

01;03

О формировании и диспергировании пленки электролита на оплавляющемся в результате джоулева тепловыделения ледяном электроде

© А.И. Григорьев, В.В. Морозов, С.О. Ширяева

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
150000 Ярославль, Россия
e-mail: grig@uniyar.ac.ru

(Поступило в Редакцию 4 апреля 2002 г.)

На основе решения задачи Стефана о проплавлении ледяного электрода за счет джоулева тепловыделения при протекании по электроду тока рассчитаны толщина образующейся жидкой пленки ($\approx 3.6 \mu\text{m}$) и распределении температуры в ней и ледяном основании. Радиус кривизны вершины эмиссионных выступов, формирующихся при реализации неустойчивости пленки по отношению к поверхностному заряду ($\approx 40 \text{ nm}$), что обеспечивает интенсивное полевое испарение с вершин выступов кластеризованных и голых ионов при разностях потенциалов $\sim 100 \text{ V}$.

В масс-спектрометрии нелетучих и термических нестабильных органических веществ (биологического происхождения) на начальной стадии формирования ионного пучка используется явление электрогидродинамического диспергирования растворов таких веществ в слабых электролитах [1–4]. Согласно существующим представлениям, при реализации неустойчивости заряженной поверхности жидкости с вершин эмиссионных выступов, формирующихся на финальной стадии развития неустойчивости, идет эмиссия малых сильно заряженных капель и кластеров раствора, содержащих несколько исследуемых молекул. Дальнейшая эволюция эмитированных капель и кластеров сопровождается сбросом избыточного заряда либо путем реализации их неустойчивости по отношению к собственному заряду, либо путем полевого испарения мелких кластеризованных ионов [2,4–6]. Эмиссия заряженных кластеров может идти и прямо с вершин эмиссионных выступов на свободной поверхности раствора при достаточно большой их кривизне [7,8]. Кривизна вершины эмиссионного выступа оказывает влияние и на размеры капель, эмитируемых при неустойчивости, а следовательно, и на условия дальнейшей эволюции капли. Капля в зависимости от ее радиуса и вязкости может распасться либо путем эмиссии большого количества сильно заряженных весьма мелких (с радиусом $R \leq 0.1 \mu\text{m}$) капелек, либо делясь на две части сравнимых размеров [4,9]. В связи со сказанным представляет интерес исследование условий формирования эмиссионных выступов в масс-спектрометрах, работающих при низких температурах, когда водные растворы на торце капилляра, по которому раствор подается в разрядную систему, замерзают. При этом эмиссия капель и кластеров идет с поверхности тонкой пленки раствора, образующегося на поверхности ледяшки вследствие джоулева тепловыделения при протекании тока. Толщина такой пленки естественным образом влияет на размеры (высоту и кривизну вершины)

эмиссионного выступа, образующегося при реализации электрогидродинамической неустойчивости [10,11].

Исследуем феномен формирования пленки расплава на поверхности льда под влиянием тепла, выделяющегося при протекании по расплаву тока, на идеализированной модели.

1. Пусть ледяная (из замороженного водного раствора NaCl) пластина длиной a , шириной b и толщиной h находится в контакте с термостатом, температура которого T_0 . Внешняя вакуумная среда ограничена на большом удалении от пластины стенками с температурой T_0 . В начальный момент времени $t = 0$ к верхней поверхности пластины, на которой имеется тонкая пленка раствора (толщиной $\xi_m \ll h$), подключают источник тока с внутренним сопротивлением r и электродвижущей силой ε , действующий в направлении оси x (рис. 1). При протекании тока через электролит последний нагревается в соответствии с законом Джоуля–Ленца и в единицу объема электролитной пленки в единицу времени выделяется джоулево тепло Q . Протеканием тока

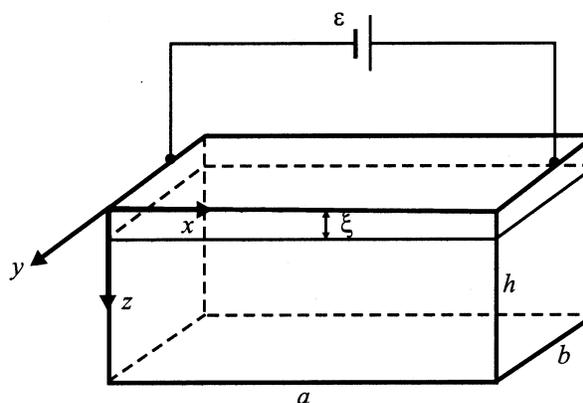


Рис. 1. Схема анализируемой идеализированной модели, оплавляющейся под влиянием джоулева тепловыделения ледяшки.

по ледяному основанию будем пренебрегать, полагая его малым. Выделяющееся в жидкой пленке тепло будет расходоваться на теплообмен излучением между свободной поверхностью пленки раствора и окружающей средой по закону Стефана–Больцмана, на теплоотвод внутрь ледяной пластины за счет теплопроводности и на плавление льда (температура плавления льда — T_*).

Найдем зависимость толщины слоя электролита ξ от времени $\xi = \xi(t)$, а также толщину слоя электролита в стационарном состоянии $\xi_g = \xi(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} \xi(t)$, считая электро- и теплофизические свойства электролита и льда неизменными, а теплоту фазового перехода κ заданной. Определим также пространственное распределение температуры в электролите и во льду в стационарном состоянии.

Все рассмотрение проведем в декартовой системе координат, плоскость xOy которой совпадает со свободной поверхностью пленки, а ось z направлена вниз (рис. 1).

Полагая, что толщина пленки жидкого электролита много меньше всех остальных характерных линейных размеров системы ($\xi \ll a, b, h$), будем считать процесс переноса тепла одномерным в пространстве.

2. Математическую модель рассматриваемого процесса можно записать в виде краевой задачи Стефана

$$\frac{\partial T_e}{\partial t} = \alpha_e \frac{\partial^2 T_e}{\partial z^2} + Q, \quad t > 0, \quad 0 < z < \xi(t);$$

$$\frac{\partial T_a}{\partial t} = \alpha_a \frac{\partial^2 T_a}{\partial z^2}, \quad t > 0, \quad \xi(t) < z < h;$$

$$z = 0: \quad \lambda_e \frac{\partial T_e(0, t)}{\partial z} = \sigma T_e^4(0, t);$$

$$z = \xi: \quad T_a(\xi, t) = T_e(\xi, t) = T_*;$$

$$z = \xi(t): \quad \lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} - \lambda_e \frac{\partial T_e}{\partial z} = \rho_a \kappa \frac{d\xi}{dt};$$

$$z = h: \quad T_a(h, t) = T_0; \quad \xi(0) = \xi_m;$$

$$Q = \frac{\gamma \varepsilon^2}{a^2 c_e \rho_e} \frac{1}{(\gamma \frac{b}{a} + r \xi)^2};$$

Q — интенсивность тепловыделения на единицу объема электролита, выражение для которой легко выводится из общефизических соображений [12]; γ — удельное сопротивление жидкого электролита; $T_a(z, t)$ и $T_e(z, t)$ — искомые температурные поля в ледяном основании и в жидкой пленке электролита; $\alpha_a = \lambda_a / c_a \rho_a$ и $\alpha_e = \lambda_e / c_e \rho_e$ — коэффициенты теплопроводности; ρ_a, ρ_e — объемные плотности; λ_a, λ_e и c_a, c_e — коэффициенты теплопроводности и удельной теплоемкости льда и электролита соответственно; $d\xi/dt$ — скорость изменения толщины слоя электролита; σ — постоянная Стефана–Больцмана.

В безразмерном виде данная краевая задача может быть записана следующим образом:

$$\beta_e \frac{\partial \Theta_e}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta_e}{\partial Z^2} + \frac{A}{(1 + \xi)^2}, \quad \tau > 0, \quad 0 < Z < \xi(\tau); \quad (1)$$

$$\beta_a \frac{\partial \Theta_a}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta_a}{\partial Z^2}, \quad \tau > 0, \quad \xi(\tau) < Z < H; \quad (2)$$

$$z = 0: \quad B \frac{\partial \Theta_e(0, \tau)}{\partial Z} = \Theta_e^4(0, \tau); \quad (3)$$

$$Z = \xi: \quad \Theta_a(\xi, \tau) = \Theta_e(\xi, \tau) = 1; \quad (4)$$

$$Z = \xi(\tau): \quad D_1 \frac{\partial \Theta_a}{\partial Z} - D_2 \frac{\partial \Theta_e}{\partial Z} = \frac{d\xi}{d\tau}; \quad (5)$$

$$Z = H: \quad \Theta_a(H, \tau) = \frac{T_0}{T_*}; \quad (6)$$

$$\xi(0) = \xi_m; \quad (7)$$

$$\tau = t/t_c; \quad \Theta_e = T_e/T_c, \quad \Theta_a = T_a/T_c;$$

$$Z = z/\xi_c, \quad \xi = \xi/\xi_c, \quad \xi_m = \xi_m/\xi_c, \quad H = h/\xi_c,$$

где $T_c = T_*$, $\xi_c = \gamma b / ar$ и t_c — характерные для процесса теплообмена температура, длина и время выхода на стационарный режим;

$$A = \frac{\varepsilon^2 \gamma}{T_* a^2 \lambda_e r^2}; \quad B = \frac{\lambda a r}{T_* \sigma \gamma b}; \quad D_1 = \lambda_a \frac{T_* a^2 r^2 t_c}{\rho_a \kappa \gamma^2 b^2};$$

$$D_2 = \lambda_e \frac{T_* a^2 r^2 t_c}{\rho_a \kappa \gamma^2 b^2}; \quad \beta_a = \frac{1}{\alpha_a} \frac{\gamma^2 b^2}{a^2 r^2 t_c}; \quad \beta_e = \frac{1}{\alpha_e} \frac{\gamma^2 b^2}{a^2 r^2 t_c}.$$

3. Решать краевую задачу (1)–(7) будем методом разложения по малым безразмерным параметрам β_a и β_e , которые равны произведению отношения скорости выравнивания температуры при стремлении к стационарному состоянию к соответствующему коэффициенту теплопроводности электролитной пленки и льда и квадрату электрического сопротивления электролитной пленки. Для системы электролит–лед β_a и β_e имеют один порядок малости ($\sim 10^{-2}$). Искомые поля температур будем искать в виде разложений

$$\Theta_e(Z, \tau, \beta_e) = \Theta_{e0}(Z) + \beta_e \Theta_{e1}(Z, \tau) + O(\beta_e^2); \quad (8)$$

$$\Theta_a(Z, \tau, \beta_a) = \Theta_{a0}(Z) + \beta_a \Theta_{a1}(Z, \tau) + O(\beta_a^2), \quad (9)$$

где $\theta_{e0}(Z)$ и $\Theta_{a0}(Z)$ — поля температур электролита и льда в стационарном состоянии, т. е. когда температура в каждой точке системы и пространственное положение границы фазового перехода не меняются со временем.

Принимая во внимание, что температура раствора должна мало отличаться от температуры плавления льда, линеаризуем граничное условие (3)

$$\Theta_e = \Theta_* + \Delta\Theta, \quad \Delta\Theta = \Theta_e - \Theta_*;$$

$$(\Theta_* + \Delta\Theta)^4 \approx \Theta_*^4 + 4\Theta_*^3 \Delta\Theta = 4\Theta_*^3 \Theta_e - 3\Theta_*^4.$$

Так как $\Theta_* = T_*/T_c \equiv 1$, то $\Theta_e^A(0, \tau) \approx 4\Theta_e(0, \tau) - 3$. Следовательно,

$$Z = 0 : B \frac{\partial \Theta_e(0, \tau)}{\partial Z} = 4\Theta_e(0, \tau) - 3. \quad (3a)$$

Выражение для толщины слоя электролита представим в виде

$$\begin{aligned} \xi(\tau, \beta_a) &= \xi_0(\tau) + \beta_a \xi_1(\tau) \\ &= \xi_0(\tau) + \frac{\alpha_e}{\alpha_a} \beta_e \xi_1(\tau) + O(\beta_e^2) \end{aligned} \quad (10)$$

Теперь, подставляя решения (8), (9) в (1), (2), (3a), (4)–(6), а (10) — в (5), (7) и приравнявая в полученных выражениях коэффициенты при одинаковых степенях β_e и β_a , получим в нулевом порядке малости по β_e и β_a краевую задачу для определения искомым температурных полей в зависимости толщины слоя электролита от времени

$$\frac{\partial^2 \Theta_{e0}}{\partial Z^2} = -\frac{A}{(1 + \xi_0)^2}, \quad 0 < Z < \xi_0; \quad (11)$$

$$\frac{\partial^2 \Theta_{a0}}{\partial Z^2} = 0, \quad \xi_0 < Z < H; \quad (12)$$

$$Z = 0 : B \frac{\partial \Theta_{e0}(0, \tau)}{\partial Z} = \Theta_{e0}(0, \tau) - 3; \quad (13)$$

$$Z = \xi_0 : \Theta_{e0}(\xi_0, \tau) = \Theta_{a0}(\xi_0, \tau) = 1; \quad (14)$$

$$Z = \xi_0 : D_1 \frac{\partial \Theta_{a0}}{\partial Z} - D_2 \frac{\partial \Theta_{e0}}{\partial Z} = \frac{d\xi_0}{d\tau}; \quad (15)$$

$$Z = H : \Theta_{a0}(H, \tau) = \frac{T_0}{T_*}; \quad (16)$$

$$\xi_0(0) = \xi_m. \quad (17)$$

Для нахождения поправок первого порядка малости к температурным полям будем иметь краевую задачу

$$\frac{\partial^2 \Theta_{e1}}{\partial Z^2} = \frac{\partial \Theta_{e0}}{\partial \tau} + \frac{\alpha_e}{\alpha_a} \frac{2A\xi_1}{(1 + \xi_0)^3}, \quad 0 < Z < \xi; \quad (18)$$

$$\frac{\partial^2 \Theta_{a1}}{\partial Z^2} = \frac{\partial \Theta_{a0}}{\partial \tau}, \quad \xi < Z < H; \quad (19)$$

$$Z = 0 : B \frac{\partial \Theta_{e1}(0, \tau)}{\partial Z} = 4\Theta_{e1}(0, \tau); \quad (20)$$

$$Z = \xi : \Theta_{e1}(\xi_0, \tau) = \Theta_{a1}(\xi_0, \tau) = 0; \quad (21)$$

$$Z = \xi : D_1 \frac{\partial \Theta_{a1}}{\partial Z} - D_2 \frac{\alpha_a}{\alpha_e} \frac{\partial \Theta_{e1}}{\partial Z} = \frac{d\xi_1}{d\tau}; \quad (22)$$

$$Z = H : \Theta_{a1}(H, \tau) = 0; \quad (23)$$

$$\xi_1(0) = 0, \quad (24)$$

где толщина слоя электролита ξ определяется (10).

4. Решим задачу нулевого приближения. Из (11) с учетом граничных условий (13) и (14) можно получить

функцию, описывающую распределение температуры в жидкой пленке,

$$\begin{aligned} \Theta_{e0} &= -\frac{AZ^2}{2(1 + \xi_0)^2} + \frac{3(\xi_0 - Z)}{4\xi_0 + B} \\ &+ \frac{4Z + B}{4\xi_0 + B} \left(1 + \frac{A\xi_0^2}{2(1 + \xi_0)^2} \right). \end{aligned} \quad (25)$$

Аналогично из (12) с учетом граничных условий (14) и (16) находим распределение температуры в ледяной пластине

$$\Theta_{a0} = 1 + \frac{T_0 - T_*}{T_*} \frac{Z - \xi_0}{H - \xi_0}. \quad (26)$$

Для того чтобы однозначно определить температурные поля в пленке жидкого электролита и слое льда, необходимо найти толщину слоя электролита в нулевом приближении как функцию времени — $\xi_0(\tau)$. Чтобы найти определяющее дифференциальное уравнение, подставим выражения (25) и (26) в граничное условие (15)

$$\begin{aligned} D_1 \frac{T_0 - T_*}{T_*} \frac{1}{H - \xi_0} + D_2 \left[\frac{A\xi_0}{(1 + \xi_0)^2} + \frac{3}{4\xi_0 + B} \right. \\ \left. - \frac{4}{4\xi_0 + B} \left(1 + \frac{A\xi_0^2}{2(1 + \xi_0)^2} \right) \right] = \frac{d\xi_0}{d\tau}. \end{aligned}$$

В силу того что при реальных значениях физических величин, определяющих параметр B , выполняется соотношение $B \gg 1$ ($B \approx 8.6 \cdot 10^5$, $A \approx 0.15$, $\xi_0 \sim 1$), в используемом приближении это уравнение можно упростить, отбросив слагаемые $\sim B^{-1}$,

$$\frac{d\xi_0}{d\tau} \approx D_1 \frac{T_0 - T_*}{T_*} \frac{1}{H - \xi_0} + AD_2 \frac{\xi_0}{(1 + \xi_0)^2}.$$

Проинтегрировав данное выражение с учетом граничного условия (17), получим

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{L} \left[\frac{\xi_m^2 - \xi_0^2}{2} + W_1(\xi_m - \xi_0) \right. \\ &\left. + N_1 \ln \left| \frac{\xi_m - \eta_1}{\xi_0 - \eta_1} \right| + N_2 \ln \left| \frac{\xi_m - \eta_2}{\xi_0 - \eta_2} \right| \right]; \end{aligned}$$

$$N_1 = \frac{W_3 + W_2\eta_1}{\eta_1 - \eta_2}; \quad N_2 = \frac{W_3 + W_2\eta_2}{\eta_1 - \eta_2};$$

$$W_1 = 2 - H - V_1; \quad W_2 = 1 - 2H - V_2 - V_1W_1;$$

$$W_3 = -H - V_2W_1; \quad V_1 = \frac{2K - AD_2H}{L};$$

$$V_2 = \frac{K}{L}; \quad L = K - AD_2; \quad K = D_1 \frac{T_0 - T_*}{T_*},$$

где η_1 и η_2 — корни уравнения

$$\xi_0^2 + V_1\xi_0 + V_2 = 0.$$

График зависимости толщины слоя электролита от времени, построенный по (27), представлен на рис. 2.

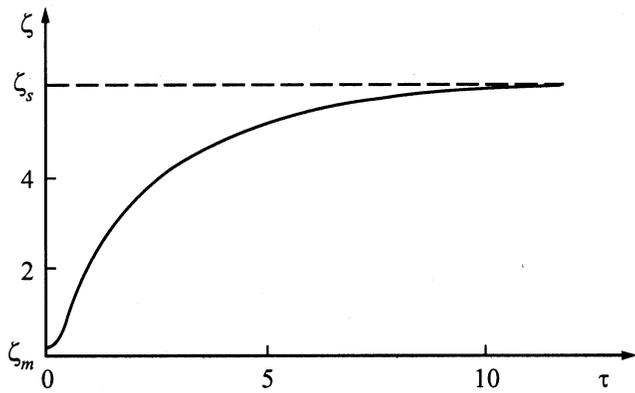


Рис. 2. Зависимость безразмерной толщины ξ пленки расплава от безразмерного времени τ .

Зависимость $\xi_0 = \xi_0(\tau)$, определяемая (27), неприводима к явному виду, поэтому функции, описывающие температурные поля электролита и льда, являются чрезвычайно громоздкими и их целесообразно записать в параметрическом виде (через параметры φ и ψ)

$$\Theta_{a0} = 1 + \frac{T_0 - T_*}{T_*} \frac{Z - \varphi}{H - \varphi};$$

$$\tau = -\frac{1}{L} \left[\frac{\varphi^2}{2} + W_1 \varphi + N_1 \ln |\varphi - \eta_1| + N_2 \ln |\varphi - \eta_2| \right] + \text{const};$$

$$\Theta_{e0} = -\frac{AZ^2}{2(1 + \psi)^2} + \frac{3(\psi - Z)}{4\psi + B} + \frac{4Z + B}{4\psi + B} \left(1 + \frac{A\psi^2}{2(1 + \psi)^2} \right);$$

$$\tau = -\frac{1}{L} \left[\frac{\psi^2}{2} + W_1 \psi + N_1 \ln |\psi - \eta_1| + N_2 \ln |\psi - \eta_2| \right] + \text{const};$$

$$\frac{1}{L} \left[\frac{\xi_m^2}{2} + W_1 \xi_m + N_1 \ln |\xi_m - \eta_1| + N_2 \ln |\xi_m - \eta_2| \right] = \text{const}.$$

Выражение для распределения температуры в электролитной пленке можно также упростить, поскольку $B \gg |\psi|$ (так как $|\varphi|$ и $|\psi| \sim 1$), то

$$\Theta_{e0} \approx 1 + \frac{A(\psi^2 - Z^2)}{2(1 + \psi)^2}.$$

Зависимости температуры ледяной пластины от времени, рассчитанные в нулевом приближении для разных расстояний от свободной поверхности, представлены на рис. 3 кривыми 1 и 3. Аналогичные зависимости для пленки электролита приведены на рис. 4 кривыми 1 и 2.

5. Произведем расчет поправок первого приближения. Подставим (25) в уравнение (18) и проинтегрируем его с учетом граничных условий (20), (21). Тогда, учитывая, что $B \gg \xi_0$, для поля температуры в электролитной пленке получим

$$\Theta_{e1} = \frac{A\dot{\xi}_0}{12(1 + \xi_0)^3} [Z^2 (6\xi_0 + Z^2) - Z_0^2 (6\xi_0 + \xi_0^2)] + \frac{\alpha_e A \xi_1 (Z^2 - \xi_0^2)}{\alpha_a 12(1 + \xi_0)^3}; \quad (28)$$

$$\dot{\xi}_0 \equiv \frac{d\xi_0}{d\tau} = -L \left[\xi_0 + W_1 + \frac{N_1}{\xi_0 - \eta_1} + \frac{N_2}{\xi_0 - \eta_2} \right]^{-1}. \quad (29)$$

Аналогично, подставляя (26) в (19) и интегрируя получившееся уравнение с учетом условий (21) и (23), для поля температуры в ледяной пластине найдем

$$\theta_{a1} = \frac{T_0 - T_*}{T_*} \xi_0 \left\{ \frac{Z^3 - 3HZ^2 + 2H^2}{6(\xi_0 - H)^2} + (H - Z) \frac{\xi_0^3 - 3H\xi_0^2 + 2H^3}{6(\xi_0 - H)^3} \right\}. \quad (30)$$

Поставляя теперь функции (28) и (30) в условие сопряжения фаз (22), получим дифференциальное уравнение для нахождения зависимости от времени толщины

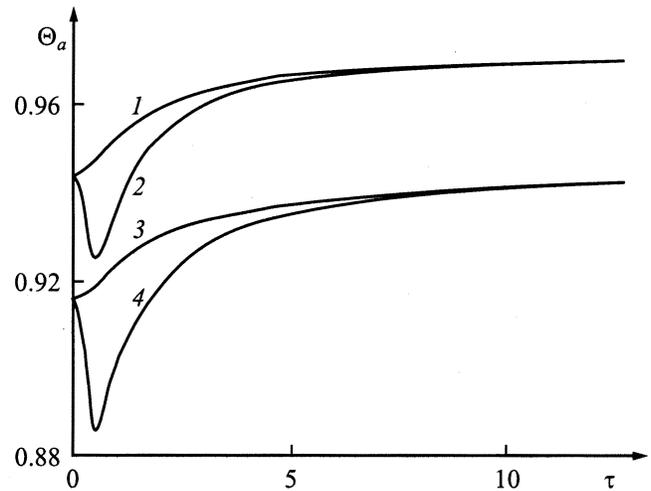


Рис. 3. Зависимости безразмерной температуры Θ_a в ледяной пластине от безразмерного времени τ в нулевом (1 и 3) и первом (2 и 4) приближениях, рассчитанные на различных расстояниях от свободной поверхности. 1, 2 — $Z = 2\xi_0$; 3, 4 — $Z = 3\xi_0$.

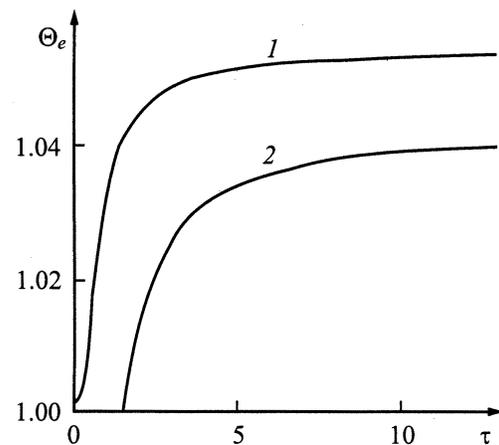


Рис. 4. Зависимости безразмерной температуры Θ_e в пленке расплава от безразмерного времени τ , рассчитанные на различных расстояниях от свободной поверхности. 1 — $Z = 0$, 2 — $Z = 0.5\xi_0$.

пленки электролита в первом приближении

$$\frac{1}{3} D_1 \frac{T_0 - T_*}{T_*} \dot{\xi}_0 - \frac{AD_2}{6} \frac{\xi_0}{(1 + \xi_0)^3} \times \left\{ 2 \frac{\alpha_e}{\alpha_a} \dot{\xi}_0 \cdot \xi_0 (3 + \xi_0) + \xi_1 \right\} = \frac{d\xi_1}{d\tau}$$

или

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{d\tau} + u(\tau)\xi_1 &= v(\tau); \\ u(\tau) &= \frac{AD_2 \dot{\xi}_0(\tau)}{6[1 + \xi_0(\tau)]^3}; \\ v(\tau) &= \frac{\dot{\xi}_0}{3} \left\{ K - \frac{\alpha_a}{\alpha_e} \frac{AD_2 \dot{\xi}_0^2(\tau)[3 + \xi_0(\tau)]}{[1 + \xi_0(\tau)]^3} \right\}; \end{aligned}$$

$\xi_0(\tau)$ и $\dot{\xi}_0$ определяются (27) и (29) соответственно.

Общее решение данного линейного неоднородного дифференциального уравнения первого порядка с учетом начального условия (24) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \xi_1(\tau) &= \exp\left(-\int_0^\tau u(\mu) d\mu\right) \\ &\times \left\{ \int_0^\tau v(\nu) \exp\left(\int_0^\nu u(\mu) d\mu\right) d\nu \right\}. \end{aligned} \quad (31)$$

Так как функция $\xi_0(\tau)$ непредставима в явном виде, то функцию $\xi_1(\tau)$ невозможно найти аналитически, однако ее можно найти, численно интегрируя (31).

Можно также сделать приближенную оценку функции $\xi_1(\tau)$. Полагая $\xi_0 = \xi_9$, где $\xi_9 = \xi_0(\infty)$, получим

$$u(\tau) = u_9 = \frac{AD_2 \dot{\xi}_9}{6(1 + \xi_9)^3}; \quad v(\tau) = 0,$$

откуда

$$\xi_1(\tau) = \exp(-u_9 \tau). \quad (32)$$

Графики, описывающие в первом приближении пространственное распределение температуры в ледяной пластине, представлены на рис. 3 кривыми 2 и 4. Небольшое падение температуры в начале процесса выделения джоулева тепла связано с тем, что граница раздела фаз, на которой происходит плавление твердого электролита, является стоком тепла, включение которого на некотором интервале времени приводит к понижению температуры в ледяном основании за счет увеличения теплового потока к границе фазового перехода в соответствии с граничным условием (22). Поправки первого приближения к распределению температуры в пленке жидкого электролита и к изменению со временем толщины электролитной пленки несущественны и на рисунках незаметны.

Для численных оценок примем $a = b = h = 10^{-4}$ м, $T_* = 273$ К, $T_0 = 60$ К, $\gamma = 0.06$ Ом·м, $\kappa = 3.35 \cdot 10^5$ Дж/кг,

$\rho_a = 920$ кг/м³, $r = 10^5$ Ом, $\alpha_a = 1.14 \cdot 10^{-6}$ м²/с, $\alpha_e = 1.37 \cdot 10^{-7}$ м²/с, $\lambda_a = 2.2$ Вт/(м·К), $\lambda_e = 0.6$ Вт/(м·К), $\varepsilon = 200$ В, $\xi_m = 10^{-7}$ м. При принятых значениях физических величин мы получаем два значения безразмерной толщины пленки $\eta_1 \approx 0.16$, $\eta_2 \approx 6.06$. Первое значение не имеет физического смысла, так как $\xi_0 \rightarrow \eta_1$ при $\tau \rightarrow -\infty$; $\eta_2 = \xi_2$. В итоге толщина пленки электролита стремится к стационарному значению, равному ≈ 3.6 мкм, за характерное время $t_c \approx 100$ мкс.

6. При реализации неустойчивости тонкой пленки проводящей жидкости по отношению к поверхностному заряду (во внешнем электростатическом поле) образование эмиссионных выступов идет за счет суперпозиции неустойчивых коротковолновых мод [10,13]. В экспериментах [10,14] при исследовании электрического разряда в неоднородном электростатическом поле с поверхности тающей льдинки было зафиксировано образование эмиссионного выступа в виде солитона. Солитон формировался в области слабого поля, затем двигался в направлении усиления поля. По достижении точки максимума поля солитон останавливался и с его вершины зажигался разряд в форме диффузного свечения. Причем высота солитона как минимум на порядок превосходила толщину пленки.

В анализируемой ситуации вакуумного масс-спектрометра также приходится иметь дело с разрядом с поверхности оплавающейся льдинки (при приложении разности потенциалов $\Delta\psi$ перпендикулярно поверхности пленки жидкости, т.е. вдоль оси OZ, в терминах рис. 1), и естественно ожидать, что эмиссионный выступ на ее поверхности также будет иметь форму солитона. Для целей проводимого качественного анализа необходимо оценить радиус кривизны вершины солитона, определяющий напряженность поля в окрестности места зажигания заряда. Согласно [15], аналитическое выражение формы солитона высотой H в слое жидкости толщины h имеет вид

$$y = H \operatorname{sech}^2 \left\{ \sqrt{\frac{3H}{2h}} \frac{\delta}{h} \right\},$$

$\delta = \xi(x, t) = x - vt$; v — константа, имеющая размерность скорости.

Радиус кривизны вершины солитона r определится выражением

$$r = \left[\sqrt{1 + \left(\frac{dy}{d\delta} \right)^2} / \frac{d^2y}{d\delta^2} \right]_{\delta=0} \equiv \left(\frac{d^2y}{d\delta^2} \right)_{\delta=0}^{-1} \equiv \frac{h^3}{3H^2}.$$

Полагая $(h/H) \sim 0.1$, несложно получить, что $r \sim 10^{-2} \cdot h$. Применительно к условиям масс-спектрометра при $h \approx 4$ мкм находим $r \sim 40$ нм. Это означает, что уже при $\Delta\psi = 100$ В напряженность поля у вершины эмиссионного выступа будет достигать величин ~ 2.5 В/нм и, следовательно, может иметь место полевое испарение голых и кластеризованных

ионов [2,5,6]. Но рассмотрим некоторые закономерности полевого испарения ионов из растворов электролитов.

7. Физический механизм полевого испарения ионов и заряженных кластеров из растворов электролитов в соответствии с предложением [16] принимается идентичным механизму полевого испарения ионов с поверхности металла, разработанному теоретически для автоионной микроскопии [17] и жидкометаллических источников ионов [18] и связанному с термической активацией процесса. Так, K — константа скорости испарения ионов металла электролитическим полем за счет тепловой активации выше барьера Шоттки (появление которого связано с наличием у поверхности металла электрического поля напряженностью E) описывается простым законом Аррениуса [17]

$$K = \omega \exp \left[-\frac{Q - (z_q^0 |q|^9 E)^{1/2}}{kT} \right], \quad Q \equiv \Lambda + J - \varphi; \quad (33)$$

k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; ω — частота колебаний атома; q — заряда иона; z_q — зарядовое число.

В показателе экспоненты Q — энергия активации испарения иона, которая в автоионной микроскопии [17] считается в виртуальном термоионном цикле следующим образом: с поверхности металла испаряется нейтральный атом с поглощением энергии сублимации Λ ; атом ионизируется, что требует дополнительной затраты энергии J ; освободившийся электрон возвращается в металл, что сопровождается выделением энергии φ , равной энергии выхода электрона из металла. Второе слагаемое в числителе описывает снижение энергии активации за счет эффекта Шоттки.

Для описания полевого испарения ионов или ионных кластеров из раствора электролита также используется выражение вида (33) [7,16], но вместо ω в рамках теории абсолютных скоростей реакций берется kT/h , где h — постоянная Планка, а 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 [16,19], 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 $\Delta H_* = 2.32 - 2.73$ 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 [19,20]. Это означает, что для согласования теории и эксперимента требуются на порядок большие напряженности электрического поля у поверхности раствора: такие же, как и для полевого

испарения ионов металлов ($E \geq 10$ V/nm) [19,21]. 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 (теория которых и разрабатывалась в [7,16,19]) по капилляру диаметром ~ 100 μ m мало вероятно. Кроме того, в [7,16,19,21] 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 [20]. В этой связи рассмотрим возможность полевого испарения, например положительного иона Na^+ из растворов в воде солей NaI и NaCl , рассчитывая энергию активации полевого испарения иона Na^+ с поверхности раствора по виртуальному термоионному циклу на основе молекул NaI и NaCl , так же как это делается при полевым испарении ионов с поверхности металла [16]. Только в отличие от [16] будем рассматривать не процесс вырывания полем иона с поверхности сплошного металла, но процесс разрушения полем нейтральной молекулы соли NaI или NaCl , находящейся на поверхности раствора электролита в области действия сильного электрического поля, на ион Na^+ и ион I^- или Cl^- с переводом иона Na^+ в газовую фазу. Если Λ — энергия сублимации молекулы, D — энергия диссоциации молекулы на два нейтральных атома: Na и I или Cl , J — энергия ионизации атома Na , L — энергия сродства электрона к атому I или Cl , φ — энергия выхода электрона из воды, то энергия активации полевого испарения иона Na^+ из раствора электролита имеет вид

$$Q = \Lambda + D + J - \varphi - L. \quad (34)$$

Иными словами, молекула соли сублимирует из раствора, диссоциирует на два нейтральных атома, атом 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 термодимический цикл является виртуальным и в реальности речь идет о разрушении полем молекулы соли на ион Na^+ и отрицательный ион I^- или Cl^- прямо на поверхности раствора. Согласно [22], для молекулы NaI $\Lambda = 2.08$ eV, $D = 3.76$ eV, а для молекулы NaCl $\Lambda = 2.39$ eV, $D = 4.22$ eV. Кроме того, в соответствии с данными [22,23] потенциал ионизации атома Na $J = 5.14$ eV, энергия сродства электрону для атомов I и Cl равна $L = 3.06$ и 3.61 eV соответственно. Работа выхода электрона из воды приведена в [24]: $\varphi = 6.13$ eV. Подставляя

указанные значения величин в (34), найдем энергии активации полевого испарения иона 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 (34) энергия Q меньше энергии испарения голого иона Na^+ , рассчитанной по его энергии гидратации (сольватации) согласно представлениям [2,16] и равной 4.18 eV [7]. Видно также, что рассчитанные значения Q близки к энергиям активации полевого испарения из раствора кластированных ионов $2.32 \div 2.73 \text{ eV}$ [16,19].

Подводя итог вышесказанному, отметим, что константа скорости полевого испарения иона из раствора электролита должна считаться по формуле

$$K = (kT/h) \exp \left[-\frac{Q - (z_q^9 |q|^9 E)^{1/2}}{kT} \right],$$

$$Q = \Lambda + D + J - \varphi - L. \quad (35)$$

Чтобы по константе скорости реакции, определяемой (35), получить скорость V полевого испарения ионов с поверхности раствора, необходимо константу скорости реакции K домножить на N — число недиссоциированных молекул соли, находящихся на поверхности раствора в условиях действия сильного электрического поля $V = K \cdot N$. При этом размерность V будет s^{-1} (количество ионов, испарившихся в секунду).

8. Проведем численную оценку интенсивности полевого испарения ионов Na^+ из раствора NaCl в воде с концентрацией 10^{-3} M (как это было принято в экспериментах [19]) и со степенью диссоциации молекул 0.9 , принимая, согласно разделу 6, что полевое испарение идет с вершины уединенного солитонного образования с радиусом полусферической вершины $r = 40 \text{ nm}$ при напряженности электрического поля у поверхности раствора $E = 2.5 \text{ V/nm}$. Несложно найти, что N — количество недиссоциированных молекул NaCl на полусферической поверхности выступа в области действия сильного поля будет измеряться единицами. Примем также, согласно разделу 5, что температура поверхности раствора электролита $T = 290 \text{ K}$ и согласно разделу 7, энергия активации полевого испарения иона Na^+ равна $Q_{\text{NaCl}} = 2.01 \text{ eV}$. Тогда, согласно (35), $K \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, а скорость полевого испарения ионов Na^+ будет равна $V \approx 4 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, что соответствует току через эмиссионный выступ $\sim 0.01 \mu\text{A}$. Ясно, что проведенная оценка груба и определяет лишь верхнюю границу возможных токов, поскольку при $N \sim 1$ ограничение на скорость полевого испарения ионов будет накладывать скорость выхода за счет диффузии молекул NaCl из объема раствора на поверхность эмитирующего выступа в область высокой напряженности электрического поля ($E \geq 1 \text{ V/nm}$).

Очевидно, что, согласно сказанному в разделе 7, одновременно с полевым испарением голых ионов будет иметь место полевое испарение кластированных ионов с энергиями активации $2.32\text{--}2.73 \text{ eV}$ [16,19].

9. Дальнейшая судьба испаренных полем ионов связана с их взаимодействием с облаком нейтральных молекул растворителя, испаряющихся с поверхности пленки электролита. Для качественного анализа ограничимся нахождением стационарного распределения концентрации молекул водяного пара в окрестности сферической капли радиуса R_0 (R_0 порядка характерного линейного горизонтального размера слоя электролита (см. раздел 1)), которое определится решением начальной задачи

$$\text{div} [D(c) \text{grad} c] = 0; \quad (36)$$

$$r = r_0: \quad -D(c) \text{grad} c = J \equiv 0.25\chi V(c_0 - c_\infty);$$

$$c = c_0. \quad (37)$$

Здесь χ — коэффициент испарения, $D(c)$ — коэффициент диффузии молекул пара, V — тепловая скорость молекул, c_0 — концентрация молекул пара у поверхности капли, c_∞ — концентрация молекул пара вдали от капли. Выражение для потока пара от поверхности капли в (37) определено законом Герца-Кнудсена [2]. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации примем в виде $D(c) = V/3cS$, где S — сечение столкновения молекул друг с другом.

Решение задачи (36), (37) имеет вид

$$c(r) = c_0 \exp[-0.75c_0 S \chi R_0(1 - R_0/r)], \quad (38)$$

r — радиальная константа.

Ион Na^+ , появившийся вследствие полевого испарения, будет двигаться в сильном электрическом поле в окрестности эмитирующего выступа сквозь облачко молекул водяного пара. Чтобы оценить количество столкновений n иона с нейтральными молекулами нужно проинтегрировать вдоль пути движения иона (например, вдоль оси OX) произведение сечения его столкновения с нейтральными молекулами S_* на концентрацию молекул, определенную (38),

$$n = \int_{R_0}^{\infty} S_* c(r) dx. \quad (39)$$

Примем, что $\chi = 0.4$; c_0 равна концентрации насыщенного пара при температуре поверхности электролита ($c_0 \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), а сечение столкновения молекул друг с другом и с ионом определяются лишь их геометрическими размерами. Тогда несложно убедиться, что концентрация $c(r)$ весьма быстро убывает с удалением от поверхности слоя жидкого электролита $c(r) \sim \exp[-22(1 - R_0/r)]$. Асимптотическое значение для интеграла (39) определяется его величиной в малой окрестности нижнего предела (точки, в которой показатель экспоненты достигает максимального значения) и легко вычисляется одним из стандартных для такой ситуации методов (см., например, [25, гл. 3]). Расчет показывает, что $n \approx 3$.

Ясно, что прохождение высокоэнергетичных ионов как голых, так и кластированных через облако нейтрального пара будет сопровождаться интенсивными процессами возбуждения молекул, их ионизации, а также разрушением кластерных образований. В итоге в окрестности эмиссионного выступа сформируется облако слабоионизованной плазмы, которое будет оказывать влияние на движение и временную эволюцию испаренных ионов, как например это имеет место в жидкометаллических источниках ионов, функционирующих по сходному принципу [18]. Но этот феномен должен являться предметом отдельного исследования.

Следует отметить, что кроме процессов полевого испарения голых и кластированных ионов с вершины эмиссионного выступа может иметь место и отрыв капель с характерным размером порядка радиуса кривизны эмиссионного выступа, несущих заряд, чуть больший критического в смысле устойчивости по Рэлею [9,26]. Дальнейшая судьба таких капель определится их вязкостью, которая для обсуждающихся малых размеров будет играть весьма важную роль и обеспечит канал сброса избыточного заряда на полевым же испарении ионов [27].

Заключение

Качественный анализ модели функционирования эмиттера ионов в масс-спектрометре с электрогидродинамическим способом ввода анализируемого вещества при низких температурах системы позволил выделить основные физические особенности феномена эмиссии кластированных и голых ионов из растворов электролитов. Основным физическим механизмом создания ионно-кластерного пучка в масс-спектрометре является полево испарение кластированных и голых ионов с последующим их взаимодействием с молекулами пара растворителя, образующими облачко в окрестности вершины эмиттера за счет теплового испарения нейтральных молекул с поверхности жидкой пленки электролита.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (№ 00-15-9925).

Список литературы

- [1] *Simona D.S.* // Int. J. Mass. Spectr. Ion. Proc. 1974. Vol. 15. N 3. P. 291–302.
- [2] *Золотой Н.Б., Карнов Г.В., Скурат В.Е.* // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 2. С. 315–323.
- [3] *Fenn J.B., Mann M., Chin Kai Meng et al.* // Science. 1989. Vol. 246. N 4926. P. 64–71.
- [4] *Ширяева С.О., Григорьев А.И.* // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 8. С. 162–170.
- [5] *Григорьев А.И.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 4. С. 52–56.
- [6] *Григорьев А.И.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 7. С. 89–94.
- [7] *Золотой Н.Б.* // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 159–163.
- [8] *Золотой Н.Б., Карнов Г.В.* // ДАН. 1996. Т. 348. № 3. С. 336–338.
- [9] *Григорьев Н.Б., Ширяева С.О.* // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 3. С. 3–22.
- [10] *Grigor'ev A.I., Grigor'eva I.D., Shiryayeva S.O.* // J. Sci. Exploration. 1991. Vol. 5. N 2. P. 163–190.
- [11] *Grigor'ev A.I., Munichev M.I., Shiryayeva S.O.* // J. Colloid and Interface Science. 1994. N 166. P. 267–274.
- [12] *Григорьев А.И., Морозов В.В.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 4. С. 12–18.
- [13] *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Ширяева С.О.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 10. С. 27–31.
- [14] *Григорьев А.И.* // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. Вып. 16. С. 1004–1009.
- [15] *Пелиновский Е.Н.* // Нелинейные волны. Распространение и взаимодействие. М.: Наука, 1981. С. 187–202.
- [16] *Iribarne J.V., Thomson B.A.* // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64. N 6. P. 2287–2294.
- [17] *Мюллер Э., Цонь Т.* Автоионная микроскопия. М.: Металлургиздат, 1972. 360 с.
- [18] *Gomer R.* // Appl. Phys. 1979. Vol. 19. P. 365–375.
- [19] *Thomson B.A., Iribarne J.V.* // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71. N 11. P. 4451–4463.
- [20] *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
- [21] *Золотой Н.Б., Карнов Г.В.* // ДАН. 1996. Т. 348. № 3. С. 336–338.
- [22] *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А.* и др. // Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. М.: Наука, 1982. Т. 4. Кн. 1. 496 с.
- [23] *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А.* и др. // Там же. М.: Наука, 1982. Т. 4. Кн. 1. 496 с.
- [24] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 339 с.
- [25] *Найфе А.* Введение в методы возмущений. М.: Мир, 1984. 536 с.
- [26] *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* // ИФЖ. 1991. Т. 61. № 2. С. 632–641.
- [27] *Григорьев А.И.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 1–7.