

Л.С. Ивлев, Б.К. Сушко, Р.З. Бахтизин

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ

Построен устойчивый и надежный алгоритм расчета внутреннего поля в двухслойной сферической частице с однородным ядром и радиально-неоднородной оболочкой, профиль неоднородности которой описывается степенной функцией. Эта модель предназначена для взаимодействия электромагнитной волны с фрактальными кластерами в рамках асимптотической модели кластера.

В статье описывается оригинальное электрооптическое устройство для исследования оптических свойств дисперсных частиц. Изучаются аэрозоли NHCl с органическими веществами (ацетон, ксилол с бутиловым спиртом), адсорбированными на их поверхность. Приводятся данные об изменениях электрооптических характеристик.

Значительная доля взвешенных частиц в различных аэродисперсных средах имеет несферическую форму. Под действием аэродинамических, электрических, магнитных и гравитационных полей они могут приобретать различную ориентацию [1,2]. Представляют определенный интерес оптические свойства ориентированных несферических частиц. Например, возникновение такого атмосферного явления, как гало, объясняется поглощением и преломлением света в ориентированных кристаллах льда. Свет далеких звезд, проходя через ориентированные пылевые облака межзвездной среды, приобретает поляризацию, а сигналы систем космической радиосвязи испытывают дополнительные помехи за счет поворота плоскости поляризации распространяющейся волны [1,3].

Электрооптическая методика дает новые возможности для изучения распространения света в ориентированных системах несферических частиц. С ее помощью могут быть получены данные об электрических, геометрических и оптических свойствах аэрозолей, при этом частицы исследуются непосредственно в воздушном потоке, без осаждения на подложку.

Первые исследования электрооптических свойств аэрозолей были проведены А.А. Спартактовым и Н.А. Толстым в 1955 г. [4]. Ими было обнаружено наличие жесткого дипольного момента у частиц аэрозолей и сделаны предположения о его поверхностной природе. В работах В.Н. Капустина с соавторами [5] исследовались аэрозоли из различных материалов, и была показана перспективность электрооптики при исследовании процессов трансформации частиц и фазовых переходов.

Авторами была разработана установка для исследования электрооптических свойств модельных аэродисперсных сред, в которых исследуемые частицы предварительно заряжаются контактным методом или в зоне коронного разряда. Применение генератора ориентирующих полей с более широкими, чем у других авторов, возможностями позволили нам проводить исследования в непрерывном режиме и получить некоторые сведения об электрооптических свойствах дисперсных частиц. Схема установки изображена на рис. 1, а.

Световой поток от источника света – лампы накаливания 1 – проходит через поляризатор 2 и направляется через систему линз в проточную электрооптическую ячейку 3. Прямой свет из источника 1 поглощается в светоловушке 4. Из генератора аэрозолей 10 исследуемые аэрозольные частицы поступают в электрооптическую ячейку 3 и попадают в межэлектродный объем, где подвергаются действию электрического поля. Свет, рассеянный аэрозольной системой, попадает на фотоумножитель 5 (ФЭУ). Электрический сигнал с выхода ФЭУ усиливается усилителем 6, выпрямляется синхронным детектором 7 и регистрируется системой регистрации 8. Измерение рассеянного светового потока производится на фоне черного тела, выполненного в виде конуса-светоловушки (4 и 9). Составными частями установки являются также задающий генератор 11 и блок 12 генератора высоковольтных прямоугольных ориентирующих импульсов. Генератор вырабатывает импульсы положительной полярности П-типа (меандр) с фронтами ≤ 1 мкс и плавно изменяющейся частотой повторения ($10^{-2} \div 10^{-4}$ Гц).

Амплитуда импульсов может меняться в пределах от 0 до 15 кВ, при этом уход напряжения на плато импульса не превышает 1%.

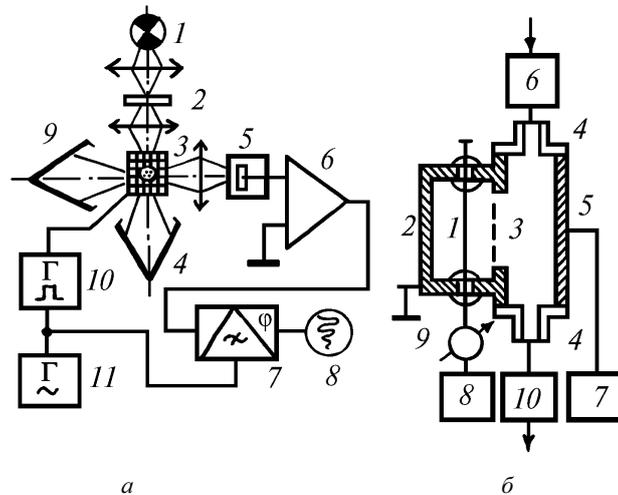


Рис. 1. Блок-схема установки для исследования электрооптических свойств аэрозолей - *а*; схема устройства для униполярной зарядки аэрозольных частиц - *б*: 8 - источник высокого напряжения 0 ÷ 15 кВ, 9 - микроамперметр 0–100 мкА для контроля тока коронного разряда

Исследуемые аэрозоли – кристаллы хлористого аммония со средним размером частиц 0,6 мкм – образованы в результате газофазной реакции паров аммиака и соляной кислоты.

Аэрозоль проходит через электрооптическую ячейку 3 в виде струи, ограниченной потоком чистого воздуха (перпендикулярно плоскости рисунка). При подаче от генератора 10 импульсов ориентирующего поля на электроды ячейки 3 осуществляется периодическая ориентация аэродисперсных частиц в электрическом поле, зависящая как от напряженности, так и от заряда, материала и состояния поверхности частиц. При этом возникают периодические изменения пространственного распределения рассеянного частицами света (индикатрисы рассеяния). Нами измерялась интенсивность светорассеяния под углом 45° к направлению падающего светового пучка.

Для краткости используем в дальнейшем термин «электрическое светорассеяние». При наложении на исследуемую систему ориентирующего поля в виде прямоугольных импульсов появляется возможность рассмотреть переходные процессы электрического светорассеяния. При включении ориентирующего поля стационарное значение ориентации частиц устанавливается лишь через некоторое время после приложения поля. Аналогично этому при включении поля создавшаяся ориентация частиц распадается под действием броуновского движения также не мгновенно. Кривые нарастания или уменьшения электрического светорассеяния при изменении значения напряженности ориентирующего поля называются кривыми релаксации светорассеяния. Вид релаксационных кривых определяется геометрическими и электрическими свойствами исследуемых частиц, а также напряженностью ориентирующего поля и окружающими условиями (наличие паров воды и веществ – загрязнителей воздуха). Как показал Випплер [6], при низких степенях ориентации аэрозолей в диапазоне частот, где не сказывается влияние постоянного дипольного момента частиц, нарастание светорассеяния описывается формулой $a/a_0 = 1 - \exp(-6 Dt)$, где D – коэффициент вращательной диффузии частиц.

Спад электрооптического эффекта описывается выражением $a = a_0 \exp(-6 Dt)$. Таким образом, исследование экспериментально полученных релаксационных кривых позволяет получить значение коэффициента вращательной диффузии D аэрозолей. По нарастанию светорассеяния после включения ориентирующего поля, измеренному на разных частотах, можно оценить отношение постоянного и индуцированного дипольных моментов [7].

Для угла рассеяния 45° были получены зависимости отклика электрооптического светорассеяния α от напряженности ориентирующего поля E при низких степенях ориентации частиц. Семейство таких кривых, снятое при разных значениях частоты повторения ориентирующих импульсов (цифры у кривых), изображено на рис.2, *а*. Из кривых видно, что при возрастании частоты повторения импульсов величина отклика электрооптического светорассеяния падает.

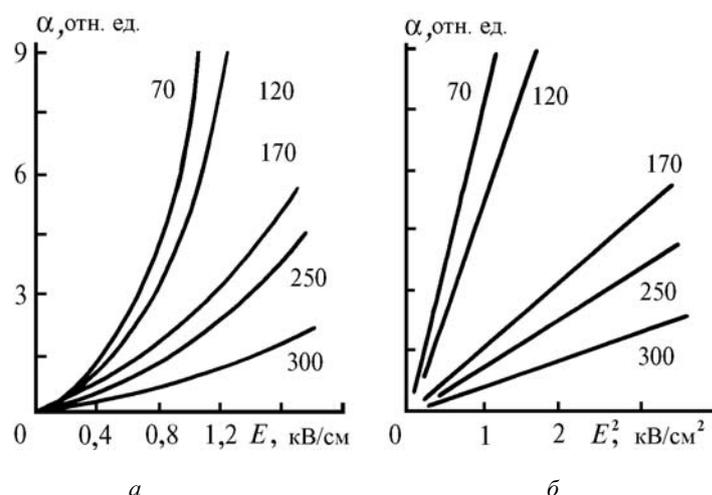


Рис. 2. Зависимость электрического светорассеяния α от напряженности ориентирующего поля (*а*) и от квадрата напряженности ориентирующего поля при низких степенях ориентации частиц (*б*)

На рис. 2, *б* изображены графики зависимости электрического светорассеяния от квадрата напряженности электрического поля, снятые при разных значениях частоты повторения ориентирующих импульсов. Из графиков видно, что при низких степенях ориентации частиц зависимость электрооптического эффекта от квадрата поля является линейной. Из наклона экспериментальных кривых $\alpha = \alpha(E^2)$ могут быть определены значения электрических поляризуемостей γ аэрозольных частиц. Однако полидисперсность реальных аэрозольных систем часто приводит к значительному завышению значения γ , теоретическое выражение для которого получено в монодисперсном приближении [7].

Изучение электрооптических явлений в заряженных аэродисперсных средах позволяет получить информацию о зарядах и электрических дипольных моментах частиц и представляет значительный интерес при исследовании процессов электризации аэрозолей и образования двойных электрических слоев. Состояние сильно развитой поверхности аэрозолей оказывает определяющее влияние на их поведение в электрических полях.

На рис. 1, *б* показана схема устройства, используемая нами для электризации аэродисперсных частиц, она подобна устройству, описанному Гевиттом [8]. Проволочный коронирующий электрод 1 расположен вдоль оси цилиндрического электрода 2, при этом часть поверхности цилиндра образована металлической сеткой 3, к которой снаружи примыкает канал зарядного объема. Этот канал, в свою очередь, образован изоляционными стенками 4 и электродом вытягивающего поля 5, представляющим собой часть цилиндрической поверхности большего радиуса, расположенной соосно с цилиндрическим электродом 2.

Заряжаемый аэрозоль из генератора аэрозолей 6 поступает в канал зарядного объема, образованный заземленной сеткой 3 и электродом вытягивающего поля 5. Газовые ионы, образующиеся в зоне коронного разряда между электродами 1 и 2, при подаче на них высокого напряжения от источника 8 через заземленную сетку 3 вытягиваются электрическим полем источника 7 в зарядный объем, где вследствие упорядоченного движения ионов происходит заряд аэрозольных частиц.

Если напряженность поля в зарядном устройстве не превышает 100 В/см, то осуществляется диффузный режим зарядки. При напряженностях поля, больших 1 кВ/см, осуществляется преимущественно ударный режим зарядки частиц. Время зарядки частиц определяется экспериментально: как частное от деления длины зарядного устройства на скорость течения аэрозвеси. При ударном режиме зарядки частиц вытягивающее поле должно создаваться источником переменного напряжения, в случае постоянного вытягивающего поля большой напряженности неизбежна потеря значительной части заряжаемых аэрозолей, осаждающихся на электроде 5. Концентрация частиц измеряется счетчиком аэрозолей АЗ-5. Заряд частиц контролируется измерителем плотности объемного заряда 10 нашей конструкции [9]. В режиме диффузной зарядки средний заряд частицы n может быть определен по формуле Уайта:

$$n = \frac{d k T}{2 e} \ln \left(1 + \frac{\pi d c N_0 e^2 t}{2 k T} \right),$$

где d – диаметр частицы; N_0 – средняя концентрация ионов; c – среднеквадратическая скорость ионов; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; e – элементарный заряд; t – время зарядки частицы.

На рис. 3,а приведены полученные при различных значениях заряда (цифры у кривых) зависимости величины электрического светорассеяния от напряженности импульсного ориентирующего поля при частоте следования импульсов, равной 1 кГц.

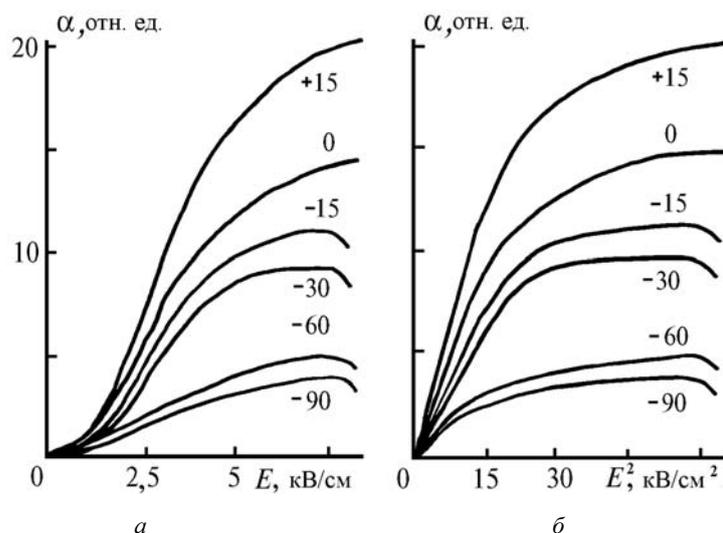


Рис. 3. Зависимость электрического светорассеяния α от напряженности ориентирующего поля для различных значений униполярного заряда частиц (а) и от квадрата напряженности ориентирующего поля (б)

Из графиков видно, что значение фотоотклика увеличивается при зарядке частиц положительными ионами и уменьшается при зарядке частиц отрицательными ионами. Эффект выражен тем ярче, чем больший заряд получают аэродисперсные частицы. При больших отрицательных зарядах (средний заряд частицы 100 e) значение отклика электрического светорассеяния почти пропадает. Наблюдаемый эффект изменения электрооптического отклика в зависимости от заряда частицы мы объясняем изменением значения постоянного дипольного момента частиц, происходящим при зарядке. Появление у частицы постоянного дипольного момента может быть объяснено за счет возникновения эффекта упорядоченной ориентации адсорбированных дипольных молекул, формирующих двойной слой частицы [1].

При электростатической адсорбции взаимодействие между адсорбированными молекулами трактуется как взаимодействие между параллельно ориентированными диполями. Момент каждого диполя определяется как природой молекулы, так и ее взаимодействием со всеми остальными диполями. Величина дипольного момента как каждой адсорбированной молекулы, так и всей частицы оказывается зависящей от общего числа адсорбированных молекул, т.е. от степени заполнения поверхности. Заполнение поверхности при адсорбции униполярных ионов различно при разных полярностях ионов из-за неодинакового положения уровня Ферми относительно энергетических зон на различных участках поверхности, зависящего, например, от степени дисперсности частиц [10]. Значения заряда на графике указаны в расчете на одну частицу.

На рис. 3,б изображено семейство графиков зависимости величины электрического светорассеяния от квадрата напряженности ориентирующего поля при частоте следования импульсов, равной 1 кГц. Значение среднего заряда, приходящегося на одну частицу, указано на рисунке. На графиках отчетливо выделяются три области, соответствующие различным степеням ориентации частиц: 1) линейная зависимость светорассеяния в начальной части кри-

вой – низкой степени ориентации, 2) перегиб кривой – средней степени ориентации, 3) пологая часть кривой – полной ориентации частиц в электрическом поле.

Установка позволяет также получать и исследовать дисперсионные зависимости отклика электрического светорассеяния от частоты переключения ориентирующего П-поля прямоугольных импульсов. График частотной зависимости электрического светорассеяния, полученный для полидисперсного ансамбля твердых анизодиаметрических частиц, имеет в общем случае два дисперсионных участка, разделенных участком с постоянным значением светорассеяния. Характерная частота, определяемая из экспериментальной кривой для участка высокочастотной дисперсии (единицы килогерц), имеет порядок величины коэффициента вращательной диффузии частиц D , а наличие участка низкочастотной дисперсии указывает на существование у аэрозолей медленной (поверхностной) электрической поляризуемости с характерными временами в десятки и сотни миллисекунд.

На рис. 4 изображены снятые в диапазоне частот $1 \div 10^4$ Гц зависимости электрического отклика для кристаллов хлорида аммония от частоты следования прямоугольных П-импульсов при фиксированной напряженности ориентирующего поля E , равной 4 кВ/см. Особенность исследуемых частиц состоит в том, что на них перед прохождением в электрооптическую ячейку был адсорбирован из газовой фазы слой молекул органического вещества. Кривая 1 соответствует частицам, подвергшимся действию паров ацетона, а кривая 2 – частицам, прошедшим в парах смеси ксилола с бутиловым спиртом (растворитель N 646).

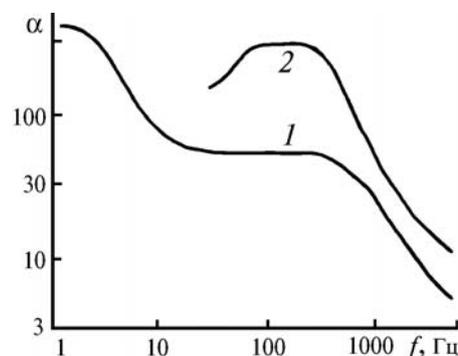


Рис. 4. Зависимость электрического светорассеяния α от частоты следования прямоугольных П-импульсов ориентирующего поля при фиксированной напряженности $E = 4$ В/см: 1 – адсорбция молекул ацетона на аэрозолях; 2 – адсорбция ксилола и бутилового спирта на аэрозолях

Видно, что адсорбция из газовой фазы паров органических веществ меняет вид частотной зависимости электрического отклика. Ход кривой 1 в области низких частот указывает на появление у частиц постоянного дипольного момента, направленного вдоль длинной оси частицы, тогда как кривая 2 показывает возможность возникновения постоянного дипольного момента, направленного вдоль короткой оси частицы [7], или, во всяком случае, изменение межфазной электрической поляризуемости.

Таким образом, электрооптическая методика дает возможность исследовать процесс адсорбции компонентов газовой среды на аэрозольных частицах. Из экспериментальной кривой 1 (рис. 4) нами определены характерные частоты участков высокочастотной и низкочастотной дисперсий. Они равны соответственно 2 кГц и 5 Гц, т.е. характерное время быстрой объемной поляризуемости исследуемых частиц в 400 раз меньше характерного времени медленной поверхностной поляризуемости. Приведенные частотные зависимости электрооптической отклика позволяют наблюдать изменения состояния поверхности частиц, связанные с адсорбцией на них органических веществ.

1. Распространение и поляризация излучения в космической среде / Долгинов А.З., Гнедин Ю.Н., Силантьев И.А. М.: Наука, 1979. 424 с.
2. Weichsimer A. J., Few A. A. // J. Geophys. Res. 1987. D 92. N 12. P. 14833–14844.
3. Dissanayake A. W., Waison P. A. // Electron. Lett. 1977. V. 13. N 5. P. 140–142.
4. Спартаков А.Л., Толстой Н.А. // ЖЭТФ. 1955. Т. 29. Вып. 3(9). С. 385.

5. Капустин В.Н., Любовцева Ю. С., Розенберг Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1975. Т. 11. N 10. С. 1015–1021.
6. Wippler C. // J. Chem. Phys. 1956. V. 53. P. 328–345.
7. Электрооптика коллоидов / Стойлов С.П., Шилов В.Н., Духин С.С. Киев: Наукова думка, 1979. 200 с.
8. Hewitt G.M. // Trans. Amer. Inst. Electr. Engng. 1956. V. 76. P. 300–307
9. Сушко Б.К., Вахизин Р.З., Ивлев Л.С. // Заводская лаборатория. 1989. N 10. С. 35–38.
10. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М. Физматгиз, 1960. 187 с.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступила в редакцию
23 ноября 1992 г.

L. S. Ivlev, B. K. Sushko, R. S. Bahizhin. Electrooptical properties of the chloride ammonia aerosols.

An original electrooptical device for the research of the optical properties of the anisotropic particles is described. The NHCl aerosols with the organic materials (acetone, xylol with the butil alcoholi) adsorbed on their surface were studied. The changes of the electrooptical characteristics are described.