

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  $\varepsilon$ , 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

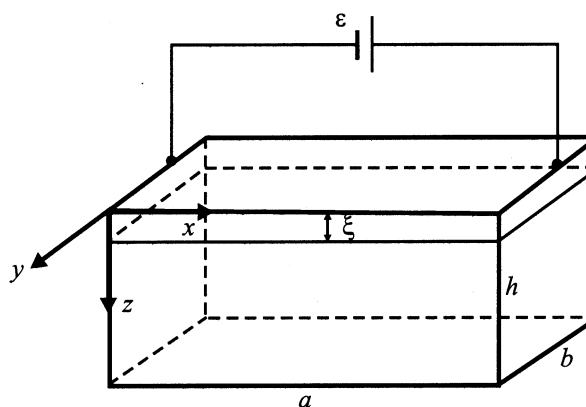


Рис. 1. Схема анализируемой идеализированной модели, оплавающейся под влиянием джоулева тепловыделения ледянки.

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  $\xi$  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  $\kappa$  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];  $\gamma$  — 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;  $\rho_a, \rho_e$  — объемные плотности;  $\lambda_a, \lambda_e$  и  $c_a, c_e$  — коэффициенты теплопроводности и удельной теплоемкости льда и электролита соответственно;  $d\xi/dt$  — скорость изменения толщины слоя электролита;  $\sigma$  — 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  $\beta_a$  и  $\beta_e$ , 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  $\beta_a$  и  $\beta_e$  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  $\beta_e$  и  $\beta_a$ , получим в нулевом порядке малости по  $\beta_e$  и  $\beta_a$  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  $\xi$  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  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — 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.

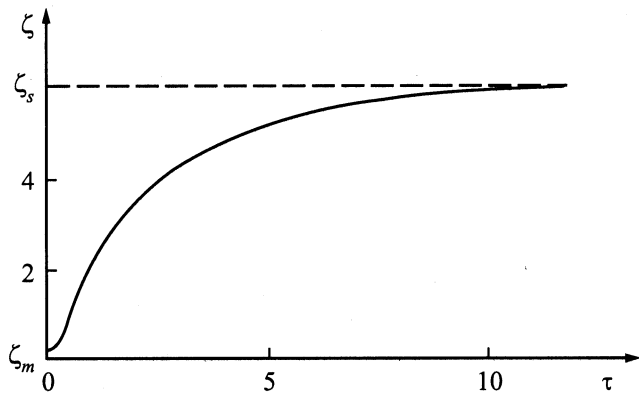


Рис. 2. Зависимость безразмерной толщины  $\xi$  пленки расплава от безразмерного времени  $\tau$ .

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  $\varphi$  и  $\psi$ )

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

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

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

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

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

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

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

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

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

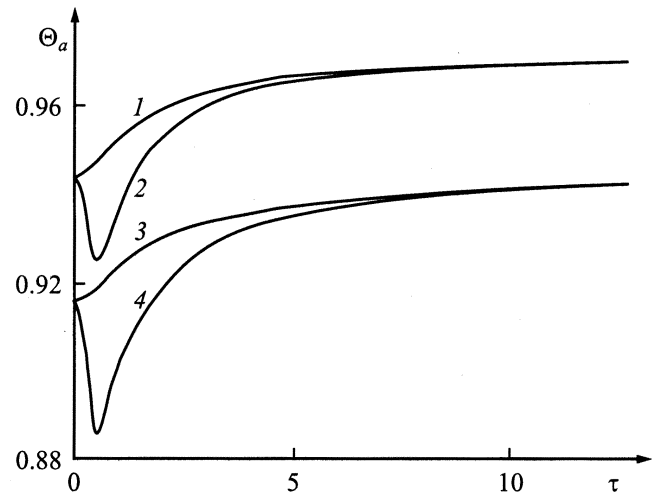


Рис. 3. Зависимости безразмерной температуры  $\Theta_a$  в ледяной пластине от безразмерного времени  $\tau$  в нулевом (1 и 3) и первом (2 и 4) приближениях, рассчитанные на различных расстояниях от свободной поверхности. 1, 2 —  $Z = 2\xi_0$ ; 3, 4 —  $Z = 3\xi_0$ .

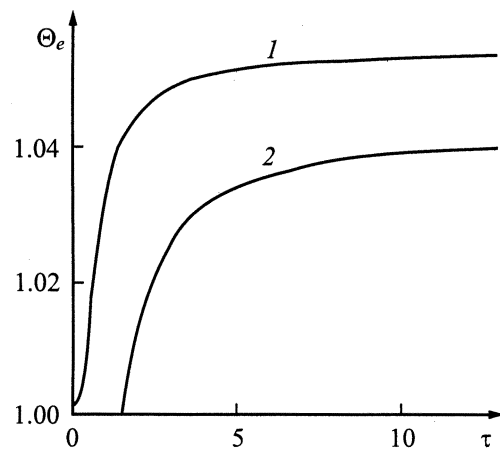


Рис. 4. Зависимости безразмерной температуры  $\Theta_e$  в пленке расплава от безразмерного времени  $\tau$ , рассчитанные на различных расстояниях от свободной поверхности. 1 —  $Z = 0$ , 2 —  $Z = 0.5\xi_0$ .

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/м<sup>3</sup>,  $r = 10^5$  Ом,  $\alpha_a = 1.14 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с,  $\alpha_e = 1.37 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/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  $\approx 3.6$  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  $\sim 2.5$  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;  $\omega$  — 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  $\Lambda$ ; атом ионизируется, что требует дополнительной затраты энергии  $J$ ; освободившийся электрон возвращается в металл, что сопровождается выделением энергии  $\varphi$ , 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  $\omega$  в рамках теории абсолютных скоростей реакций берется  $kT/h$ , где  $h$  — постоянная Планка, а вместо энергии активации испарения иона с поверхности металла  $Q$  берется  $\Delta H_+$  — изменение энтальпии при переходе иона или ионного кластера из раствора в вакуум, которое принимается равным взятому с обратным знаком  $\Delta H_*$  — изменению энтальпии при сольватации иона или досольватации кластированного иона в растворе. Как показано в [16,19], для кластированных ионов величина  $\Delta H_*$  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  $\Delta H_*$ , 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  $\approx 1$   $\mu$ m. Достижение же напряженностей поля  $\sim 10$  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  $\sim 100$   $\mu$ 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  $\text{Na}^+$  из растворов в воде солей  $\text{NaI}$  и  $\text{NaCl}$ , рассчитывая энергию активации полевого испарения иона  $\text{Na}^+$  с поверхности раствора по виртуальному термоионному циклу на основе молекул  $\text{NaI}$  и  $\text{NaCl}$ , 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  $\text{NaI}$  или  $\text{NaCl}$ , находящейся на поверхности раствора электролита в области действия сильного электрического поля, на ион  $\text{Na}^+$  и ион  $\text{I}^-$  или  $\text{Cl}^-$  с переводом иона  $\text{Na}^+$  в газовую фазу. Если  $\Lambda$  — энергия сублимации молекулы,  $D$  — энергия диссоциации молекулы на два нейтральных атома:  $\text{Na}$  и  $\text{I}$  или  $\text{Cl}$ ,  $J$  — энергия ионизации атома  $\text{Na}$ ,  $L$  — энергия сродства электрона к атому  $\text{I}$  или  $\text{Cl}$ ,  $\varphi$  — энергия выхода электрона из воды, то энергия активации полевого испарения иона  $\text{Na}^+$  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  $\text{Na}$  ионизируется, электрон и нейтральный атом  $\text{I}$  или  $\text{Cl}$  возвращаются в раствор, где электрон присоединяется к атому  $\text{I}$  или  $\text{Cl}$  с образованием отрицательного иона. Напомним, что весь описанный термодимический цикл является виртуальным и в реальности речь идет о разрушении полем молекулы соли на ион  $\text{Na}^+$  и отрицательный ион  $\text{I}^-$  или  $\text{Cl}^-$  прямо на поверхности раствора. Согласно [22], для молекулы  $\text{NaI}$   $\Lambda = 2.08$  eV,  $D = 3.76$  eV, а для молекулы  $\text{NaCl}$   $\Lambda = 2.39$  eV,  $D = 4.22$  eV. Кроме того, в соответствии с данными [22,23] потенциал ионизации атома  $\text{Na}$   $J = 5.14$  eV, энергия сродства электрона для атомов  $\text{I}$  и  $\text{Cl}$  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  $\text{Na}^+$  из растворов электролитов на основе растворов  $\text{NaI}$  и  $\text{NaCl}$  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  $\text{Na}^+$ , рассчитанной по его энергии гидратации (сольватации) согласно представлениям [2,16] и равной  $4.18 \text{ eV}$  [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  $\text{s}^{-1}$  (количество ионов, испарившихся в секунду).

8. Проведем численную оценку интенсивности полевого испарения ионов  $\text{Na}^+$  из раствора  $\text{NaCl}$  в воде с концентрацией  $10^{-3} \text{ M}$  (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  $\text{NaCl}$  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  $\text{Na}^+$  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  $\text{Na}^+$  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  $\text{NaCl}$  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  $\chi$  — коэффициент испарения,  $D(c)$  — коэффициент диффузии молекул пара,  $V$  — тепловая скорость молекул,  $c_0$  — концентрация молекул пара у поверхности капли,  $c_\infty$  — 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

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

$r$  — радиальная константа.

Ион  $\text{Na}^+$ , 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),

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

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., Цюнь 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.