

01;03

## **О неустойчивости заряженной поверхности пленки электролита на оплавляющемся в результате джоулева тепловыделения ледяном электроде**

© А.И. Григорьев, В.В. Морозов

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова  
E-mail: grig@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 11 мая 2001 г.

В окончательной редакции 28 августа 2001 г.

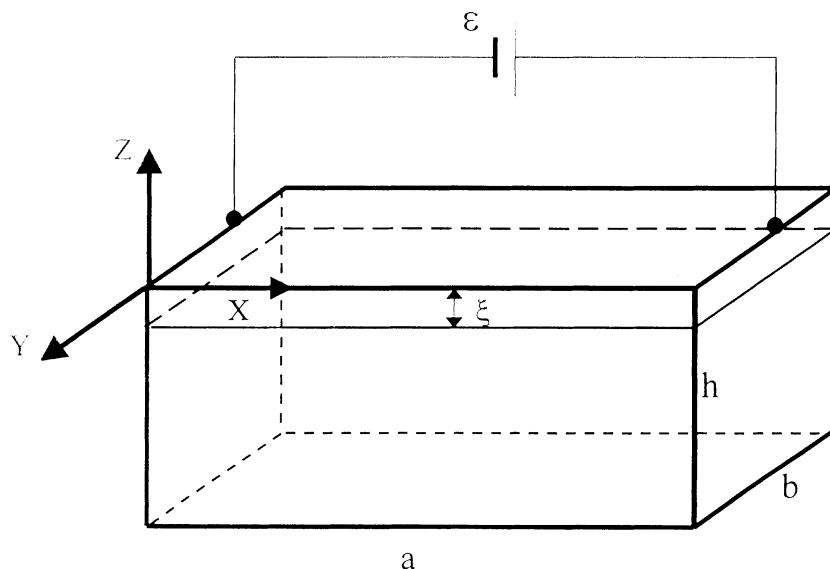
Показано, что характерная толщина пленки электролита, образующейся за счет джоулева тепловыделения на поверхности ледяного ядра на торце капилляра, по которому в разрядную систему масс-спектрометра подается электролит, содержащий исследуемое вещество, имеет величину  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Радиус кривизны вершины эмиссионного выступа, формирующегося при реализации неустойчивости пленки по отношению к поверхностному заряду,  $\sim 10 \text{ nm}$ , что обеспечивает интенсивное поленое испарение с вершины выступа кластированных и голых ионов.

1. В масс-спектрометрии нелетучих и термически нестабильных органических веществ (биологического происхождения) на начальной стадии формирования ионного пучка используется явление электрогидродинамического диспергирования растворов таких веществ в слабых электролитах [1–4]. 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 кластированных 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, которая 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 ледышки вследствие джоулева тепловыделения при протекании тока. Толщина такой пленки будет естественным образом влиять и 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.

2. 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 стенкой с температурой  $T_0$ . В начальный момент времени  $t = 0$  к верхней поверхности пластины, на которой имеется бесконечно тонкая пленка раствора (толщиной  $\xi_0$ ), подключают источник тока с внутренним сопротивлением  $r$  и ЭДС  $\varepsilon$ , действующий в направлении оси  $x$  (рис. 1). При протекании тока через электролит последний будет нагреваться в соответствии с законом Джоуля–Ленца. Примем, что тепло  $Q$ , выделяющееся в единицу времени при прохождении электрического тока через электролит, расходуется 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. Найдем зависимость изменения толщины слоя электролита  $\xi$  со временем  $\xi = \xi(t)$ , а также толщину слоя электролита в стационарном состоянии  $\xi - \xi(\infty) = \lim_{t \rightarrow \pm\infty} \xi(t)$ , считая теплофизические свойства электролита неизменными и теплоту фазового перехода  $\lambda$  заданной. Для упрощения рассуждений температуру пленки электролита будем



**Рис. 1.** Схематическое изображение анализируемой идеализированной модели, оплавающейся под влиянием джоулева тепловыделения льдинки.

считать не зависящей от ее толщины и постоянной, равной температуре фазового перехода  $T_*$ .

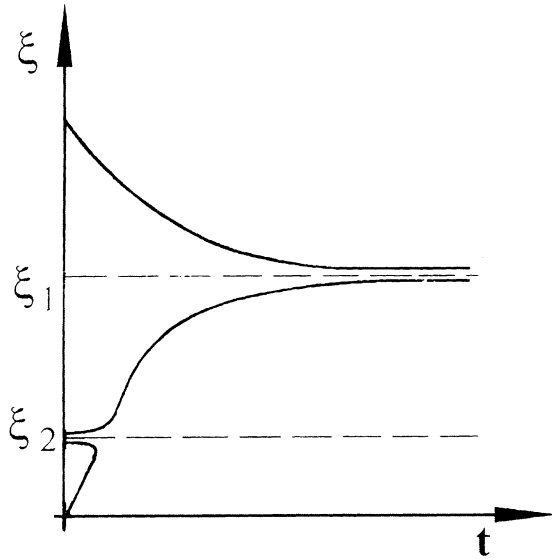
Математическую модель рассматриваемого процесса можно записать в виде уравнения теплового баланса:

$$q = \sigma T_*^4 + \lambda_a \frac{T_* - T_0}{h - \xi} + \rho_e \varkappa \frac{d\xi}{dt} \quad (1)$$

с начальным условием

$$\xi(0) = \xi_0 \approx 0, \quad (2)$$

где  $q = \frac{Q}{ab}$  — поток тепла через площадку  $ab$  в единицу времени от внутреннего источника тепла (связанного с джоулевым тепловыделением),  $Q$  — мощность источника тепла;  $\frac{d\xi}{dt}$  — скорость изменения толщины слоя электролита;  $\lambda_a$  — теплопроводность льда;  $\rho_e$  — плотность электролита;  $\sigma$  — постоянная Стефана–Больцмана.



**Рис. 2.** Качественный вид зависимости толщины пленки расплава от времени.

3. Используя закон Джоуля–Ленца и закон Ома для полной цепи, несложно найти выражение для теплового потока  $q$ :

$$q = \frac{Q}{ab} = \frac{\gamma}{a^2} \frac{\varepsilon \xi}{\left(\gamma \frac{a}{b} + r \xi\right)^2},$$

$\gamma$  — удельное сопротивление электролита.

Тогда (1) преобразуется к виду:

$$\frac{\gamma}{a^2} \frac{\varepsilon \xi}{\left(\gamma \frac{a}{b} + r \xi\right)^2} = \sigma T_*^4 + \lambda_a \frac{T_* - T_0}{h - \xi} + \rho_e \varkappa \frac{d\xi}{dt}. \quad (3)$$

Найдем стационарную толщину слоя электролита  $\xi$ , положив в (3)  $\frac{d\xi}{dt} = 0$ :

$$\frac{\gamma}{a^2} \frac{\varepsilon \xi}{\left(\gamma \frac{a}{b} + r \xi\right)^2} = \sigma T_*^4 + \lambda_a \frac{T_* - T_0}{h - \xi}.$$

Из этого соотношения в нулевом приближении по отношению  $\xi/h$  для отыскания стационарной толщины пленки раствора получим алгебраическое уравнение второго порядка:

$$\xi^2 + 2 \left( \gamma \frac{b}{ar^2} - \frac{\gamma \varepsilon^2}{2a^2 r^2 (\sigma T_*^4 + \lambda_a \frac{T_* - T_0}{h})} \right) \xi + \gamma^2 \frac{b^2}{a^2 r^2} = 0,$$

имеющее решения:

$$\xi_1 \approx \frac{\gamma \varepsilon^2}{a^2 r^2 (\sigma T_*^4 + \lambda_a \frac{T_* - T_0}{h})} - 2\gamma \frac{b}{ar^2}; \quad \xi_2 \approx \gamma \frac{b^2 (\sigma T_*^4 + \lambda_a \frac{T_* - T_0}{h})}{\varepsilon^2}. \quad (4)$$

Второй из полученных корней не удовлетворяет физическому смыслу задачи, поскольку дает увеличение толщины пленки с увеличением теплопотерь и снижением  $\varepsilon$  и, скорее всего, не реализуется. Оценим численную величину первого корня, принимая  $a = b = 100 \mu\text{m}$ ,  $\gamma = 0.06 \Omega \cdot \text{m}$ ,  $\Delta T = 200 \text{ K}$ ,  $T_* = 273 \text{ K}$ ,  $h = 100 \mu\text{m}$ ,  $r = 10^6 \Omega$ ,  $\varepsilon = 1000 \text{ V}$ ,  $\lambda_a = 2.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ,  $\rho_e = 1040 \text{ kg/m}^3$ . Характерные линейные размеры выбраны соответствующими характерному радиусу капилляра, по которому в масс-спектрометре раствор подается в разрядную систему. Из тех же соображений приближения оценки к интересующей нас проблеме формирования ионно-кластерного пучка в масс-спектрометре выбраны значения остальных величин. Подставляя численные значения физических величин в  $\xi_1$ , несложно найти  $\xi_1 \approx 1.4 \mu\text{m}$  ( $\xi_2 \approx 2.6 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ ).

4. Найдем зависимость толщины пленки электролита от времени, интегрируя уравнение (3) с граничным условием (2), и получим:

$$t = F_2 \ln \left| 1 - \frac{\xi}{\xi_2} \right| - F_1 \ln \left| 1 - \frac{\xi}{\xi_1} \right| - \frac{N}{G} \xi; \quad (5)$$

$$F_1 = \frac{1}{G(\xi_1 - \xi_2)} (K + M\xi_1 - 2DN\xi_1 - AN);$$

$$F_2 = \frac{1}{G(\xi_1 - \xi_2)} (K + M\xi_2 - 2DN\xi_2 - AN);$$

$$K = \rho_e \kappa \gamma^2 \frac{b^2}{a^2}; \quad M = 2\rho_e \kappa \gamma \frac{b}{a} r; \quad N = r^2 \rho_e \kappa;$$

$$G = r^2 \left( \sigma T_*^4 + \frac{T_* - T_0}{h} \right); \quad D = \frac{1}{2} \left( 2\gamma \frac{b}{ar^2} G - \frac{\gamma}{a^2} \varepsilon^2 \right); \quad A = \gamma^2 \frac{b^2}{a^2 r^2} G,$$

$\xi_1$  и  $\xi_2$  определяются по формулам (4).

Функция (5) трансцендентная, непериодическая и монотонная (не имеет экстремумов). График функции имеет две горизонтальные асимптоты:  $\xi(+\infty) = \xi_1$ ;  $\xi(-\infty) = \xi_2$ , как это видно из рис. 2.

5. При реализации неустойчивости тонкой пленки по отношению к поверхностному заряду (во внешнем электрическом поле) образование эмиссионных выступов идет за счет суперпозиции неустойчивых коротковолновых мод [10,12]. В экспериментах [10,13] 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.

Аналогичная ситуация возникает в источнике масс-спектрометра, когда приходится иметь дело с разрядом с поверхности оплавливающейся льдинки, и естественно ожидать, что эмиссионный выступ на ее поверхности также будет иметь форму солитона. Для целей проводимого анализа желательно оценить радиус кривизны вершины солитона, поскольку он определит напряженность поля в окрестности места зажигания заряда (в окрестности места эмиссии сильно заряженных капелек и кластеров).

Согласно [14], аналитическое выражение формы солитона высотой  $H$  в слое жидкости толщиной  $h$  имеет вид:

$$y = H \cdot \operatorname{sech}^2 \left\{ \sqrt{\frac{3H}{2h}} \cdot \frac{\xi}{h} \right\};$$

$\xi = \xi(x, t) = x - Vt$ ,  $V$  — константа, имеющая размерность скорости.

Радиус кривизны вершины солитона  $r$  определится выражением:

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

Полагая  $\frac{h}{H} \sim 0.1$ , несложно получить, что  $r \sim 10^{-2} \cdot h$ . Применительно к условиям масс-спектрометра при  $h \approx 1 \mu\text{m}$  находим  $r \sim 10 \text{ nm}$ . Уже при  $\varepsilon = 100 \text{ V}$  напряженность поля у вершины эмиссионного выступа будет достигать величин  $\sim 10 \text{ V/nm}$ , и, следовательно, будет иметь место интенсивное полевое испарение "голых" и кластерных ионов [2,5,6].

Размеры сильно заряженных капелек, которые также могут отрываться от вершины эмиссионного выступа [9], будут порядка радиуса кривизны его вершины  $R \sim 10$  nm. Согласно [5], такая капелька будет терять свой заряд путем полевого испарения кластерных и "голых" ионов.

6. Заключение. Характерные значения радиусов кривизны вершин эмиссионных выступов, образующихся на поверхности тонких пленок жидкости, неустойчивых по отношению к поверхностному заряду, достаточно малы для того, чтобы напряженность электрического поля у их вершин достигала величины  $\sim 10$  V/nm, при которой имеет место интенсивное полевое испарение кластерных и "голых" ионов.

## Список литературы

- [1] *Simons D.S.* // Int. J. Mass. Spectr. Ion. Proc. 1974. V. 15. N 3. P. 291–302.
- [2] *Золотой Н.Б., Карпов Г.В., Скурлат В.Е.* // ЖТФ. 1988. Т. 58. В. 2. С. 315–323.
- [3] *Fenn J.B., Mann M., Chin Kai Meng et al.* // Science. 1989. V. 246, N 4926. P. 64–71.
- [4] *Ширяева С.О., Григорьев А.И.* // ЖТФ. 1993. Т. 63. В. 8. С. 162–170.
- [5] *Григорьев А.И.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 4. С. 52–56.
- [6] *Григорьев А.И.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 7. С. 89–94.
- [7] *Золотой Н.Б.* // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 11. С. 159–163.
- [8] *Золотой Н.Б., Карпов Г.В.* // ДАН. 1996. Т. 348. № 3. С. 336–338.
- [9] *Григорьев А.И., 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. V. 5. N 2. P. 163–190.
- [11] *Grigor'ev A.I., Munichev M.I., Shiryayeva S.O.* // Journal of colloid and interface science. 1994. N 166. P. 267–274.
- [12] *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Ширяева С.О.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. В. 10. С. 27–31.
- [13] *Григорьев А.И.* // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. В. 16. С. 1004–1009.
- [14] *Пелиновский Е.Н.* // Нелинейные волны. Распространение и взаимодействие. Сборник. М.: Наука, 1981. С. 187–202.