

УДК 537.534.2 : 621.384.8

Исследование угловых распределений заряженных частиц при ЭГД-вводе жидкости в вакуум. Александров М. Л., Масалов С. А., Николаев В. И. — В кн.: Научное приборостроение. Теоретические и экспериментальные исследования. Л.: Наука, 1984, с. 3—8.

Рассмотрены угловые распределения заряженных частиц, получаемых при распылении чистых растворителей и солевых растворов в вакууме. Описана экспериментальная установка и приводятся наиболее характерные виды угловых распределений, образующихся при варьировании потенциала распыления, величины расхода и проводимости жидкости. Лит. — 4 назв., ил. — 8.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ НАУЧНОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

М. Л. Александров, С. А. Масалов, В. И. Николаев

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ЭГД-ВВОДЕ ЖИДКОСТИ В ВАКУУМ

Эффект электрогидродинамического распыления возникает при взаимодействии сильного электрического поля (10^5 — 10^6 В/см) со свободной поверхностью жидкости.

Характер эмиссии микрокапель (кластеров) с поверхности жидкости определяется режимом распыления, т. е. совокупностью напряженности электрического поля, величины расхода жидкости и геометрических параметров используемой схемы, а также свойствами жидкости: составом, проводимостью, коэффициентом поверхностного натяжения, вязкостью, диэлектрической проницаемостью.

При использовании эффекта ЭГД-распыления в источниках ионов масс-спектрометров возникает задача независимого исследования влияния каждого из этих многочисленных параметров на характер распыления. Детальное исследование еще более осложняется необходимостью регистрации и измерения множества параметров, характеризующих собственно процесс распыления: размера (массы) эмиттируемых микрокапель (кластеров), их удельного заряда, энергии, скорости, характера распада в электрических полях источника ионов, параметров продуктов распада и т. д. Однако эту сложную многопараметрическую задачу можно существенно упростить, изучая влияние режимов распыления на сравнительно легко измеряемые макрохарактеристики процесса — величины тока заряженных частиц, являющихся конечным продуктом ЭГД-источника, и их угловые распределения. Знание этих характеристик дает возможность рассчитать начальный эмиттанс источника ионов, необходимый при расчете ионно-оптических схем, а также позволяет судить о механизме процесса распыления.

Вопрос измерения угловых распределений при ЭГД-распылении затронут в работе [1]; в ней показано, что заряженные частицы распыляются в телесном угле примерно 60° . Однако визуальными наблюдениями процессов, происходящих вблизи торца капилляра при распылении, установлено, что характер эмиссии микрокапель зависит от режима распыления. Целью настоящей работы является выяснение связи между режимом распыления и угловыми распределениями заряженных частиц.

Измерение угловых распределений заряженных частиц, возникающих при ЭГД-распылении, проводилось на установке, схема которой показана на рис. 1.

Внутри полого, вращающегося вокруг продольной оси цилиндра 2 диаметром 40 мм на изоляторе 3 укреплен держатель 4 с капилляром 5. Капилляр установлен перпендикулярно оси цилиндра, причем торец капилляра точно совмещен с осью вращения цилиндра. Напротив капилляра в боковой поверхности цилиндра расположена поперечная щель шириной 5 мм, за которой установлены сменная неподвижная диафрагма 6 и коллектор заряженных частиц 7, соединенный с электрометрическим усилителем.

Установка смонтирована в вакуумной камере 1, откачиваемой диффузионным насосом со скоростью 50 л/с и азотной ловушкой, обеспечивающими в рабо-

чих режимах давление в измерительной камере 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст. Исследуемый раствор подавался в капилляр микронасосом, регулирующим расход жидкой пробы в пределах от $8.7 \cdot 10^{-3}$ до 1.1 мкл/с.

При подаче на капилляр потенциала относительно заземленного корпуса цилиндра между капилляром и цилиндром формируется электрическое поле, создающее вблизи торца капилляра условия, необходимые для ЭГД-распыления. Часть образующихся заряженных частиц при этом вырезается диафрагмой и регистрируется на коллекторе. При совместном вращении цилиндра с капилляром торец капилляра остается в одной точке на оси вращения, а угол отбора заряженных частиц непрерывно меняется. Таким образом, установка позволяет измерять изменение величины тока заряженных частиц в зависимости от угла между осями капилляра и диафрагмы в одной из секущих плоскостей телесного угла распыления.

Вращение цилиндра осуществлялось шаговым приводом. Угловое разрешение системы составляло 2° . В эксперименте использовался вольфрамовый микрокапилляр внутренним диаметром 50 мкм и толщиной стенок 1.5 мкм.

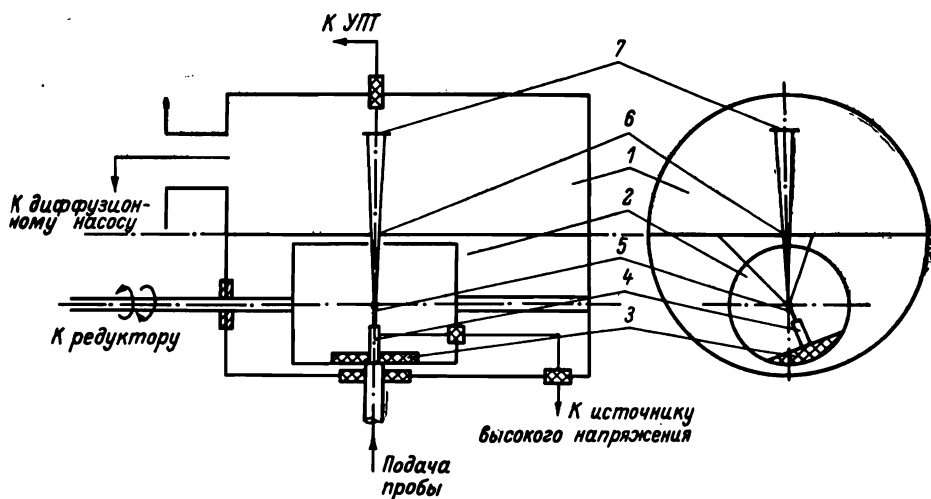


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Для визуального контроля за процессами, происходящими вблизи кромки капилляра, использовался катетометр КМ-6 с линзовой насадкой.

Измерения угловых распределений проводились для таких чистых растворителей, как этанол, изопропиловый спирт, триэтиленгликоль, глицерин и для проводящих растворов солей в этих растворителях.

В результате исследований обнаружено, что параметры распыления и свойства жидкости сильно влияют не только на ширину угловых распределений, но и на их структуру.

Изменения угловых распределений чистых растворителей имеют примерно одинаковый характер при варьировании потенциала распыления и расхода жидкости. При низких потенциалах распыления (1—1.1 кВ) наблюдаются распределения с большими флуктуациями измеряемого тока, иногда достигающими 100%; ширина угловых распределений θ в этих режимах составляет в среднем 10 — 20° (рис. 2, а). При увеличении потенциала распыления угловые распределения и ток становятся стабильнее, а ширина распределений увеличивается до 30° (рис. 2, б).

При повышении потенциала распыления до 2 кВ наблюдается резкое уширение угловых распределений, при этом угловые распределения могут содержать от 2 до 5 хоршо разделенных линий шириной 2° . Общая ширина таких распределений составляет от 40 до 100° . Такой вид распределений сохраняется вплоть до потенциалов распыления ~ 4 кВ, после чего вблизи торца капилляра загорается коронный разряд.

При увеличении расхода жидкости значения потенциалов распыления, соответствующие указанным типам угловых распределений, смещаются в сторону больших потенциалов, а при фиксированном потенциале увеличение расхода приводит к уширению угловых распределений. На рис. 3 представлены диаграммы, на которых заштрихованы области углов распыления для чистых растворителей при варьировании потенциала распыления и расхода жидкости.

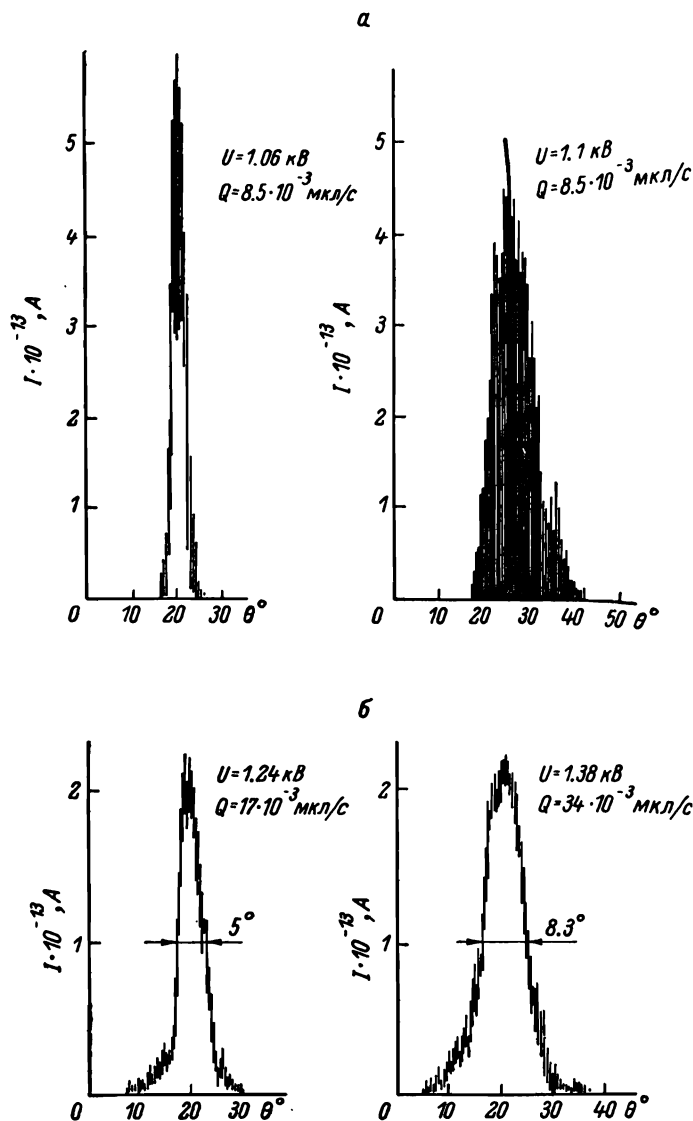


Рис. 2. Типичные угловые распределения для этанола в режиме автопульсации (а) и в режиме непрерывной эмиссии (б).

Угловые распределения растворов солей в органических растворителях отличаются большей стабильностью (флуктуации тока обычно не превышают 1% от измеряемой величины), большей полной шириной распределений и более сложной структурой. Изменение проводимости раствора в пределах $(5-20) \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ приводит к уширению угловых распределений. В случае высокой проводимости ($\sim 100 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) в распределениях можно наблюдать до трех хорошо разделенных пиков шириной от 6 до 20° даже при низких потенциалах распыления (рис. 4). В отличие от случая чистых растворителей при дальнейшем повышении потенциала (\sim до 4 кВ) угол распыления уменьшается (рис. 5).

Многообразие и сложность форм угловых распределений заряженных частиц при ЭГД-распылении делают практически невозможной однозначную систематизацию, например по ширинам распределений (рис. 6 и 7) или величинам измеряемых токов. Совершенно очевидно, что вид углового распределения обуславливается совокупностью факторов, определяющих характер эмиссии микрокапель: потенциала распыления, расхода и проводимости, т. е. режимом распыления.

Визуальные наблюдения за процессами, происходящими вблизи торца капилляра при распылении, позволяют условно выделить три основных фазы в эволюции мениска, связанные с эмиссией микрокапель (рис. 8): автопульсация

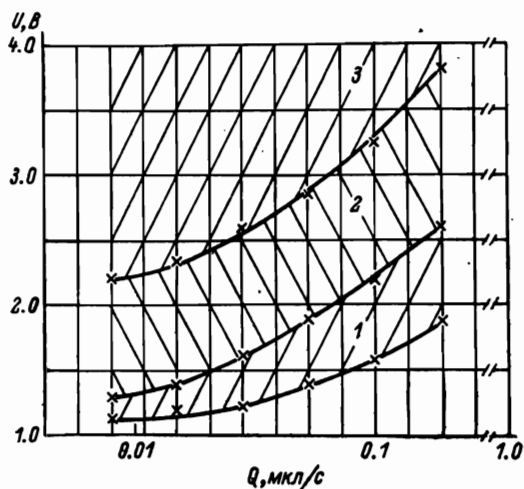


Рис. 3. Область существования устойчивого ЭГД-распыления.

1 — режим автопульсации, $\theta=10-20^\circ$ 2 — режим непрерывной эмиссии, $\theta=20-40^\circ$; 3 — многоструйный режим, $\theta=40-100^\circ$.

мениска с импульсной эмиссией микрокапель, непрерывная эмиссия микрокапель (гармоничное распыление) и многоструйная эмиссия. Эти режимы могут быть получены при любом расходе жидкости выбором потенциала распыления, причем для воспроизведения заданного режима (вида мениска) при большем расходе жидкости требуется больший потенциал распыления.

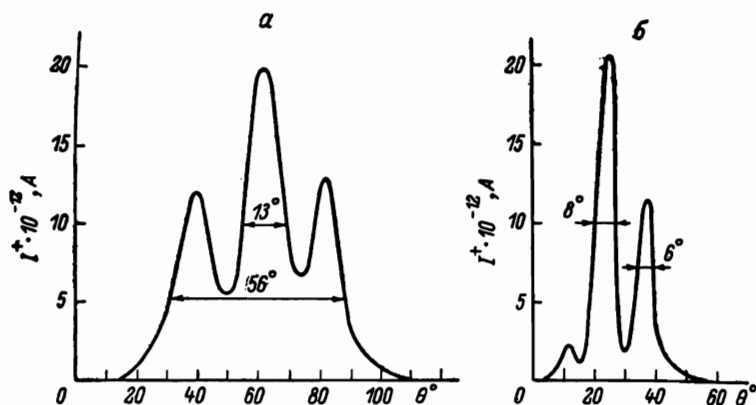


Рис. 4. Типичные угловые распределения для растворов солей.

а — 1% CuCl в EtOH, $Q=17 \cdot 10^{-3}$ мкл/с, $U=1.4$ кВ; б — 1% KI в $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$, $Q=1.7 \cdot 10^{-3}$ мкл/с, $U=1.6$ кВ.

Визуальные наблюдения позволяют установить достаточно четкую связь между режимом распыления и характером угловых распределений. Так, распределения с большими флуктуациями тока соответствуют режиму автопульсаций мениска с импульсной эмиссией микрокапель. В этом режиме за время одной пульсации испускается большое количество микрокапель, причем некоторое количество жидкости может переноситься даже сплошной струей [2], в дальнейшем распадающейся на капли.

Согласно существующим в настоящее время представлениям, распад заряженной капли обусловлен рэлеевской неустойчивостью [3]. При испарении молекул нейтрального растворителя с поверхности капли радиус капли умень-

шается до тех пор, пока не будет достигнуто равенство между коэффициентом поверхностного натяжения и кулоновскими силами отталкивания в капле. При достижении рэлеевского предела капля распадается. Увеличение удельного заряда капель приводит к более быстрому их распаду. В работе [4] показано, что удельный заряд микрокапель при ЭГД-распылении увеличивается с увеличением потенциала распыления. По-видимому, сравнительно небольшая ширина угловых распределений в режиме автопульсаций объясняется малым удельным зарядом микрокапель. Импульсным характером эмиссии в этом режиме можно объяснить большие флуктуации измеряемого тока.

В режиме непрерывной эмиссии эмиттируются монодисперсные микрокапли с более высоким удельным зарядом, что приводит к большей стабильности измеряемых токов и большим ширинам угловых распределений.

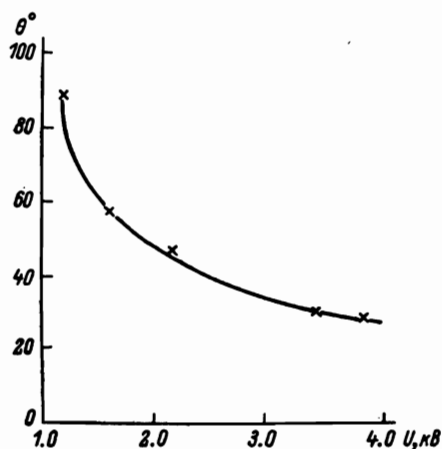


Рис. 5. Зависимость ширины угловых распределений от потенциала распыления сильно проводящих растворов.

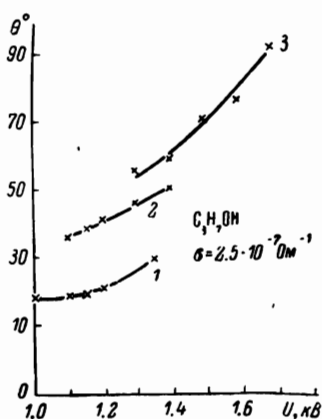


Рис. 6. Зависимость ширины углового распределения от изменения расхода жидкости и потенциала распыления.

1 — $Q=0.035$; 2 — 0.07; 3 — 0.14 мкл/с.

И, наконец, в режиме многоструйной эмиссии мениск жидкости как бы «вытгибается» внутрь капилляра и капельные струи эмиттируются одновременно с разных точек кромки капилляра в широком телесном угле. Число таких струй, наблюдаемых визуально, может достигать 10. Измерение полного телесного угла распыления в этом случае затруднено тем, что лишь небольшое количество этих струй находится в плоскости измерения.

Увеличение проводимости раствора в пределах $(5-20) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ также приводит к увеличению удельного заряда микрокапель и, следовательно, к уширению угловых распределений (рис. 7).

Визуальными наблюдениями установлено, что сложные формы распределений для растворов с проводимостью $\sim 100 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, содержащие до трех пиков, появляются лишь тогда, когда на конце капилляра происходит кристаллизация растворенных солей. Вероятно, в этом случае эмиссия заряженных частиц происходит и с вершины мениска, и с торцов капилляра, покрытых концентрированным раствором соли. Процессами кристаллизации можно объяснить и аномальное поведение ширины распределений и величины измеряемого тока при увеличении потенциала для сильнопроводящих растворов. При повышении потенциала распыления кристаллизация усиливается, что приводит к уменьшению удельного заряда эмиттируемых микрокапель, уменьшению угла распыления и измеряемого тока.

В результате проведенной работы установлено, что различным режимам ЭГД-распыления соответствуют различные структуры угловых распределений.

1. В режиме автопульсаций с импульсной эмиссией микрокапель наблюдаются угловые распределения с большими ($\sim 100\%$) флуктуациями тока. Ширина угловых распределений составляет $10-20^\circ$.

2. Режиму непрерывной эмиссии микрокапель соответствуют угловые распределения с малыми флуктуациями тока шириной 20—40°.

3. Многоструйный режим распыления характеризуется широкими углами распыления (40—100°). Распределения содержат 2 и более отдельных пиков шириной 2°.

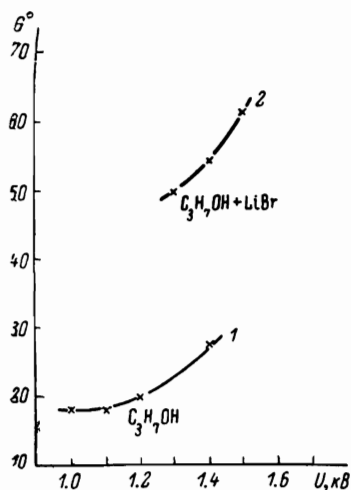


Рис. 7. Изменение углового распределения при изменении проводимости раствора σ , $Q = 0.035$ мкл/с.

$$1 - \sigma = 2.5 \cdot 10^{-7};$$

$$2 - \sigma = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

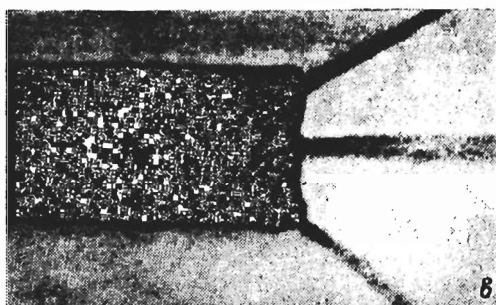
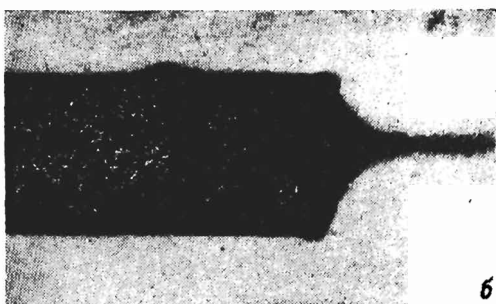


Рис. 8. Характерные режимы распыления.

а — автопульсация (импульсная эмиссия микрокапель); б — непрерывная эмиссия (гармоническое распыление); в — многоструйная эмиссия.

4. При распылении сильнопроводящих ($\sim 100 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$) растворов структура угловых распределений определяется процессами кристаллизации на торце капилляра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Swatik D. S., Hendricks C. D. — AIAA J., 1968, v. 6, p. 1596.
2. Carson R. S., Hendricks C. D. — AIAA J., 1965, v. 3, p. 1072.
3. Rayleigh — Philos. Mag., 1882, v. 14, p. 184.
4. Pfajfer R. J., Hendricks C. D. — AIAA J., 1968, v. 6, p. 496.