

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

In situ-определение фрактальной размерности аэрозольных частиц

Е.П. Емец, А.Э. Новоселова, П.П. Полуэктов

Обзор существующих в настоящее время in situ-методов диагностики фрактальных аэрозольных агрегатов — разреженных разветвленных структур с масштабно-инвариантными геометрическими характеристиками. Предложен новый метод in situ-определения фрактальной размерности частиц, основанный на анализе аэродинамического поведения аэрозольных частиц в электрическом и гравитационном полях, а также на использовании типичной для фрактальных объектов зависимости плотности частиц в кластере от расстояния до его центра.

PACS numbers: 64.60.A, 82.70.R

Содержание

1. Введение (959).
 2. In situ-методы определения фрактальной размерности аэрозольных агрегатов (960).
 3. Заключение (965).
- Список литературы (966).

1. Введение

Аэрозольные частицы, представляющие собой фрактальные агрегаты (фрактальные кластеры), образуются во многих процессах как природных (образование кластеров в облаках, коагуляция частиц дыма [1] и др.), так и технологических (например, при производстве промышленных пигментов [2, 3], заготовок для волоконной оптики [3], керамических материалов [2], при лазерном получении тонких пленок и лазерной сварке [4] и т.д.). Среди множества разнородных систем и явлений окружающего мира, все явственнее обнаруживающих фрактальность своей природы, фрактальные кластеры являются одним из предметов самого пристального внимания исследователей.

Фрактальные кластеры — сильноразреженные структуры, образующиеся при агрегации малых твердых частиц. В реальных условиях в газовой фазе они представлены в виде аэрозольных частиц, возникающих при ассоциации первичных сферических частиц, которые

образуются в результате процессов испарения твердой поверхности каким-либо способом и последующей конденсации пара в ходе физико-химических превращений, происходящих в пламени в процессе сгорания некоторых материалов [3, 5–8]. Благодаря физико-химическим процессам, происходящим в растворе, осуществляются зарождение и рост фрактального кластера в жидкой фазе.

Характерные свойства фрактальных агрегатов (масштабная инвариантность, самоподобие, скейлинговый вид зависимости средней плотности частиц в кластере от его размера) обсуждались неоднократно [1, 9, 10 и др.]. Интерес к примечательным свойствам фрактальных кластеров вполне понятен. В первую очередь его можно объяснить тем, что изучение структуры таких объектов окажется, безусловно, весьма полезным для решения целого ряда прикладных задач. В частности, высокая удельная поверхность фрактальных агрегатов объясняет возможность их активного участия в конденсационных процессах [11], процессах сорбции [12], химических реакциях гетерогенного катализа и ингибирования [3, 11] и т.д. Так, например, если в адсорбционной системе граница раздела фаз не аппроксимируется двумерной поверхностью, наличие информации о фрактальных характеристиках системы позволяет вычислить объем, занимаемый адсорбционной фазой в трехмерном евклидовом пространстве, что в свою очередь дает возможность рассчитать величину адсорбции, как полное содержание вещества в адсорбционной фазе [12].

Фрактальная природа агрегационных систем (аэрозольных и коллоидных) сказывается в определенной необычности их важнейших физических свойств. Так, имеется ряд особенностей в оптике фрактальных агрегатов, сочетающей специфику оптического поведения мельчайших сфер (первичных частиц) со свойствами больших частиц, размер которых сравним с длиной волны (например, лазерного излучения). Красивой иллюстрацией уникальности оптических свойств фрактальных кластеров могут служить, например, видимая

Е.П. Емец, А.Э. Новоселова, П.П. Полуэктов. Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара (ВНИИНМ), 123060, Москва, ул. Рогова, 5-а
Тел. (095) 190-85-59; (095) 190-82-27
Факс 925-59-72 (А-39); 925-28-96 (А-39)

Статья поступила 17 декабря 1993 г.,
после доработки 12 мая 1994 г.

глазом зеленая флуоресценция агрегатов, которая наблюдается при облучении их лазерным импульсом с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм [4], или селективная по частоте и поляризации света нелинейная фотомодификация кластеров серебра, возникающая при их взаимодействии с лазерным излучением и выражающаяся в появлении в спектре поглощения провалов вблизи лазерных длин волн [13]. Аэродинамическое поведение агрегатов со сложной нерегулярной структурой также значительно отличается от аэродинамики компактных частиц простых геометрических форм, что находит свое выражение, например, в их повышенной седиментационной устойчивости [11]. Описание аэродинамики таких объектов с позиций фрактальной геометрии является в настоящее время наиболее корректным.

Таким образом, аэрозоль фрактальной природы представляет собой систему, интересную как с прикладной, так и с чисто научной точки зрения. В связи с этим закономерно возникает вопрос: какие именно факторы определяют фрактальный рост агрегата, и можем ли мы управлять этим процессом, добиваясь результата, соответствующего нашим практическим целям?

Одним из таких факторов является вероятность слипания первичных частиц, которая неизбежно отличается от единицы в реальных физических системах, определяется условиями агрегации (например, ее атмосферой) и влияет на скорость формирования агрегата, его плотность и фрактальную размерность.

В то же время фрактальные характеристики кластера определяются не только вероятностью ассоциации частиц, но и механизмом агрегации. Часто в реальных условиях фрактальный рост осуществляется при совместном действии нескольких механизмов [3, 11]. Естественно предположить, что для получения агрегатов с желаемой морфологией и свойствами необходимо провести подбор условий, стимулирующих доминирование какого-либо определенного из них.

Жидкость, содержащую фрактальные агрегаты, легко можно перевести в аэрозольное состояние, например путем ее распыления. При агрегации частиц в растворе также можно регулировать рост агрегатов (изменением кислотности или химического состава раствора), и, следовательно, их фрактальную структуру, а после распыления (и сушки) иметь соответствующие фрактальные структуры.

Указанные обстоятельства оправдывают то необычайно большое внимание, которое уделяется в настоящее время поиску методов экспериментальной диагностики фрактальной структуры аэрозолей. Целью данной работы является обзор подобных методов.

2. In situ-методы определения фрактальной размерности аэрозольных агрегатов

Один из самых распространенных способов экспериментального исследования фрактальной природы реальных кластеров, помещенных в двумерное пространство, — анализ их электронно-микроскопических изображений, который позволяет привести существующие зависимости:

а) массы фрактального агрегата (числа частиц в нем N) от его размера R :

$$N(R) \sim R^D, \quad (2.1)$$

где D — фрактальная размерность агрегата;

б) корреляционной функции $C(r)$ от расстояния r :

$$C(r) = \text{const} \cdot r^{-(d_E - D)},$$

$$C(r) = \frac{1}{N} \sum_i \rho(r_i) \rho(r_i + r), \quad (2.2)$$

где d_E — размерность пространства, в которое помещен кластер, N — число одинаковых участков, на которое разбито изображение кластера, i — номер участка, $\rho(r)$ — плотность, равная единице в точке, занятой кластером, и нулю в точке, не занятой им.

Методом электронно-микроскопического анализа можно определить фрактальную размерность и для трехмерного кластера, если его оптическая толщина мала (очень рыхлые кластеры с низкой фрактальной размерностью). Фрактальная размерность в этом случае может быть установлена с хорошей точностью [9]. Однако для анализа реальных аэрозольных систем в трехмерном пространстве много удобнее было бы использовать in situ-методы, привлекаемые своей экспрессностью и явно имеющие преимущества перед электронной микроскопией в том, что субъективная ошибка, вносимая исследователем, и деформация объекта при подготовке к эксперименту для них существенно ниже.

Общепризнанным и весьма эффективным является метод определения фрактальной размерности по результатам рассеяния излучения (рентгеновского, нейтронного, рассеяния света) фрактальной структурой. Метод использует угловую зависимость интенсивности рассеяния излучения $I_M(q)$ от структурного фактора $S_M(q)$ [15–17]:

$$I_M(q) = M^2 S_M(q), \quad (2.3)$$

где M — масса кластера, обнаруживающего скейлинговые свойства в режиме $qR_G \gg 1$:

$$S_M(qR_G) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{3}(qR_G)^2, & qR_G \ll 1, \\ (qR_G)^{-D}, & qR_G \gg 1, \end{cases} \quad (2.4)$$

где R_G — радиус гирации кластера, $R_G = (\overline{R^2})^{0.5}$ (R — расстояние частицы кластера от его центра масс), q — модуль вектора рассеяния,

$$q = 2\pi\lambda^{-1} \sin \frac{\theta}{2}.$$

(Здесь λ — длина волны выбранного излучения, θ — угол рассеяния.)

Комбинируя различные виды излучения и тем самым существенно варьируя q , можно охватить необычайно широкий диапазон размеров кластеров. (Заметим, что в режиме $q > r_0^{-1}$ (r_0 — размер первичных частиц, из которых сформирован агрегат) можно определить фрактальную размерность поверхности первичных частиц, поскольку в этой области интенсивность рассеянного частицей излучения меняется по закону $I(q) = q^{-6+D_s}$, где D_s — фрактальная размерность поверхности первичных частиц [3]. Признаком гладкой поверхности является равенство экспоненты -4 ($D_s = 2$), если поверхность частиц изрезана, значение экспоненты лежит в пределах от -3 до -4 [3, 18].)

Кажется очевидным, что определенные затруднения появляются при анализе полидисперсной пробы, кото-

рая может содержать кластеры обоих предельных режимов ($qR_G \gg 1$, $qR_G \ll 1$) и кластеры, попадающие в переходную между ними область. При этом общая интенсивность рассеяния излучения полидисперсной пробой [17]

$$I(q) = \sum N(M) M^2 S_M(q), \quad (2.5)$$

где $N(M)$ — число кластеров M в объеме рассеяния. Однако теоретическое рассмотрение этого вопроса привело авторов работы [19] к заключению, что интерпретация экспериментов рассеяния (для случая ограниченной диффузией агрегации) не требует наличия информации о массовом распределении кластеров в анализируемой пробе. Угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения практически совпадает с той, что мы имеем в случае монодисперсных кластеров за исключением небольших отличий в области кроссовера $qR_G \sim 1$.

Широкие возможности метода с применением рассеянного излучения прекрасно иллюстрируют исследования Шефера и его коллег, изучавших структуру кремниевых дыма [3, 6] и конденсированных полимеров диоксида кремния [20, 21]. На рис. 1 приведены данные светового и нейтронного рассеяния частицами кремниевых дыма (марка М-5). Мы можем различить здесь две степенные зависимости, переходящие одна в другую при $q \sim 0,01 \text{ \AA}^{-1}$. По наклону этих кривых в режимах $q < 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ и $q > 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ были получены массовая фрактальная размерность ($D = 1,9 \pm 0,1$) и фрактальная размерность поверхности частиц ($D_s = 2$, компактная поверхность первичных частиц).

Метод рассеяния рентгеновского, светового, нейтронного излучения, как и электронно-микроскопический анализ, до сих пор считается основным методом экспериментального измерения величины фрактальной размерности аэрозольных и коллоидных агрегатов. В то же время существует целый ряд методик in situ-измерения фрактальной размерности, многие из которых разрабатывались под конкретную задачу (изучение модификации структуры серебряных агрегатов при нагревании [14, 22]; скейлингового поведения физических характеристик агрегатов в гидродинамическом режиме и в режиме свободных молекул [23]). Характерным для этих методик является их обращение к аэродинамике фрактальных агрегатов.

Достаточно долго аэродинамическое поведение аэрозолей, обладающих сложной, нерегулярной формой, сводили к поведению систем, состоящих из идеальных сферических тел, внося некоторую корректировку введением фактора формы или эмпирически определяемых размерных эквивалентов. Однако такой подход давал слишком приближенную оценку аэродинамических характеристик аэрозолей, обладающих фрактальной структурой. В настоящее время аэродинамику подобных объектов рассматривают в терминах фрактальной геометрии, используя при этом полученные недавно [24–26] соотношения связи между плотностью, фрактальной размерностью кластера и его традиционными геометрическими характеристиками (аэродинамический, геометрический, объемный и массовый эквивалентный диаметр, площадь поверхности). Для того чтобы рассмотреть некоторые из них, введем несколько необходимых определений.

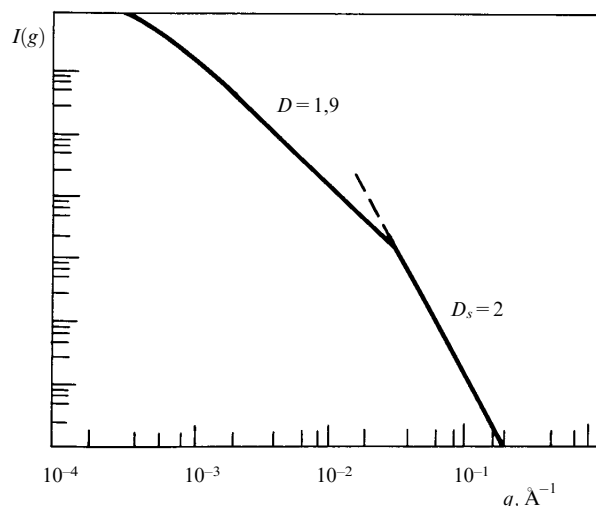


Рис. 1. Результаты исследования частиц кремниевых дыма (М-5) методом рассеяния светового и нейтронного излучения (D.W. Schaefer, 1991)

Аэродинамический диаметр частицы — диаметр частицы плотностью $\rho_w = 1 \text{ г см}^{-3}$, имеющей такую же скорость седиментации, что и рассматриваемая частица.

Объемный эквивалентный диаметр — диаметр сферической частицы, имеющей тот же объем, что и рассматриваемая частица.

Геометрический диаметр частицы — диаметр сферы, описывающей частицу.

Зависимость $N \sim R^D$ позволяет легко восстановить связь этих характеристик для фрактальной частицы. Так, аэродинамический d_{ae} и геометрический d_{ge} диаметры кластеров связаны через фрактальную размерность следующим образом [25]:

$$d_{ae} = d_0 (\rho_0 \rho_w^{-1})^{1/2} (d_{ge} d_0^{-1})^{(D-1)/2}, \quad (2.6)$$

где d_0 — диаметр первичных частиц, ρ_0 — плотность первичной частицы.

Объемный эквивалентный диаметр кластера d_{ve} выражается через его геометрический диаметр d_{ge} так:

$$d_{ve} = d_0 (d_{ge} d_0^{-1})^{D/3}, \quad (2.7)$$

а через аэродинамический так:

$$d_{ve} = d_0 [(\rho_w \rho_0^{-1})^{1/2} d_{ae} d_0^{-1}]^{2D/3(D-1)}. \quad (2.8)$$

Аэродинамический диаметр d_{ae} можно определить так:

$$d_{ae}^2 = 18 V_{сед} \mu g^{-1},$$

где μ — динамическая вязкость воздуха [27].

Отсюда скорость седиментации фрактального агрегата

$$V_{сед} = \frac{\rho_0 g d_0^2}{18 \mu} (d_{ge} d_0^{-1})^{D-1}. \quad (2.9)$$

Соотношения (2.6)–(2.9) могут быть использованы для экспериментального определения величины фрактальной размерности D . Так, уравнение (2.8) в логарифми-

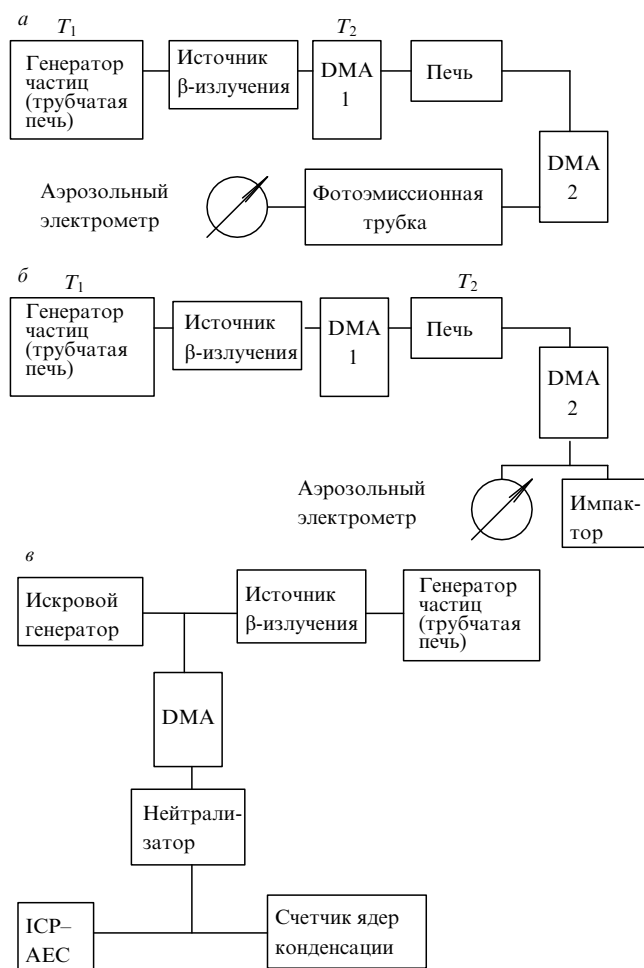


Рис. 2. Схемы экспериментов по установлению фрактальной размерности агрегатов частиц серебра (А. Schmidt-Ott, 1988–1990)

ческих координатах дает прямую линию с углом наклона $1,5(1 - D^{-1})$:

$$\log d_{ac} = 1,5(1 - D^{-1})\log d_{ve} + C, \quad (2.10)$$

где C — константа. При этом информацию о d_{ac} можно извлекать, например, из результатов седиментационного анализа, а о d_{ve} — из определения количества кластеров, измеряемого при помощи счетчика ядер конденсации, и общей массовой концентрации частиц в известном объеме воздуха [26].

Занимаясь фрактальным анализом агрегатов серебряных частиц, Шмидт-Отт и его коллеги также обратились к зависимости $N \sim R^D$. Проведенные ими в 1988–1990 гг. [14, 22, 23, 28] эксперименты отличаются друг от друга как методически, так и аппаратным оформлением. Однако их объединяла общая идея — изучалось поведение фрактальной частицы в условиях гравитационного и электрического полей. Исследуемый аэрозоль пропускали через нейтрализатор зарядов и далее через дифференциальный анализатор подвижности (Differential Mobility Analyzer, DMA), где из его общего потока выделяли фракцию с одинаковой величиной подвижности агрегатов в электрическом поле. При этом объемный расход аэрозоля — фактор, определяющий в данном случае распределение агрегатов по зарядам [14], необходимо подобрать таким образом, чтобы вероятность того,

что агрегат будет обладать не одним, а несколькими элементарными зарядами, была невелика. В этом случае для агрегатов одной электрической подвижности, обладающих равным зарядом ($1e$), фактически будет определен и их размер. После выделения через щель DMA судьбу серебряных агрегатов определяла специфика конкретного эксперимента.

Так, в первом из них (рис. 2, а) агрегаты подвергались нагреву в трубчатой печи до некоторой температуры T [14]. Нагревание агрегатов ведет к их разрушению и переходу в плотноупакованные кластеры с фрактальной размерностью $D_{cl} = d_E = 3$. (Подобный эффект разрушения фрактальной структуры и образования компактной нефрактальной наблюдается также во время роста агрегатов, получаемых в пламени при сгорании некоторых веществ. Температуры, при которых осуществляется рост, достаточно высоки для сплавления отдельных агрегатов. Компактность новых образований определяется действием сил поверхностного натяжения [3].) Для плотноупакованных кластеров размером R_{cl} число первичных частиц может быть выражено $N_{cl} \sim R_{cl}^3$. Следовательно, фрактальная размерность первоначальных агрегатов может быть найдена из соотношения

$$Rr_0^{-1} = a(R_{cl}r_0^{-1})^{3/D}, \quad (2.11)$$

где R — размер первоначального агрегата, a — константа.

Структурная модификация, вызванная нагреванием, определяется при помощи второго DMA, а также фотоэмиссионной трубки и аэрозольного электрометра, установленного после него (рис. 2, а). Фрактальная размерность аэрозольных агрегатов, образованных из первичных частиц серебра размером $\sim 7,5$ нм, была установлена в этом эксперименте равной 2,18.

В эксперименте [22, 29] часть аэрозоля, покидающего второй DMA, пропускали через импактор низкого давления (рис. 2, б). Фрактальную размерность агрегатов определяли при построении графика зависимости $d_p^{D-2} \sim P^2$, полученной Шмидт-Оттом для фрактальных частиц (d_p — подвижный эквивалентный диаметр, P — давление при импакции частиц). Следует ожидать, что для плотноупакованного кластера $M \sim d_p^3$ (где M — масса кластера) и $P \sim d_p^{0.5}$. Экспериментальные данные о импакции частиц, нагретых до $T_2 = 220^\circ\text{C}$ и имеющих практически сферическую форму, позволили построить зависимость $d_p \sim P + 3,11$. Корректировочная константа давления учитывает неидеальность профиля скоростей внутри отверстия импактора и отклонения от несжимаемости потока. Результат двух других опытов ($T_2 = 20^\circ\text{C}$ и $T_2 = 115^\circ\text{C}$) представлен на рис. 3. В обоих случаях величина фрактальной размерности D близка к 3 при малых размерах агрегатов; для крупных агрегатов наклон прямой $\ln P = D \ln d_p + C$ и, соответственно, D увеличивается с возрастанием температуры T_2 ($D = 2,06$ при $T_2 = 20^\circ\text{C}$, $D = 2,18$ при $T_2 = 115^\circ\text{C}$). Очевидно, что метод, позволяющий обнаружить изменение фрактальной структуры частиц при нагревании, выглядит очень привлекательным с точки зрения возможности анализа их эволюции и может быть с успехом применен, например, при изучении структуры атмосферных аэрозольных частиц.

В следующем эксперименте (рис. 2, в) параметр N зависимости $N \sim R^D$ устанавливали при помощи ICP-

AES (плазменного атомно-эмиссионного спектрометра), в который направляли фракцию аэрозоля после нейтрализатора зарядов [28]. Агрегаты вводили в плазму в режиме выше 6000 К, где происходила их атомизация. Образовавшиеся атомы и ионы дают специфические эмиссионные спектры, интенсивность сигнала в которых пропорциональна числу атомов. Параллельно с этим в счетчике ядер конденсации подсчитывалась концентрация агрегатов во фракции, покидающей DMA, нормировка на которую результатов ИСР-анализа позволяла определять массу, приходящуюся на один агрегат. Фрактальная размерность серебряных агрегатов зависела от метода их генерации. При искровом разряде между серебряными электродами после конденсации образовывались агрегаты с $D = 2,19 \pm 0,16$, при традиционном нагреве в трубчатой печи и конденсации — с $D = 2,60 \pm 0,17$.

Значения фрактальной размерности серебряных агрегатов, полученные в указанных экспериментах, сведены в таблицу.

Фрактальная размерность серебряных агрегатов

Метод получения первичных частиц	Диаметр первичных частиц, нм	Фрактальная размерность агрегатов	Литература
Испарение – конденсация	7,5	$2,18 (T_2 = 20^\circ\text{C})$	[14]
Испарение – конденсация	15,0	$2,06 (T_2 = 20^\circ\text{C})$ $2,18 (T_2 = 115^\circ\text{C})$	[22]
Искровой генератор	6,0	$2,19 \pm 0,16$ ($T_2 = 20^\circ\text{C}$)	[28]
Испарение – конденсация	18,0	$2,60 \pm 0,17$ ($T_2 = 20^\circ\text{C}$)	[28]

Идея о том, что можно получать информацию о морфологии фрактальных частиц, оценивая их поведение в электрическом поле, была использована также для создания еще одной методики измерения фрактальной размерности аэрозольных частиц in situ [7, 26]. В классической ячейке Милликена создавали электрическое поле напряженностью E , уравновешивающее действие на частицу гравитационных сил. Когда под действием УФ излучения ее заряд менялся на некоторую определенную величину, например, на $1e$, то частица начинала двигаться со скоростью V , величину которой измеряли экспериментально. Поскольку

$$eE = 6\pi\mu_{\text{ae}}V, \quad Nmg = 6\pi\mu_{\text{ae}}V_{\text{ts}},$$

где $N = (r_{\text{ae}}/r_0)^D$ — число первичных частиц массой m , из которых сформирован кластер; V_{ts} — скорость осаждения частицы при $E = 0$, то величину фрактальной размерности D можно определить из угла наклона прямой:

$$\log V_{\text{ts}} = \log P + (D - 1) \log (EV^{-1}), \quad (2.12)$$

$$\text{где } P = (r_{\text{ae}}/r_0)^D m g e^{D-1} / (6\pi\mu)^D.$$

Авторы использовали допущение, что $N = (r_{\text{ae}}/r_0)^D$, хотя классическая формула Мандельброта $N = (r/r_0)^D$ [10] определяет N для кластера, характеризующего не через аэродинамический, а через его геометрический радиус. Возможный вариант реализации этой методики представлен на рис. 4.

Заметим, что все рассмотренные варианты экспериментального определения D используют скейлинговую

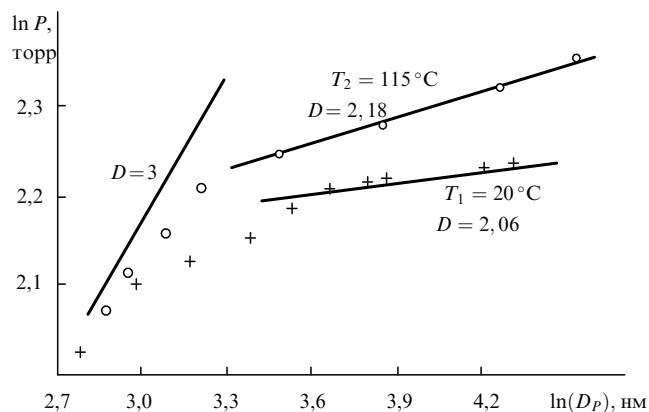


Рис. 3. Результаты фрактального анализа агрегатов серебряных частиц, проведенного при помощи импактора низкого давления

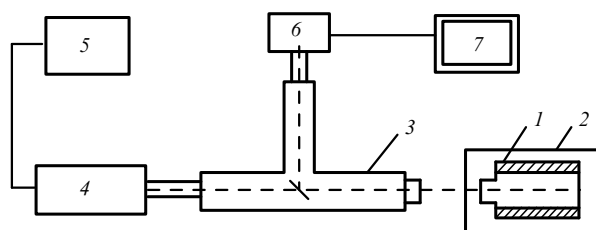


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для определения фрактальной размерности агрегатов (I. Colbeck, 1992). 1 — модифицированная ячейка Милликена, 2 — изолирующая камера, 3 — телескоп со светоделительной пластинкой, 4 — ФЭУ, 5 — компьютер, 6 — видеокамера, 7 — монитор

зависимость, существующую между размером агрегата и числом частиц в нем, — $N \sim R^D$. Для тех же целей может быть применена и другая зависимость — плотности агрегата от его размера, $\rho \sim R^{-D}$.

Рассмотрим поподробнее оригинальный метод in situ диагностики фрактальных аэрозольных агрегатов, основанный на этом замечательном свойстве фракталов (стоит заметить, что этот метод, в отличие от ранее известных, предусматривает непосредственное измерение размера агрегата в эксперименте). Как и для указанных выше способов [14, 22, 23, 26, 28] определения D , для данного метода характерно, что информация о фрактальных свойствах исследуемого аэрозоля извлекается из характера его аэродинамического поведения в гравитационном и электрическом полях.

Определение плотности вещества частиц происходит при анализе степени деформации передаточной функции горизонтально расположенного DMA относительно передаточной функции вертикально расположенного DMA [30]. Анализатор подвижности — цилиндрический конденсатор (рис. 5), в верхней части которого формируется поток аэрозоля в виде очень тонкой цилиндрической струи вдоль внутренней стенки наружного электрода и поток чистого фильтрованного воздуха, занимающий все остальное пространство между электродами DMA. Конструкция DMA обеспечивает ламинарное движение указанных потоков сверху вниз без их взаимного перемешивания. При наличии разности потенциалов между электродами DMA заряженные аэрозольные частицы (а их доля обычно достаточно высока [31]) совершают также и радиальное движение. Для вертика-

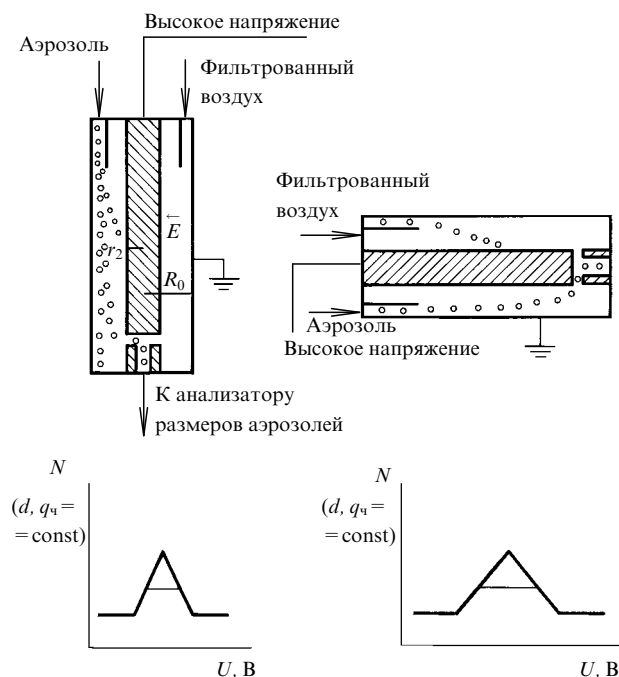


Рис. 5. Схематическое изображение траекторий движения частиц в дифференциальном анализаторе подвижности аэрозолей и вид передаточной функции. а, в — Вертикально расположенный анализатор. б, г — Горизонтально расположенный анализатор (1 — внутренний электрод, 2 — наружный электрод, 3 — пробоотборная щель)

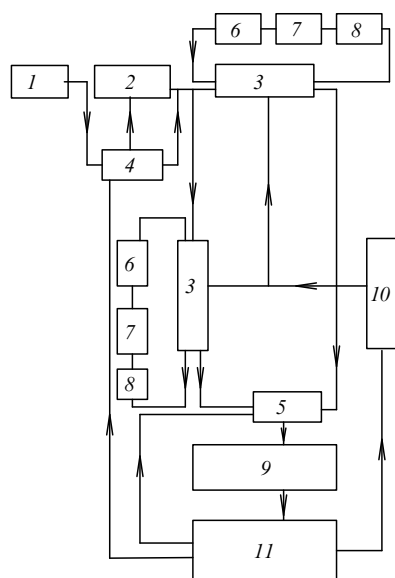


Рис. 6. Блок-схема универсального анализатора аэрозолей. 1 — пробоотборное устройство, 2 — нейтрализатор зарядов частиц, 3 — дифференциальные анализаторы подвижности, 4, 5 — блоки коммутации потоков аэрозоля, 6 — ротаметры, 7 — фильтры, 8 — микро-нагнетатели, 9 — лазерный анализатор размеров аэрозолей, 10 — управляемый высоковольтный блок питания, 11 — автоматизированная система управления процессами измерения и обработки данных

льно расположенного DMA оно определяется двумя силами — Стокса и Кулона:

$$3\pi\mu \frac{dR}{dt} = - \frac{Uq_n}{R \left(\ln \frac{R_2}{R_1} \right) d_{ge}},$$

$$R_1 < R < R_2, \quad t > 0, \quad R(t=0) = R_2, \quad (2.13)$$

где U — напряжение между электродами DMA, q_n — заряд частицы, R_2 — радиус внешнего электрода DMA, R_1 — радиус внутреннего электрода DMA, d_{ge} — диаметр частицы.

Если же анализатор расположить горизонтально, определенную роль в радиальном движении частиц начнет играть и сила тяжести:

$$3\pi\mu d_{ge} \frac{dR}{dt} = - \frac{Uq_n}{R \ln \frac{R_2}{R_1}} + Mg \cos \alpha, \quad (2.14)$$

где α — угол между направлением напряженности электрического поля и силой тяжести.

Это очевидным образом отразится на траекториях движения частиц (для частиц одного размера, движущихся сверху вниз и снизу вверх к центральному электроду, они будут разными (см. рис. 5)).

Следовательно, передаточные функции (зависимость числа частиц с определенным размером и зарядом (например, $d_{ge} = 1$ мкм, $q_n = 1e$), прошедших через пробоотборную щель DMA, от величины напряжения между электродами) для горизонтально и вертикально расположенных DMA при прочих равных условиях будут отличаться, причем степень их отличия, или степень деформации, будет существенным образом зависеть от плотности вещества аэрозольных частиц¹. Плотность ρ вещества исследуемых частиц аэрозоля связана со степенью деформации передаточной функции следующим образом [32]:

$$\delta = 4\pi\rho g (d_{ge})^2 R_2 L z (9Q\mu)^{-1}, \quad (2.15)$$

$$\delta = 2(A' - A), \quad 1 \leq \frac{A'}{A} \leq \frac{6}{5}, \quad (2.16)$$

$$\delta = \frac{A^4}{4} + \frac{1}{4} (8AA' - 8A^2 - A'^2)^{1/2}, \quad \frac{6}{5} \leq \frac{A'}{A} \leq 2, \quad (2.17)$$

$$\delta = \frac{A'}{2}, \quad 2 \leq \frac{A'}{A} \leq \infty, \quad (2.18)$$

где L — длина рабочего объема DMA, Q — объемный расход воздуха через DMA, z — безразмерный коэффициент, определяемый геометрией DMA; A , A' — величины полуширин передаточных функций вертикально и горизонтально расположенных DMA соответственно.

Таким образом, определяя плотность частиц различных размерных фракций и ориентируясь на зависимость $\rho(d) = \text{const } r^{d_E - D}$ для фрактальных структур, можно сделать заключение о величине фрактальной размерности исследуемых частиц. Метод был опробован на частицах полистирольного латекса и аэрозолях хлорида натрия и нитрата кальция, полученных при распылении их водных растворов и последующем осушении (блок-схема прибора, реализующего метод на практике, представлена на рис. 6).

¹ Анализ формы передаточной функции вертикально расположенного DMA достаточно подробно (теоретически и экспериментально) представлен в работе [32]. Показано, что передаточная функция вертикально расположенного анализатора подвижности не зависит от параметров анализируемых частиц и имеет вид, близкий к треугольному, с относительной полушириной порядка 10–15%.

Латексные частицы имеют сферическую форму и постоянную плотность, так как не обладают фрактальной структурой. На рис. 7 показана экспериментально наблюдаемая картина деформации передаточной функции горизонтально расположенного DMA по сравнению с передаточной функцией вертикально расположенного DMA, которые были измерены при изучении частиц полистирольного латекса диаметром $d_{ge} = 1,05 \pm \pm 0,05$ мкм и обладающих зарядом $3e$. Аналогичные измерения были проведены для латексов размером $d_{ge} = 0,80$; $1,18$ и $1,51$ мкм, что позволило построить зависимость, приведенную на рис. 8. Величина плотности латексов различных размерных фракций в пределах ошибок измерений одинакова, а ее численное значение хорошо согласуется с табличными данными ($\rho = (1,0 \pm 0,1) \text{ г см}^{-3}$).

Аналогичное отсутствие зависимости плотности вещества частиц от их размеров было зафиксировано и для аэрозоля хлорида натрия (см. рис. 8). В случае аэрозоля, распыленного из солевого раствора (раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), наблюдается значительное уменьшение плотности частиц с увеличением размерной фракции — зависимость, типичная для фрактальных объектов. Анализ зависимости $\rho = \rho(d_{ge})$ (рис. 9) показал, что для частиц соли $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $d_E - D = 1,2 \pm 0,3$. Фрактальная размерность кластера в этом случае $D = 1,8 \pm 0,3$, что наиболее близко по своей величине к значению $D = 1,77 \pm 0,03$, найденному для кластеров, агрегирующих по модели кластер-кластер [1]. Хотя данные о наличии фрактальных свойств у кластеров, образующихся при высыхании капель солевого раствора, в литературе отсутствуют, полученные результаты являются конкретной иллюстрацией очевидной возможности применения данного метода для исследования фрактальной структуры аэрозольных частиц. Метод отличается высокой чувствительностью (в существующем виде он применим для кластеров в размерном диапазоне от 0,3 мкм до 10 мкм), точностью и быстродействием; процесс измерения полностью автоматизирован.

3. Заключение

Фрактальные кластеры, состоящие из большого числа связанных макроскопических частиц (размер которых много меньше размера кластера), имеют характерную ветвистую структуру и обладают рядом особенностей, отличающих в целом все фракталы (масштабная инвариантность, самоподобие, зависимость плотности от размера агрегата). Поиск возможностей экспериментального определения фрактальной размерности (главной характеристики кластера в терминах фрактальной геометрии) является весьма актуальной и интересной задачей.

Экспериментальная диагностика фрактального аэрозоля может быть осуществлена рядом различных способов, в частности, для этой цели широко применяют *in situ*-методы. Они привлекательны своей экспрессностью и отсутствием механического воздействия на объект; в их основе лежит использование известных скейлинговых соотношений между количеством частиц в кластере, их средней плотностью в нем и его размером. Из их числа, как наиболее мощный, следует выделить метод, основанный на рассеянии излучения фрактальным веще-

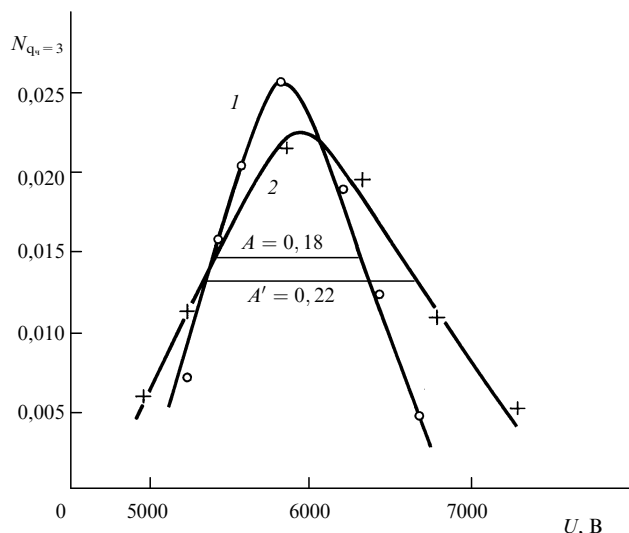


Рис. 7. Типичная экспериментально наблюдаемая картина деформации передаточной функции DMA. 1 — вертикально расположенный DMA, 2 — горизонтально расположенный DMA. Использовались частицы полистирольного латекса, $d = 1,05$ мкм

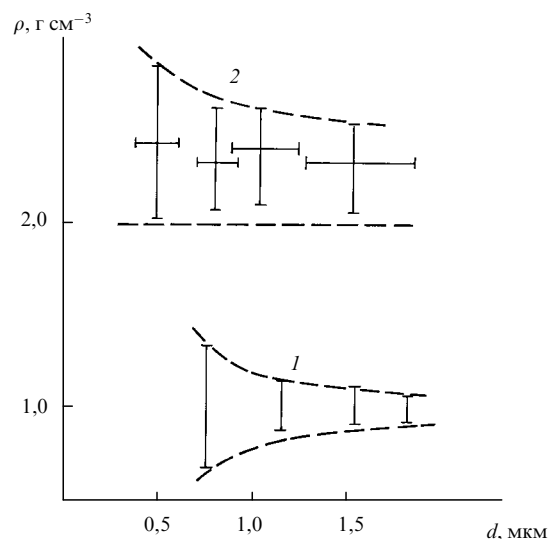


Рис. 8. Плотность частиц различных размерных фракций. 1 — частицы полистирольного латекса, 2 — частицы хлорида натрия

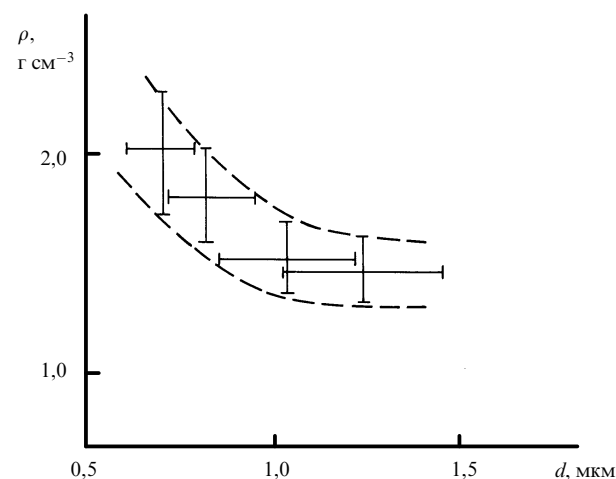


Рис. 9. Плотность частиц нитрата кальция

ством. Несмотря на некоторую осложненность теоретического описания фрактальных агрегатов с его помощью (благодаря "эффекту конечного размера", зависимости структурного фактора от распределения кластеров по массе), метод широко используется на практике. Ряд других методов использует особенности аэродинамического поведения фрактальных аэрозольных частиц в гравитационном и электрическом полях. Они весьма просты в своей реализации и рассчитаны на анализ полидисперсной пробы. Необходимо отметить, что эти методы *in situ*-диагностики фрактальных кластеров корректны лишь в том случае, когда о процессе генерации агрегатов можно с уверенностью сказать, что для всех агрегатов характерен один и тот же размер первичных частиц и один и тот же механизм фрактального роста, иначе неизбежное усреднение по величине фрактальной размерности может оказаться слишком грубым.

Список литературы

1. Смирнов Б М *УФН* **149** (2) 176 (1986)
2. Kaye B H *Part. and Part. Charact.* **8** (1) 63 (1991)
3. Schaefer D W, Hurd A J *Aer. Sci. and Technol.* **12** 876 (1990)
4. Lushnikov A A, Maksimenko V V, Pakhomov A V *J. Aer. Sci.* **20** (8) 865 (1989)
5. Hurd A J, Schaefer D W, Martin J E *Phys. Rev. A* **35** (5) 2361 (1987)
6. Schaefer D W, Olivier B J, Hurd A J *J. Aer. Sci.* **22** (Suppl. 1) S447 (1991)
7. Colbeck I, Hardman E J, Harrison R M *J. Aer. Sci.* **20** (7) 765 (1989)
8. Naumann K-H, Bunz H *J. Aer. Sci.* **23** (Suppl. 1) S361 (1992)
9. Федер Е *Фракталы* (М.: Мир, 1991)
10. Mandelbrot B B *Fractal Geometry of Nature* (New York; W.H. Freeman, 1982)
11. Михайлов Е Ф, Власенко С С *Хим. физика* **11** (4) 571 (1992)
12. Якубов Т С *Докл. АН* **303** (2) 425 (1988)
13. Карпов С В, Попов А К, Раутиан С Г *Письма ЖЭТФ* **48** (10) 528 (1988)
14. Schmidt-Ott A *J. Aer. Sci.* **19** (5) 553 (1988)
15. Schefer D W, Keefer K D *Phys. Rev. Lett.* **56** (20) 2199 (1986)
16. Weitz D A, Huang J S, Lin M Y, Sung J *Phys. Rev. Lett.* **54** (13) 1416 (1985)
17. Lin M Y, Klein R, Lindsay H M *J. Colloid and Interface Sci.* **137** (1) 263 (1990)
18. Ball H D, Schmidt P W *Phys. Rev. Lett.* **53** 596 (1984)
19. Хлебцов Н Г, Мельников А Г *Оптика и спектр.* **73** (5) 965 (1992)
20. Schaefer D W, Keefer K D *Phys. Rev. Lett.* **53** (14) 1383 (1984)
21. Schaefer D W, Martin J E, Wiltzius P, Cannell D S *Phys. Rev. Lett.* **52** (26) 2371 (1984)
22. Kutz S, Schmidt-Ott A *J. Aer. Sci.* **21** (Suppl 1) S47 (1990)
23. Schmidt-Ott A, Baltensperger U, Gaggeler H W, Jost D T *J. Aer. Sci.* **21** (6) 711 (1990)
24. Naumann K-H, Bunz H *J. Aer. Sci.* **22** (Suppl 1) (6) S161 (1991)
25. Magill J J *J. Aer. Sci.* **22** (Suppl 1) S165 (1991)
26. Colbeck I, Nueki S, Zfangfa W *J. Aer. Sci.* **22** (Suppl. 1) S365 (1992)
27. Райст П *Аэрозоли. Введение в теорию* (М.: Мир, 1987)
28. Weber A, Baltensperger U, Gaggeler H W et al. *J. Aer. Sci.* **21** (Suppl 1) S55 (1990)
29. Schmidt-Ott A *Part. and Part. Syst. Charact.* **8** (1) 35 (1991)
30. Емец Е П, Кашеев В А, Коломейцев Г Ю, Полуэктов П П *Приборы и техн. эксперимента* (1) 245 (1991)
31. Liu B Y H, Pui D Y H *J. Aer. Sci.* **5** 465 (1974)
32. Emets E P, Kascheev V A, Poluektov P P *J. Aer. Sci.* **23** (1) 27 (1992)

IN-SITU DETERMINATION OF THE FRACTAL DIMENSION OF THE AEROSOL AGGREGATES

E.P. Emets, A.E. Novoselova, P.P. Poluektov

A A Bochvar Russian Science and Research Institute of Inorganic Materials, 123060, Moscow, Russia

5-a, Ulitsa Rogova, 123060, Moscow, Russia

Tel. (7-095) 190-8559; (7-095) 190-8227

Fax 925-5972 (box A-39); 925-2896 (box A-39)

Review is given of the presently existing *in-situ* methods for diagnostics of fractal aerosol aggregates, friable ramified structures with scale-invariant geometrical characteristics. By the authors a new experimental *in-situ* method has been suggested for determining the particle fractal dimension based on the analysis of aerodynamic behaviour of aerosol particles in electric and gravitational fields and also on using the typical for fractal objects dependence of particle density on the distance from the fractal center.

Bibliography — 32 references

Received 17 December 1993, revised 12 May 1994