивости по Рэлею (предельный по Рэлею заряд соответствует минимуму свободной энергии изолированной заряженной капельки) и распадаются, выбрасывая порядка сотни еще более мелких, уносящих примерно треть заряда и 0,5 % массы исходной капли, опять-таки неустойчивых по Рэлею (которые, в свою очередь, также распадутся). Остатки распавшихся капель, сохранившие почти всю свою массу и ~70 % заряда, как раз и образуют капельную фазу ионного пучка. На финальной стадии описанной серии распадов формируется кластерная фаза ионного пучка: распады прекратятся, когда в капельках, образовавшихся после последнего распада, останется заряд, равный заряду протона. Радиус капелек

на этой стадии снизится до величины порядка нескольких ангстрем, т.е. они будут состоять из нескольких десятков атомов и должны именоваться кластерами.

Несложно видеть уже из общефизических соображений, что функция распределения по размерам капельной и кластерной фаз меняется со временем как при наличии газа в окружающей атмосфере [1, 5], так и в вакууме [2-4]. Максимумы функций распределения смещаются в сторону меньших размеров по мере удаления сечения пучка, в котором происходит измерение, от эмиттера [1]. Обусловлено это разными причинами в зависимости от вида среды, в которой движется пучок. В газовой среде капли испаряются за счет столкновений с молекулами газа до достижения Рэлеевского предела [1]. В вакуумных установках капли дозаряжаются до максимального по Рэлею заряда быстрыми ионами [6, 7], а затем в обоих случаях капли распадаются по приведенному правилу [8]. Но целью настоящего рассмотрения является определение вида функции распределения капель по размерам сразу после эмиссии капли с жидкого мениска и окончания серии последовательных распадов дочерних капель без учета как испарения, так и возможной дозарядки ионами.

Предположим, что с вершины жидкого мениска оторвалась заряженная до Рэлеевского предела капелька. Влиянием на закономерность распада капли внешнего электрического поля между электродами установки электродиспергирования будем пренебрегать, считая, что значение параметра Тейлора для эмиттированной капельки много меньше предельного [8]. Выясним, каков спектр дочерних капель, образующихся при Рэлеевском распаде такой капли.

Пусть капля идеальной, идеально проводящей жидкости радиуса R , несущая электрический заряд Q_0 , чуть больший предельного в смысле устойчивости по Рэлею, претерпела неустойчивость. При этом, согласно работе [9], капля вытягивается в сфероид с эксцентриситетом $e_1 \approx 0,85$, и с ее вершин начинается эмиссия мелких капелек, уносящих избыточный заряд. Следует отметить, что величина предельного по Рэлею заряда сильно зависит от e_1 , уменьшаясь с увеличением e_1 . При вытягивании капли в сфероид, имеющийся на ней заряд становится существенно критическим.

Примем, что сфероидальная капля в результате неустойчивости выбросила капельку радиуса r ($r \ll R$) с зарядом q ($q \ll Q_0$). Пусть температура системы остается неизменной, а также сохраняется полный объем и электрический заряд жидкой фазы. Тогда, учитывая, что эмиттируемая капелька отрывается от большой в поле ее заряда, а значит также имеет сфероидальную форму с эксцентриситетом e_2 , для изменения свободной энергии системы можно записать:

$$\Delta F = 4\pi r^2 \sigma A + \frac{q^2}{2r} B_2 - \frac{Qq}{R} B_1 + \frac{q^2}{2R} B_1 - \frac{q^2}{2R} K + \frac{Qq}{R} K, \quad (1)$$

$$A = \frac{1}{2} \left[\sqrt{1-e_2^2} + \frac{1}{e_2} \arcsin e_2 \right] (1-e_2^2)^{-\frac{1}{6}}; \quad \eta = \sqrt{1 + \frac{\xi}{a_2^2}};$$

$$B_1 = \sqrt[3]{(1-e_1^2)} e_1^{-1} \operatorname{arctg} e_1; \quad K = \sqrt[3]{(1-e_1^2)} e_1^{-1} \operatorname{arctg} \frac{e_1}{\eta}.$$

где ξ – эллипсоидальная координата центра маленькой в момент ее отрыва от большой;

η – безразмерное расстояние от центра маленькой капельки до центра большой в момент разрыва контакта между ними, измеренное в a_1 (a_1 – большая полуось сфероида); σ – коэффициент поверхностного натяжения.

В формуле (1) первое слагаемое определяет измерение свободной энергии капиллярных сил, три последующих – изменение собственной электростатической энергии заряженных капель, два последних – энергию взаимодействия выброшенной капельки с остатком большой капли.

Учтем, что эмиссия маленькой капельки — суть отрыв вершины выступа (вырастающего на вершине большой капли при развитии неустойчивости), как только сила кулоновского отталкивания между зарядами большой капли и вершины выступа превысит силу $2\pi r_n \sigma$, удерживающую вершину выступа (r_n — минимальный радиус перетяжки, связывающей капли в момент отрыва).

Пусть заряд вершины выступа в момент начала отрыва βq , где $\beta < 1$, а часть заряда $(1 - \beta)q$ отрывающаяся капелька получает за время отрыва, которое хоть и мало, но конечно. Примем далее, что форма вершины выступа сфероидальна с меньшей полуосью β_0 , и учтем, что напряженность поля большей сфероидальной капли в месте отрыва маленькой капельки равна

$$\gamma \frac{Q}{R^2} (1 - e_1^2)(v^2 - e_1^2)^{-1/2},$$

где параметр γ учитывает тот факт, что часть поверхности сфероида, образующая эмиттирующий выступ, от которого отрывается капля, в создании поля не участвует. Тогда из условия баланса сил в момент начала разрыва перетяжки получим уравнение для определения v :

$$\frac{\alpha}{4W} \leq \frac{e_2(1 - e_1^2)}{e \sqrt{1 - e_2^2} \operatorname{arctanh} e_2} \cdot \frac{1}{v^2 - e_1^2} \operatorname{arctanh} \left(e_1 \frac{v - 1}{v - e_1^2} \right); \quad (2)$$

$$W = \frac{Q^2}{16\pi R^3 \sigma}; \quad \lambda = \frac{r_n}{\gamma \beta \beta_0},$$

где в параметре λ собраны все неопределенные величины задачи. Как показано в работе [9], согласование данных с экспериментальными исследованиями других авторов [10], имеет место при $0,8 \leq \lambda \leq 1$.

Изменение свободной энергии системы (энтропии) связано с появлением новой поверхности, которое можно выразить через μ , и с изменением энергии электрического поля, выражающееся через q . Потребуем, чтобы это изменение было экстремальным:

$$\frac{\partial(\Delta F)}{\partial \mu} = 0, \quad \frac{\partial(\Delta F)}{\partial q} = 0. \quad (3)$$

Принимая $W = 1$, $e_1^2 = 0,7$ и $e_2^2 = 0,5$, из системы уравнений (2), (3) несложно найти $q = q(\alpha)$ и $\mu = \mu(\alpha)$, при $\alpha \in [0,8; 1]$.

Принимая во внимание гидродинамическую инерционность большой капли, а также то очевидное обстоятельство, что характерное время эмиссии капельки много меньше времени гидродинамической релаксации большой капли к сферической форме, несложно видеть, что эмиссия капелек будет иметь место до тех пор, пока сила кулоновского отталкивания заряда очередной отрывающейся капельки от заряда, остающегося на исходной капле, будет превышать удерживающую лапласовскую силу в перетяжке.

Ясно, что заряд каждой последующей отрывающейся капли будет больше, чем предыдущей, так как для выполнения условия (2) при уменьшающемся заряде большой капли необходимо увеличение заряда маленькой капли.

На рис. 1 приведена нормированная на единичный интервал гистограмма функции распределения вторичных капель по размерам ($X = \mu/R$), рассчитанная при $\alpha = 0,9$. Всего вторичных капель получается 192. При уменьшении же α от 1 до 0,8 количество вторичных капель, образующихся при рэлеевском распаде исходной капли, увеличивается от 109 при $\alpha = 1$, до 340 при $\alpha = 0,8$. В соответствии с этим критерий Рэлея для эмиттированных капелек во всех случаях чуть больше единицы и, следовательно, они по прошествии времени порядка инкремента нарастания неустойчивости (~ 10 пе-

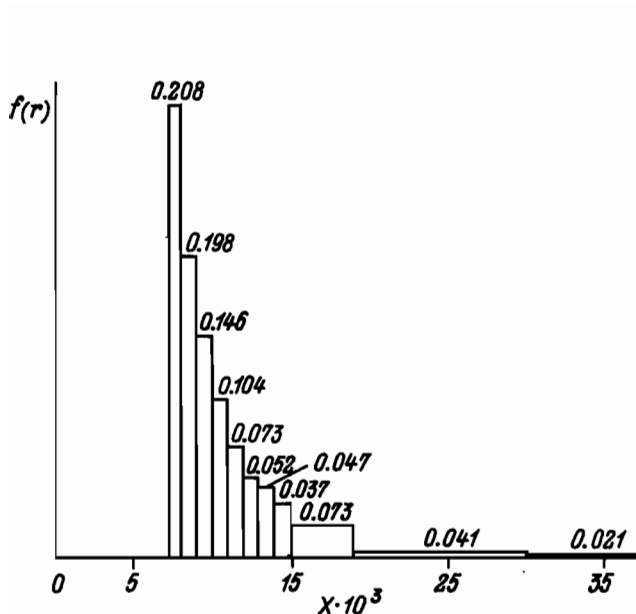
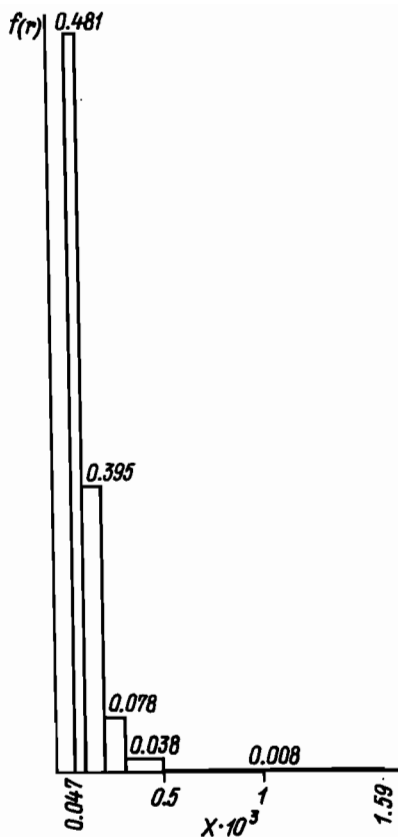


Рис.1. Гистограмма функции распределения вторичных капель

Рис.2. Гистограмма функции распределения третичных капель



риодов собственных колебаний основной моды незаряженной капли) распадутся по тому же закону. Это обстоятельство подтверждается данными экспериментов [10-14]. На рис.2 приведена нормированная на единичный интервал функция распределения третичных капель по размерам, рассчитанная при $\lambda = 0,9$. Общее количество третичных капель $\approx 4 \cdot 10^4$.

Из рис.1, 2 видно, что полная функция распределения капель по размерам состоит из двух отдельных пиков, что и отмечается экспериментально [3, 5]. Отметим еще раз, что влияние испарения, коагуляции, распада капель при дозарядке ионами приведет к тому, что полученная выше функция распределения капель по размерам деформируется. Так, в газовой среде наиболее мелкие капли (см.рис.2) будут с одной стороны испаряться, с другой – коагулировать. В итоге положение максимума третичных капель сместится вправо, а сам максимум будет более низким. Положение максимума функции распределения вторичных капель сместится за счет испарения влево, так как роль коагуляции для относительно небольшого количества крупных капель будет менее значима, чем роль испарения, т.е. в газовой среде два максимума, полученные выше, будут сближаться, что позволяет провести и численное согласование данных настоящего расчета с результатами экспериментов [5].

УДК. 533.74:537.5

Распределение частиц по размерам в капельно-кластерном пучке при электрогидродинамическом распылении жидкостей. Ширяева С.О., Григорьев А.И.//Научное приборостроение. Формирование пучков заряженных частиц. Л.: Наука, 1990. – С. 26–30.

На основе принципа экстремального изотермического изменения энергии системы рассчитываются параметры распада сильно заряженной капли: несущей заряд чуть больший предельного в смысле устойчивости по Рэлею. Показано, что при развитии в капле неустойчивости, она эмиттирует в окружающее пространство $\approx 100-300$ высокодисперсных сильно заряженных капелек, неустойчивых по Рэлею. Эмиттированные капельки распадаются за время порядка десятка периодов собственных колебаний, выбрасывая еще более мелкие и также неустойчивые. Рассчитана функция распределения вторичных и третичных капель по размерам в ионно-кластерно-капельном пучке, получающемся при электрогидродинамическом распылении жидкости. Лит. – 14 назв., ил. – 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галль Л.Н. и др./ Электрогидродинамический ввод жидких веществ в масс-спектрометр//ЖТФ. - 1984. - Т. 54, № 8. - С. 1559-1671.
2. Thompson S.P./Neutral emission from liquid metal ion sources//Vacuum. - 1984. - V.34, N 1-2. - P. 223-228.
3. Hendrics C.D./Charged droplet experiments//J.Coll.Sci. - 1962. V.17. - P. 249-259.
4. Дудников В.Г., Шабалин А.Л. Электрогидродинамические источники ионных пучков. Препринт № 87-63. - Новосибирск: ИЯФ СО АН СССР. - 1987. - 66 с.
5. Веренчиков А.Н. и др./ Измерение распределений по размерам аэрозольных частиц при электрогидродинамическом распылении жидкостей//Научное приборостроение. - Л.: Наука, 1987. - С. 64-71.
6. Ширяева С.О., Григорьев А.И./Эволюция многозарядных кластеров в ионных пучках//ЖТФ. - 1989. - Т. 59, № 6. - С. 192-194.
7. Григорьев А.И., Ширяева С.О./Физические принципы электрогидродинамического способа получения ионно-кластерно-капельных пучков//Научное приборостроение. - Л.: Наука, 1989. - С. 28-35.
8. Григорьев А.И., Ширяева С.О./Параметры электростатического распыливания жидкости//Изв.АН СССР. МЖГ. - 1988. - № 2. - С. 5-13.
9. Григорьев А.И., Ширяева С.О./Закономерности распада сильно заряженной капли//ЖТФ. - 1989. - Т. 59, № 11.
10. Schweizer J.W., Hanson D.N./Stability Limit of Charged Drops//J.Coll. Int.Sci. - 1971. - V.35, N 3. - P. 417-423.
11. Ryce S.A., Patriarche D.A./Energy considerations in the electrostatic dispersion of liguds//Canad. J.Phys. - 1965. - V.43. - P. 2192-2199.
12. Elghazaly M.A., Castle S.S./Experimental study on the breakup of charged liquid droplets//IEEE Trans. Ind.Appl. - 1989. V.25, N 1. - P. 48-54.
13. Vonnegut B., Newbauer R.L./Production of monodisperse liquid particles by electrical atomazation//J.Coll.Sci. - 1962. - V.7, N 6. - P. 616-622.
14. Коженков В.И. и др./О механизме образования монодисперсных туманов при электрическом распылении жидкостей//ДАН СССР. - 1973. - Т. 213, № 4. - С. 879-880.

С.И.Шевченко (НТО АН СССР)

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ КОРОННОГО РАЗРЯДА И РАЛЕЕВСКОГО РАСПАДА ДЛЯ ЗАРЯЖЕННЫХ КАПЕЛЬ В ИСТОЧНИКЕ С ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИМ РАСПЫЛЕНИЕМ ЖИДКОСТИ

В применяемых в научном приборостроении источниках прямого ввода жидких веществ в масс-спектрометр в качестве одного из методов получения ионов используется электрогидродинамическое распыление жидкости (ЭГД РЖ) при атмосферном давлении и дальнейшее испарение получившихся заряженных капель. При испарении заряженных частиц в атмосфере на них возможен коронный разряд и так называемый веерный разряд. Эти два явления могут сказываться на масс-спектрометрическом анализе.