

# AEROSOOLIFÜÜSIKA

## Aerosoolifüüsika kursuse programm

### Aine sisu lühikirjeldus

Ülevaade füüsikalistest protsessidest aerosoolis. Käsitletakse aerosooli põhikarakteristikuid ja mikrostruktuuri, osakeste suunatud ja kaootilist liikumist, elektrinähtusi ja valguse levimist aerosoolis, aerosoolide teket ja arengut, atmosfääriaerosooli ning aerosooli uurimise eksperimentaalseid meetodeid.

### Auditoorse töö ajakava

1. Aerosooli mõiste, põhikarakteristikud, mikrostruktuur. Aerosoolide liigitus. Osakeste jaotus lineaarmõõtmel järgi (mõõtmespekter), selle esitusviisid. (3 h)
2. Dimensioonide analüüs ja sarnasusteooria. (2 h)
3. Aerosooli mehhanika. Keskkonnatakistus osakese ühtlasel liikumisel. Osakeste pilve liikumine. Osakese relaksatsiooniaeg ja inertsiaalse jooksu teepikkus. Osakese liikumine kõverjoonelisel trajektoiril. (4 h)
4. Aerosooliosakeste stohastiline liikumine. Browni liikumine. Termiline difusioon. Turbulentne difusioon. Koagulatsioon. (3,5 h)
5. Elektrinähtused aerosoolis. Osakeste laadumise mehhanismide liigitus. Laadumine unipolaarses ionatmosfääris. Laadumine bipolaarses ionatmosfääris. Laengu mõju osakeste liikumisele. Elektrostaatiline hajumine. (4 h)
6. Aerosoolioptika. Osakese optilised omadused. Valguse hajumine aerosoolis. Valguse nõrgenemine (ekstinktsioon) aerosoolis. (3,5 h)
7. Aerosoolide teke ja areng. Faasisiirded aerosoolis. Aerosoolide tekkeviisid. Homogeenne ja heterogeenne nukleatsioon. Osakese aurustumise ja sellele kondenseerumise kiirus. Osakeste süsteemi mõõtmespektri areng. Osakese keskmine eluiga. (4 h)
8. Atmosfääriaerosool. Osakeste tekkeviisid atmosfääris. Mereline ja mandriline aerosool. Fooniaerosool ja aerosoolne õhusaaste. Mõõtmespektri struktuur ja selle areng. Aerosooli roll ilma ja kliima kujundamisel. (4 h)
9. Aerosoolide eksperimentaalse uurimise meetodid. Osakeste summaarse kontsentratsiooni määramine. Mõõtmespektri mõõtmine. Osakeste keemiline analüüs. (4 h)

### Kirjandus

1. G. M. Hidy, J. R. Brock. The dynamics of aerocolloidal systems. Pergamon Press., 1970, 379 pp.

2. C. Hinds. Aerosol technology. Properties, behaviour, and measurement of airborne particles. John Wiley & Sons, 1982, 424 pp.
3. J. H. Seinfeld, S.N. Pandis. Atmospheric chemistry and physics. John Wiley & Sons, 1998, 1326 pp.
4. N.A. Fuchs. The Mechanics of Aerosols. Pergamon Press, 1964, 408 pp.
5. N.A. Fuks. Mehanika aerazolej. M., 1955, 351 s.
6. P. Raist. Aerzoli. M., 1987, 278 s.
7. H. Grin, V. Lein. Aerzoli – põli, dõmõ i tumanõ. L., 1969, 427 s.
8. K.J. Kondratjev i dr. Atmosfernõi aerzoli. L., 1983.
9. P.M. Alabuzhev, V.B. Geronimus, L.M. Minkevich, B.A. Schehovcev. Teorija podobija i razmernostej. Modelirovanie. M., 1968.

Jooksva kontrolli osakaal eksamihindes:	kuni 50 %
Eksamile pääsemise tingimused: lahendatud.	kodused ülesanded peavad olema

Võlgnevuste likvideerimise võimalused: 1 korduseksam semestri jooksul.

Aerosoolifüüsika konspekt pdf-failina on saadaval keskkonnafüüsika instituudi kodulehel aadressil:

[http://meteo.physic.ut.ee/kkfi/index\\_files/eduard\\_tamm/AEROSOOLIFYYSIKA\\_internetis\\_2008.pdf](http://meteo.physic.ut.ee/kkfi/index_files/eduard_tamm/AEROSOOLIFYYSIKA_internetis_2008.pdf)

Konspekti peatükkide algul on toodud viited kirjandusele käesoleva programmi lõpus olevast kirjanduse nimekirjast.

# 1. Aerosooli mõiste, põhikarakteristikud, mikrostruktuur.

## Aerosoolide liigitus

Kirjandus: 2. – lk. 1-14; 3. – lk.408-428; 4. – lk. 1-20; 5. – lk. 7-30; 6. – lk. 13-21.

### 1.1. Aerosooli mõiste.

Aerosool on kahefaasiline dispersne süsteem, mis koosneb gaasilisest keskkonnast selles hõljuvate tahkete ja/või vedelate osakestega.

Termini päritolu: kreeka-saksa liitsõna  $\alpha\epsilon\rho$  (õhk) +  $\sigma\lambda$  (lahus).

Mida tähendab “hõljuma”?

Põhimõtteline termodünaamiline ebastabiilsus.

Miks aerosooli uurida? Kus aerosoolid esinevad?

Atmosfääriaerosool.

- Loodusliku tekkega (vulkaanid, liiva- ja tolmutormid, merelained – merevee pritsmed, välgu süüdatud metsa- ja stepitulekahjud).
- Inimtekkelised (tööstusettevõtete korstnad, transpordivahendite väljalasketorud, mullaharimine, tulekahjud).
- Segatekkega (atmosfääri nii loodusliku kui inimtekkelise päritoluga lisandgaaside kondensatsioon).

Inimene ja aerosool.

- Kasutamine: tootmistehnoloogias (värvimine, pulbermetallurgia, taimekaitsevahendite ja väetiste pihustamine), olmes (aerosoolpakendis kemikaalid putukatõrjeks, kosmeetilistel eesmärkidel jne.), tervise kahjustamiseks (suitsetamine), meditsiinis (pihustatud ravimite inhaleerimine, nahapinnale kandmine), sanitaarias (desinfektsioon), nanostruktuursete materjalide tootmisel, sõjaasjanduses jne.
- Võitlus aerosoolide kahjuliku toimega: tervistkahjustavate osakeste filtreerimine, tootmisprotsessi kahjustavate osakeste ja heitgaaside filtreerimine (eriti puhta ruumi tehnoloogias) jne.

### 1.2. Aerosoolide liigitus.

- Tekkemehhanismi alusel: dispersiooni- ja kondensatsiooniaerosoolid.
- Osakeste agregaatoleku alusel: vedelate ja tahkete osakestega aerosoolid.
- Osakeste suuruse järgi: peendispersne ( $d < 100$  nm), jämedispersne ( $d > 1000$  nm), vahepealne aerosool.

- Osakeste mõõtmete erinevuse alusel: polüdispersne ja monodispersne aerosool. Kus läheb piir?
- Segaalusel (N.A. Fuksi klassifikatsioon): udud, tolmud ja suitsud. Udu ja suitsu segu – suitsudu e. smog. Inglisekeelses kirjanduses on kasutusel peenem sega-alusel tehtud klassifikatsioon, kuid nende mõistete defineerimine on palju umbmäärasem kui Fuksil. Need mõisted on kasutusel põhiliselt atmosfääriaerosooli puhul: fume (vine), haze (vine), dust (tolm), fog or mist (udu), smoke (suits), smog (suitsudu), spray (pihu = udu).

### 1.3. Osakeste kuju ja keemiline koostis (mikrostruktuur, morfoloogia).

Udud on morfoloogiliselt lihtsaimad aerosoolid – vedelad osakesed on kerad. Osakeste liitumisel tekib lihtsalt suurem kera. Erandid?!

Suitsuosakesed sünnivad nukleatsiooniprotsessis kas tillukeste monokristallidena või (amorfsete ainete korral) ligilähedasel kerakujulistena. Kondenseeruva auru suure kontsentratsiooni korral võivad monokristallid kasvada küllalt suureks (NaCl!). Enamasti aga liituvad algosakesed koagolatsiooniprotsessis hõreda struktuuriga liitosakesteks – aglomeraadid, konglomeraadid e. fraktalid. Need võivad olla kerast vähe erineva kujuga (“kolmemõõtmelised”), plaaditaolised (“kahemõõtmelised”) või ketitaolised (“ühemõõtmelised”). Nende näivtihedus on palju väiksem algosakese aine tihedusest. “Kolmemõõtmelisi” osakesi saab iseloomustada keskmise läbimõõduga  $\bar{D}$  ja tuua sisse fraktaalarvu mõiste: kui osake koosneb  $n$  algosakesest läbimõõduga  $d$ , siis

$$\bar{D} \sim d \sqrt[n]{n}. \quad (1.1)$$

Uduosakeste korral on fraktaal arv  $f = 3$ , teiste osakeste korral  $f < 3$ .

Keemiline koostis võib olla milline tahes. Atmosfääris võib rääkida tüüpkoostisest sõltuvalt osakeste päritolust.

Inimese poolt tehnoloogilisteks otstarveteks (tootmine, meditsiin, kosmeetika, kahjurite tõrje jne.) tekitatud aerosoolides on kõik osakesed ühesuguse keemilise koostisega, mille määrab kasutusotstarve. Atmosfääriaerosoolis võib aga olukord olla hoopis teistsugune, sõltuvalt osakeste tekkeviisist ja aerosooli “eelajaloost”. Osakesed võivad tekkida ühest ainest (näiteks väävelhape või ammooniumsulfaat) kuid nende peale liitub kas difusiooni teel või pinnal lisandgaasidega toimuvate keemiliste reaktsioonide teel mingi teine aine (orgaanilised ained vm.), tegemist on sisemise segunemisega. Kui aga õhumasside turbulentsel segunemisel segatakse erinevatest allikatest pärinevad aerosoolid (näiteks metsade kohal õhu lisandgaasidest tekkinud ja Sahaara liivatormi genereeritud aerosoolid), siis on tegemist ainete välise segunemisega.

#### 1.4. Aerosooliosakese ekvivalentne raadius (läbimõõt).

Vedelate osakeste korral  $r_e = r$  ( $d_e = d$ ) – ekvivalentne lineaarmõõde võrdub kerakujulise osakese tegeliku mõõtmega. Teksti lühiduse mõttes kasutame edaspidi osakese raadiust  $r$  (diferentsiaal  $dd$  näeb kirja pildis halb välja); kõik raadiuse kohta allpool öeldu kehtib ka läbimõõdu  $d$  kohta.

Mittekerakujuliste tahkete osakeste korral defineeritakse rida erinevaid ekvivalentseid lineaarmõõtmeid, mida kasutatakse (ollakse sunnitud kasutama) osakese mõõtmete määramise erinevate meetodite korral.

Ruumekvivalentne raadius  $r_v$ .

Pindekvivalentne raadius  $r_s$  (optilised mõõteriistad).

Pindekvivalentse projektsiooniga kera raadius  $r_s$  (mikroskoopilised mõõteriistad).

Aerodünaamiline raadius  $r_a$  (osakese inertsi kasutamisel põhinevad mõõteriistad): aine tihedusega  $\rho_0 = 10^3 \text{ kg/m}^3$  kera raadius, mis langeb raskusväljas sama kiirusega kui vaadeldav osake.

Stokesi raadius e. liikuvuseraadius  $r_{St}$  (raskusväljas või elektriväljas liikumise kiiruse mõõtmisel põhinevad mõõteriistad): sama, mis  $r_a$ , kuid selle kujuteldava kera tihedus loetakse võrdseks osakese näivtihedusega  $\rho_p$ .

Keskkonnatakistusjõudu määrava Stokesi seaduse kehtivuse piirides on kaks viimast ekvivalentset raadiust omavahel lihtsalt seotud (tuletada!):

$$r_a = r_{St} \sqrt[3]{\frac{\rho_p}{\rho_0}}. \quad (1.4.0)$$

#### 1.5. Aerosooli kontsentratsioon ja osakeste jaotus lineaarmõõtme (ekvivalentse raadiuse) järgi.

Osakeste arv-, diameetri-, pindala-, ruumala- ja massikontsentratsioon. Kontsentratsiooni all mõistetakse osakeste eelnimetatud omaduste summaarset väärtust aerosooli ruumalaühiku kohta.

Osakeste arvu jaotust ekvivalentse raadiuse järgi kirjeldatakse jaotuse tihedusfunktsiooniga:

$$f(r) = f_n(r) = \frac{dn}{n dr} = \frac{P\{r \leq r' < r + dr\}}{dr} \quad (1.4.1)$$

$$f'(r) = f'_n(r) = \frac{dn}{dr}. \quad (1.4.2)$$

Funktsioon (1.4.1) on normeeritud ühendi, (1.4.2) aga osakeste kogukontsentratsioonini  $n$ . Vastav integraalne e. kumulatiivne jaotusfunktsioon:

$$F_n(\mathbf{r}) = P\{\mathbf{r}' < \mathbf{r}\} = \int_0^{\mathbf{r}} f_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.4.3)$$

Osakeste suhtarv (arv) aerosooli ruumalaühiku kohta raadiuse vahemikus  $[r_1, r_2]$ :

$$\frac{\Delta n_{1,2}}{n} = \int_{r_1}^{r_2} f_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = F_n(r_2) - F_n(r_1), \quad (1.4.4)$$

$$\Delta n_{1,2} = \int_{r_1}^{r_2} f'_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.4.5)$$

Valemi (1.4.1) eeskujul võib defineerida osakeste lineaarmõõtme, pindala, ruumala, üldiselt siis raadiuse suvalise astme jaotuse raadiuse järgi:

$$f_{r^v}(\mathbf{r}) = \frac{r^v}{r_k^v} f_n(\mathbf{r}). \quad (1.4.6)$$

Siin  $r_k^v$  on raadiuse  $v$ -nda astme keskvärtus.

Kui kasutatakse mõnd teist spektraalargumenti, mis on esimese argumenti ühene funktsioon, näiteks  $\ln r$ , siis vastavad jaotuse tihedusfunktsioonid on seotud vahemikku sattumise tõenäosuse võrdsuse tingimusega (näidata joonisel!):

$$f(\ln r) d(\ln r) = f(r) dr, \quad (1.4.7)$$

$$f(\ln r) = f(r) \frac{1}{\frac{d(\ln r)}{dr}} = r f(r). \quad (1.4.8)$$

Kasutatakse ka osakeste arvu jaotust nende massi järgi, vastavat jaotuse tihedusefunktsiooni tähistatakse  $f_n(m) = f(m)$ . Näidata, kuidas see funktsioon on seotud  $f(r)$ -ga!

Tihedusfunktsioonide kaudu saab arvutada osakeste mitmesuguseid keskmisi raadiusi:

$$\bar{r}_v = \sqrt[v]{r_k^v} = \left[ \int_0^\infty r^v f_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^{\frac{1}{v}} \approx \left[ \frac{1}{N} \sum_{j=1}^k r_j^v N_j \right]^{\frac{1}{v}} = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i^v \right]^{\frac{1}{v}}. \quad (1.4.9)$$

Viimaseid ligikaudseid valemeid kasutatakse nn. individuaalsete mõõtemetodite tulemuste töötlemisel, kui on mõõdetud kas  $N$  üksikosakese raadiused või  $k$  raadiusevahemikku jäävate osakeste arvud  $N_j$ ;  $r_j$  on nende vahemike keskmised raadiused. Kui  $v=1$ , on keskmine raadius, kui  $v=2$ , on ruutkeskmine raadius jne. Sageli kasutatakse geomeetrilist keskmist raadiust  $r_g$ :

$$\ln r_g = (\ln r)_k = \int_0^\infty \ln r f_n(r) dr \approx \frac{1}{N} \sum_{j=1}^k N_j \ln r_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln r_i. \quad (1.4.10)$$

### 1.5. Sagedamini esinevaid jaotuse tüüpe

Osakeste tekkeprotsessis nii aine pihustumisel kui kondenseerumisel põimuvad alati mitmed juhuslikud sündmused, seetõttu peaks osakeste arvu jaotus lineaarmõõtme järgi olema lähedane normaaljaotusele. Et normaaljaotus on võimalik vaid mõlemalt poolt tõkestamata skaalaga suuruse korral, osakese raadius  $r$  on aga altpoolt tõkestatud, siis võiks ligikaudu normaaljaotus realiseeruda raadiuse logaritmilise skaala korral. Nii see ongi peaaegu alati värskest tekkinud aerosooli korral, dispersioonierosoolide jaoks on Kolmogorov seda ka rangelt matemaatiliselt tõestanud. Selle logaritmi-normaalse (LN) jaotuse üheni normeeritud tihedusefunktsiooni kirjeldab raadiuse logaritmilises skaalas valem:

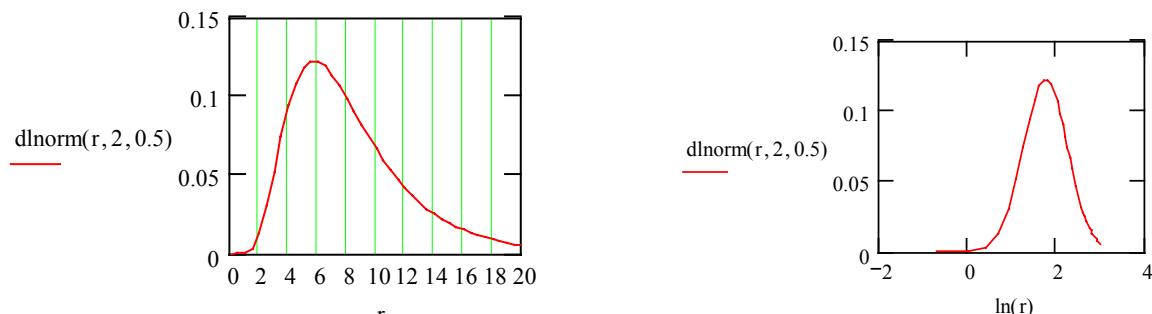
$$f_n(\ln r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp\left[-\frac{(\ln r - \ln r_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right], \quad (1.5.1)$$

kus  $\sigma_g$  on jaotuse geomeetiline standardhälve:

$$\ln^2 \sigma_g = D(\ln r) = [(\ln r - \ln r_g)^2]_k.$$

Kirjutada LN jaotuse tihedusefunktsiooni valem raadiuse lineaarskaalas!

Joonisel on esitatud LN jaotuse tihedusefunktsiooni graafiku üldkuju lineaarses ja logaritmilises teljestikus.



Joonis 1.1. Osakeste üheni normeeritud logaritmnormaalne jaotus raadiuse lineaarses ja logaritmilises skaalas

Harjutusülesanne 1. Tõestada, et tõenäosus osakese sattumiseks raadiuse vahemikku  $(r_g/\sigma_g, r_g\sigma_g)$  on 0,67. (Tõestamisel tuleb kasutada normaaljaotuse tuntud omadusi.).

LN jaotuse üks olulisi omadusi on see, et raadiuse suvalise astme jaotus on samuti LN jaotus sama geomeetrilise standardhällbega. See nähtub LN jaotuse fundamentaalteisendusest, mis esitab raadiuse  $v$ -nda astme jaotuse tihedusfunktsiooni lineaarskaalas:

$$f_{r^v}(r) = \frac{A}{\sqrt{2\pi} r \ln \sigma_g} \exp\left[-\frac{(\ln r - \ln r_{gv})^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right], \text{ kus } (1.5.2)$$

$$r_{gv} = r_g \exp(v \ln^2 \sigma_g),$$

$$A = \frac{1}{(r^v)_k} r_g^v \exp\left(\frac{v^2}{2} \ln^2 \sigma_g\right).$$

Siit saame lihtsalt suvalist järku keskmise raadiuse:

$$\sqrt[v]{r_k^v} = \int_0^\infty r^v f_n(r) dr = \int_0^\infty r^v f_{r^v}(r) dr = r_g \exp\left(\frac{v}{2} \ln^2 \sigma_g\right). \quad (1.5.3)$$

Harjutusülesanne 2. (nuputamiseks kõrgeima hinde taotlejatele). Tuletada valemid (1.5.2) ja (1.5.3).

LN jaotus on 2-parameetiline, üks neist iseloomustab keskmist raadiust ja teine  $f(r)$  laiust. Kasutatakse ka teisi 2-parameetrilisi funktsioone, mis on aga puht-empiriilised. Näit. Nykiama-Tanasawa jaotus:

$$f(r) = ar^2 \exp(-br^s). \quad (1.5.4)$$

Siin  $a$  ja  $b$  on  $s$  ja  $\bar{r}$  funktsioonid, nii on ikkagi 2 parameetrit.

Sellised kahe parameetriga funktsioonid ei kirjelda vana, eriti aga mitmest allikast pärinevat aerosooli, mille tüüpnaide on atmosfääriaerosool. Atmosfääriaerosoolile on käesolevas kursuses pühendatud eripeatükk.

## 2. Dimensioonide analüüs ja sarnasusteooria

Kirjandus: 9 – lk. 10-34

Aerosoolifüüsikas, nagu paljudel muudel füüsika ja tehnika aladel tuleb sageli uurida süsteemide ja nähtuste mudeleid ja kanda tulemused üle süsteemidele ja



nähtustele endile. See on võimalik siis, kui mudel on originaaliga sarnane. Sarnasuse kriteeriume uurib sarnasusteooria. Kui süsteemi või nähtust iseloomustavate parameetrite ja muutujate arv on suur, on nende vaheliste seoste uurimine (eriti eksperimentaalne) väga tömahukas. Sarnasusteooria ja dimensioonide analüüs võimaldavad siin parameetrite ja muutujate arvu vähendada.

Kaks füüsikalist süsteemi on sarnased, kui nad koosnevad samast arvust füüsikaliselt analoogilistest elementidest ja:

$$p_{i,1} / p_{i,2} = C_{p_i}, \quad (2.1)$$

$$q_j(t_1, \vec{r}_1) / q_j(t_2, \vec{r}_2) = C_{q_j}. \quad (2.2)$$

Siin  $i$  ja  $j$  nummerdavad kõiki elemente iseloomustavaid parameetreid  $p$  ja muutujaid  $q$ ; sarnasuseteguritel  $C$  on samad väärtused kõigi elementide korral.

Sarnasus võib olla 1) geomeetiline (lineaarmõõtmete sarnasusetegur  $C_l$ ). 2) kinemaatiline (lisaks koordinaatide  $C_l$ -le veel kiiruse ja kiirenduse tegurid  $C_v$  ja  $C_a$ ), 3) dünaamiline (lisaks eelnevale veel massi sarnasusetegur  $C_m$ ). Kõrgema järgu sarnasus eeldab madalama järgu sarnasuse olemasolu.

Ühikute süsteemi loomisel on põhisuuruste ja nende arvu valik vaba ainult ühe kitsendusega – nende dimensioonid peavad olema sõltumatud. Ühikute süsteemi tuletatud suuruse defineeriv valem sisaldab max. põhisuuruste astmefunktsioone. Siit tuleneb tuletatud suuruse dimensioonivalemi kuju (kasutame SI-d ja piirdume mehhaanika suurustega):

$$[p_i] = L^{\lambda_i} M^{\mu_i} T^{\tau_i}. \quad (2.3)$$

Füüsikalise suuruse sarnasusetegur avaldub valitud ühikute süsteemi põhisuuruste sarnasusetegurite kaudu täpselt nii, nagu vastava suuruse dimensioon avaldub põhisuuruste dimensioonide kaudu. Näiteks:

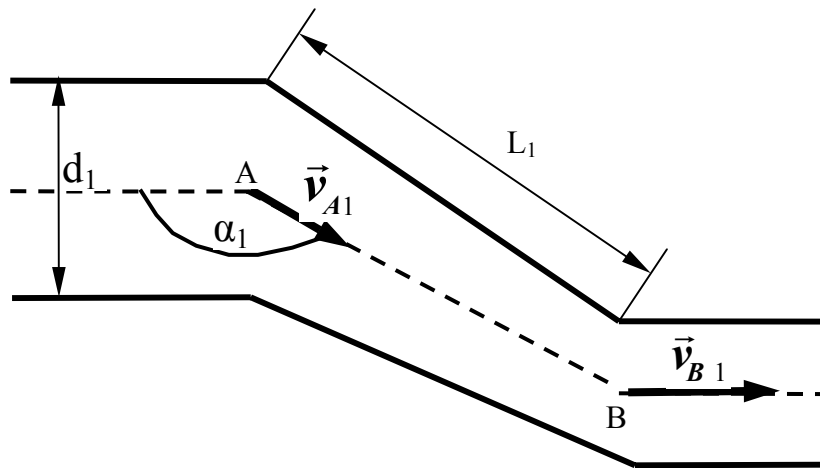
$$C_v = \frac{v_{x,1}}{v_{x,2}} = \frac{dx_1/dt_1}{dx_2/dt_2} = \frac{dx_1/dt_1}{dx_2/dt_2} = C_l C_t^{-1}. \quad (2.4)$$

Kahe süsteemi sarnasuseks on tarvilik ja piisav, kui süsteeme iseloomustavatest parameetritest ja muutujatest (nende koguarv olgu  $n$ ) moodustatud kõigi võimalike dimensioonitute kombinatsioonide – sarnasuse kriteeriumide - väärtused kahe süsteemi korral on võrdsed:

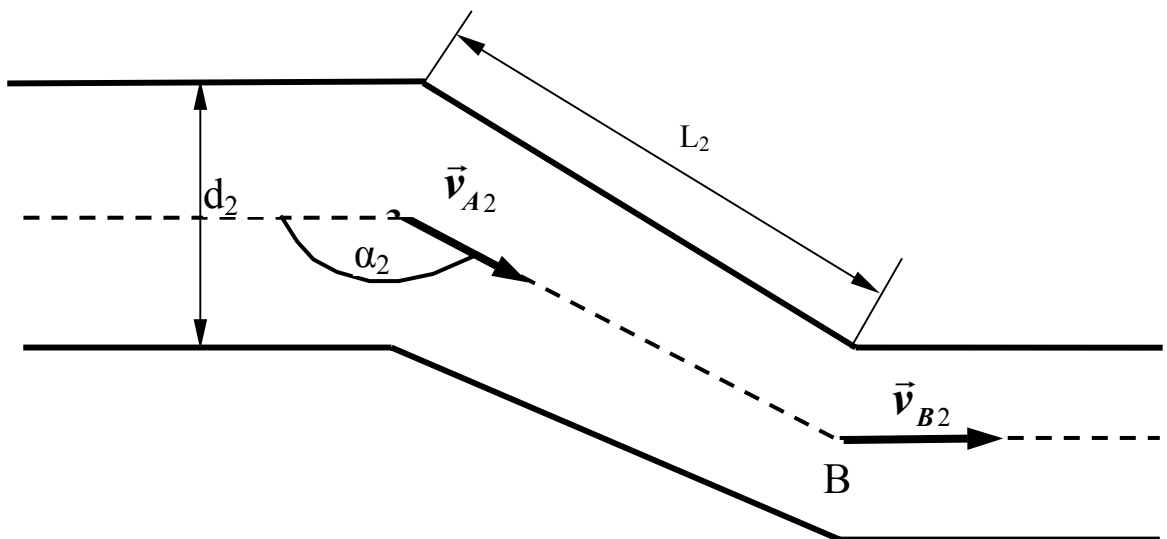
$$\Pi_{k,1} = \Pi_{k,2}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (2.5)$$

Sarnasuse kriteeriumide arv võib olla piiramatult, kuid sõltumatuid on nende hulgas  $n-v$ , kus  $v$  on kasutatava ühikute süsteemi põhisuuruste arv. Sõltumatute sarnasusekriteeriumide leidmiseks vaatleme kahte meetodit.

## MUDEL



## NATUUR



**Geomeetriliselt ja kinemaatiliselt sarnased süsteemid**

**Süsteemi parameetrid:  $d$ ,  $L$ ,  $\alpha$**

**Muutuja:  $\vec{v}$**

**1. Dimensioonvalemi meetod.** Määraku süsteemi olekut või nähtuse käiku  $n$  suurust  $s_1, s_2, \dots, s_n$ . Sarnasuse kriteeriume saab moodustada nende suuruste astmefunktsioonide korrutisena:

$$\Pi = s_1^{z_1} s_2^{z_2} \dots s_n^{z_n}. \quad (2.6)$$

$\Pi$  dimensioonitusest ja valemist (2.3) saame:

$$L^0 M^0 T^0 = L^{\lambda_1 z_1 + \lambda_2 z_2 + \dots + \lambda_n z_n} M^{\mu_1 z_1 + \mu_2 z_2 + \dots + \mu_n z_n} T^{\tau_1 z_1 + \tau_2 z_2 + \dots + \tau_n z_n}, \quad (2.7)$$

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 z_1 + \lambda_2 z_2 + \dots + \lambda_n z_n &= 0 \\ \mu_1 z_1 + \mu_2 z_2 + \dots + \mu_n z_n &= 0 \\ \tau_1 z_1 + \tau_2 z_2 + \dots + \tau_n z_n &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (2.8)$$

(2.8) on enamasti alamääratud võrrandisüsteem astendajate  $z_i$  määramiseks. Sellistel süsteemidel on üldjuhul lõpmatu hulk lahendeid, kuid sõltumatuid on nende hulgas  $n-r$ , kus  $r$  on süsteemi maatriksi astak (mis see on?). Kui  $s_i$ -de hulgas leidub vähemalt 3 (põhisuuruste arv!) sõltumatute dimensioonidega suurust, siis  $r=3$ . Mingi suvalise sõltumatute lahendite hulga saame, kui süsteemis (2.8) anname  $n-3$  korda ( $n-3$ )-le muutujale suvalised (võimalikult lihtsad – väikesed täisarvud või 0) väärtused ja lahendame süsteemi nendel  $n-3$  juhul:

$$\left. \begin{aligned} z_{1,j}, z_{2,j}, \dots, z_{n,j} \\ j = 1, 2, \dots, n-3. \end{aligned} \right\} \quad (2.9)$$

Vastav sõltumatute sarnasuse kriteeriumide hulk :

$$\left. \begin{aligned} \Pi_j = s_1^{z_{1,j}}, s_2^{z_{2,j}}, \dots, s_n^{z_{n,j}} \\ j = 1, 2, \dots, n-3. \end{aligned} \right\} \quad (2.10)$$

Nende kriteeriumide suvaliste astmete korrutistena võib saada uusi sarnasuse kriteeriume.

**2. Diferentsiaalvõrrandi meetod.** On tuntud süsteemi või nähtust kirjeldav diferentsiaalvõrrand, näit. sundvõnkumise võrrand viskoosse hõõrdejõuga lineaarses mehhaanilises süsteemis:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + h \frac{dx}{dt} + k x = F_0 \sin \omega t. \quad (2.11)$$

Võrrandi kõik liikmed on samadimensionaalsed. Dimensiooni määramisel ei mängi rolli diferentsiaali tähis. Jagades nüüd kõik liikmed ühega nendest (antud juhul näit. esimese liikmega  $\frac{m x}{t^2}$ , saame dimensioonitud suurused, mis ongi sarnasuse

kriteeriumid. Ka kõikide mittealgebraaliste funktsioonide argumentid kui dimensioonitud suurused loetakse sarnasuse kriteeriumideks. Antud juhul saamegi just  $n-3=7-3=4$  sõltumatut kriteeriumi:

$$\Pi_1 = \frac{ht}{m}; \quad \Pi_2 = \frac{kt^2}{m}; \quad \Pi_3 = \frac{F_0 t^2}{mx}; \quad \Pi_4 = \omega t. \quad (2.12)$$

Formuleerime nüüd sarnasusteooria ühe põhiteoreemidest –  $\Pi$ -teoreemi: *Nähtust iseloomustavate suuruste vahelist funktsionaalset seost saab väljendada nendest suurustest moodustatud sõltumatute sarnasuse kriteeriumide vahelise seosena. See teoreem võimaldab vähendada nähtust iseloomustavate suuruste arvu ja seega lihtsustada võrrandeid ja vähendada eksperimentaalse uurimistöe mahtu. Saadud tulemused on rakendatavad kõikidele sarnastele süsteemidele. Seega:*

$$\begin{aligned} s_i &= f(s_1, s_2, \dots, s_{i-1}, s_{i+1}, \dots, s_n) \Rightarrow \\ \Pi_j &= \varphi(\Pi_1, \dots, \Pi_{j-1}, \Pi_{j+1}, \dots, \Pi_{n-\nu}). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Viimane valem ei ole vastuolus sarnasuse kriteeriumide sõltumatuse nõudega, mis keelab  $\Pi_j$  avaldumise temast sõltumatute kriteeriumide astmete korrutisena. Kõik teistsugused funktsioonid on lubatud.

### 3. Aerosooli mehhaanika

Kirjandus: 2. – 3. ja 5. ptk.; 3. – p. 8.1-8.4, 8.7; 6. – lk. 48-82; 4. ja 5. – vt. alapunktide juures

#### 3.1. Sarnasuskriteeriumid osakese liikumisel keskkonnas.

Aerosoolis on osakeste arvkontsentratsioon peaaegu alati nii väike, et osakeste omavahelist mõju võib mitte arvestada, osake liiguks nagu lõpmatu ulatusega keskkonnas. Aerodünaamilise raadiusega  $r_a \equiv r$  osakesele, mis liigub mingi välisjõu  $\vec{F}_v$  mõjul, mõjub keskkonnatakistuse jõud  $\vec{F}_t = -\vec{F}_v$ , nii et kiirus  $\vec{v} = \text{const}$ .  $\vec{F}_t$  sõltub osakese parameetritest  $r$  ja  $v$  ning keskkonna parameetritest: sisehõõrdetegurist  $\eta$ , tihedusest  $\rho$  ja molekulide vaba tee keskmisest pikkusest  $l$  nende kaootilisel liikumisel:

$$F_t = f(r, v, \eta, \rho, l). \quad (3.1)$$

Nendest suurustest koostatud dimensioonitu kombinatsiooni üldkuju:

$$\Pi = r^{z_1} v^{z_2} \eta^{z_3} \rho^{z_4} l^{z_5} F^{z_6}. \quad (3.2)$$

Arvestades vaadeldavate suuruste dimensioone SI-s, saame  $\Pi$  dimensioonivalemi:

$$[\Pi] = L^0 M^0 T^0 = L^{z_1+z_2-z_3-3z_4+z_5+z_6} M^{z_3+z_4+z_6} T^{-z_2-z_3-2z_6}. \quad (3.3)$$

Siit tuleneb alamääratud võrrandisüsteem astendajate  $z_i$  määramiseks:

$$\left. \begin{aligned} z_1 + z_2 - z_3 - 3z_4 + z_5 + z_6 &= 0 \\ z_3 + z_4 + z_6 &= 0 \\ -z_2 - z_3 - 2z_6 &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (3.4)$$

Sõltumatuid sarnasuskriteeriume on siin  $6-3=3$ . Lõpmatust hulgast võimalikest  $\Pi$ -dest võib valida suvalised kolm, mis ei ole avaldatavad üksteise kaudu astmete korrutisena. Anname kolmele  $z_i$ -le suvalised väärtused ja lahendame (3.4), teeme seda 3 korda. Siin on etteantavad suurused ja nende väärtused valitud nii, et saada aerosooli mehhaanikas üldkasutatavad  $\Pi$ -d.

1. Valime  $z_2 = z_3 = z_4 = 0$ . Lahendamisel saame  $z_6 = 0$ ;  $z_1 = -z_5$ . Valinud  $z_1 = -1$ , saame Knudseni arvu:

$$\Pi_1 = \frac{l}{r} = \text{Kn}. \quad (3.5)$$

2. Valime  $z_5 = z_6 = 0$ ,  $z_1 = 1$ . Lahendamisel saame  $z_4 = z_2 = 1$ ,  $z_3 = -1$ , siit tuleb Reynoldsi arv:

$$\Pi_2 = \frac{rv\rho}{\eta} = \text{Re}. \quad (3.6)$$

**Re** füüsikaline sisu (üks võimalik variant): osakese poolt kaasahaaratava gaasimassi kiirendamiseks vajaliku nn. inertsiaaljõu ja osakesele mõjuva keskkonnatakistusjõu suhe.

3. Valime  $z_3 = z_5 = 0$ ,  $z_6 = 1$ . Lahend:  $z_4 = -1$ ,  $z_1 = z_2 = -2$ , saame frontaal-takistuse teguri ehk kujuteguri:

$$\Pi_3 = \frac{F_t}{\rho v^2 r^2} = \Psi. \quad (3.7)$$

Korrutades  $\Psi$  arvulise konstandiga  $2/\pi$ , omandab see füüsikalise sisu: takistusjõu ja frontaalse dünaamilise rõhu jõu  $\frac{\rho v^2}{2} \cdot \pi r^2$  suhe. Fuchsi raamatus (4, 5) näiteks

ongi kasutatud just sellist sarnasuskriteeriumi  $\psi'$ , samuti on seal **Re** avaldises  $r$  asemel  $d = 2r$ , tähistame  $\text{Re}' = \text{Re}/2$ .

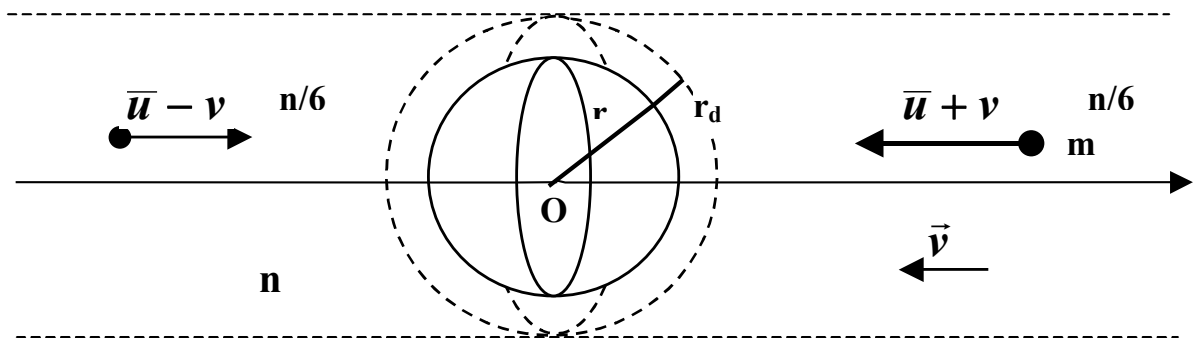
Seega osakesele mõjuv keskkonnatakistuse jõud on määratud **Kn**- ja **Re**-ga, sõltuvuse katselisel uurimisel piisab funktsiooni  $\Psi = f(\text{Re}, \text{Kn})$  määramisest.

Väga väikesi osakesi võib modelleerida suurematega vaakumis, suuremate osakeste kohta võib üle kanda makroskoopiliste keradega vedelikus tehtud katsete tulemusi.

### 3.2. Keskkonnatakistus $Kn \gg 1$ korral.

Kirjandus: 4, §6; 5, §6.

Kehade liikumisel vedelas või gaasilises keskkonnas haarab liikuv keha selle pinna lähedase keskkonnakihi kaasa, selle kihi ja naaberkihtide vaheline sisehõõrdejõud takistab keha liikumist; nii tekibki keskkonnatakistusjõud. Vedelikus kleepuvad keha pinnaga vahetus kontaktis olevad molekulid pinnale. Gaasis sellist kleepumist ei ole; gaasi molekulide põrked suure keha pinnaga on mitte-elastsed, molekulid annavad kehale üle oma impulsi pinnasihilise (tangentsiaal-) komponendi (miks just tangentsiaalkomponendi?), liikudes kuni järgmise põrkeni teise gaasimolekuliga pinna sihis sellega kaasa. See kaasaliikuvate molekulide kiht on analoogiline kleepunud kihiga vedelikus, ainult see kiht, tänu põrgetele naaberkihtide molekulidega, “jäab pinnast maha, libiseb” selle suhtes. Põhiline on, et suur keha tekitab molekulide kaootilise liikumise pildis häirituse, anisotroopia. Siin vaatleme juhtu  $r \ll l$ . Sellisel juhul molekulide põrked osakesega on peaaegu elastsed (miks?) ja osake ei riku molekulide kiiruste jaotust (ei haara keskkonda kaasa). Takistusjõudu saab arvutada molekulaarkineetiliste meetoditega, saadakse valem (tuletada see gaasi lihtsustatud mudeli baasil!):



Joonis 3.1. Gaasi lihtsustatud mudel.

$$F_t = \frac{6\pi\eta(r + r_d)^2 v}{4,5\varepsilon l}, \quad (3.8)$$

või dimensioonitul kujul:

$$\Psi = \frac{6\pi}{4,5\varepsilon} \frac{1}{\text{ReKn}}, \quad \Psi' = \frac{2}{\pi} \Psi = \frac{12}{4,5\varepsilon} \frac{1}{\text{ReKn}}. \quad (3.9)$$

Siin  $v$  on osakese kiirus keskkonna suhtes (lõpmata kaugel osakesest),  $r_d$  on molekuli raadius,  $\eta = \varepsilon n m \bar{u} l$  on gaasi sisehõõrdetegur,  $n$  ja  $m$  on gaasimolekulide arvtihedus ja mass,  $\bar{u}$  on nende keskmise kiirus,  $\varepsilon$  on  $\eta$  valemi

tuletusviisist sõltuv tegur, erinevad autorid on saanud  $\varepsilon = 0,31 \dots 0,35$ ; kõige tunnustatum on väärtus 0,35. Valemi (3.8) tuletamisel arvestati, et molekulide põrked alluvad peegeldumise seadusele ja osakese mass on palju suurem molekuli omast. Kui arvestada põrgete tegelikku difuusset iseloomu (iga gaasimolekul põrkub ühe pinnamolekuliga, pinda ei saa molekulaartasandil vaadelda siledana, “peegelpinnana”) ja osakese massi  $m_0$  lõplikkust, saame parandatud valemi:

$$F_t = \frac{6\pi\alpha\eta(r+r_d)^2 v}{4,5\varepsilon l \sqrt{1 + \frac{m}{m_0}}}. \quad (3.10)$$

Koefitsient  $\alpha$  sõltub osakese pinna iseloomust (tegelikult sellest, kas on tegemist elastse, poolelastse või mitte-elastse, difuusse või peegelpõrkega); Millikan sai katsetest õlitilkadega  $\alpha = 1,365$ . Info puudumisel kasutatakse seda väärtust ka teiste ainete korral.

Osakese mehhaaniline liikuvus  $B$  on osakese kiirus keskkonna suhtes ühikulise välisjõu mõjul. Siin vaadeldava väikeste osakeste piirkonna jaoks saame valemi (3.10) abil Epsteini valemi:

$$B = \frac{v}{F_v} = \frac{v}{F_t} = \frac{4,5\varepsilon l \sqrt{1 + \frac{m}{m_0}}}{6\pi\alpha\eta(r+r_d)^2}. \quad (3.11)$$

Epsteini valemi kehtivuspiirkond on altpoolt piiratud  $r = 1,7$  nm-ga, väiksemate osakeste korral ei kehti  $\alpha$  eeltoodud väärtus ka õlitilkade korral. “Õhu molekuli” raadiuse hinnanguliseks väärtuseks võib võtta 0,37 nm.

### 3.3 Keskkonnatakistus $Kn \ll 1$ , $Re \ll 1$ korral.

Kirjandus: 4., §7; 5, §7.

Siin kehtivad viskoosse vedeliku hüdrodünaamika seadused. Stokes sai kerakujuliste osakeste jaoks Navier’-Stokesi diferentsiaalvõrrandite süsteemi lahendina:

$$F_t = 6\pi\eta r v, \quad B = \frac{1}{6\pi\eta r}. \quad (3.12)$$

Siit tuleneb rakenduste jaoks oluline valem kerakujulise osakese raskusjõu väljas langemise (sadestumise) jaoks gaasilises keskkonnas:



$$\mathbf{v} = \frac{2r^2 g \rho_p}{9\eta}, \quad (3.12a)$$

kus  $\rho_p$  on osakese tihedus,  $g$  on raskuskiirendus.

Valemi (3.12) tuletamisel tehtud paljudest lihtsustavatest eeldustest ei pea gaaside korral üldse paika pinnale jäigalt kleepunud kihi olemasolu eeldus. Osakese pinnast umbes gaasimolekulide keskmise vaba tee pikkuse kaugusel olev gaasikiht liigub küll osakesega kaasa, kuid väiksema kiirusega, see “libiseb” osakese pinnal. Libisemine vähendab takistusjõudu, parandusteguri tuletas kvalitatiivsete arutluste teel Cunningham (korrata neid arutlusi!):

$$F_t = \frac{6\pi\eta r v}{1 + A\text{Kn}}, \quad B = \frac{1 + A\text{Kn}}{6\pi\eta r}. \quad (3.13)$$

$A$  on katsetest määratav konstant, sõltub jällegi pinnaomadustest. Dimensioonitu kuju:

$$\Psi_{St} = \frac{6\pi}{\text{Re}}, \quad \Psi_{Cu} = \frac{6\pi}{\text{Re}(1 + A\text{Kn})}, \quad \text{või} \quad (3.14)$$

$$\Psi'_{St} = \frac{24}{\text{Re}'}, \quad \Psi'_{Cu} = \frac{24}{\text{Re}'(1 + A\text{Kn})}. \quad (3.14a)$$

### 3.4. Keskkonnatahistus $\text{Kn} \approx 1$ , $\text{Re} \ll 1$ korral.

Kirjandus: **4**, §§ 8, 9; **5**, §§ 8, 9.

Selles nn. üleminekupiirkonnas pole isegi kvalitatiivseid teoreetilisi hinnanguid takistusjõu valemi täpsustusele, mis oleksid tunnustust pälvinud. Üldkasutatav on Millikani empiiriline valem, mille ta sai katsetest õlitilgakestega:

$$F_t = \frac{6\pi\eta r v}{1 + A\text{Kn} + Q\text{Kn} \exp(-\frac{b}{\text{Kn}})}. \quad (3.15)$$

Tähistame  $\Omega = \left\{ 1 + \text{Kn} \left[ A + Q \exp(-\frac{b}{\text{Kn}}) \right] \right\}^{-1}$ , saame liikuvuse jaoks:

$$B = \frac{1}{6\pi\eta r \Omega}. \quad (3.16)$$

Millikani valem annab piirjuhul  $Kn \ll 1$  Cunninghami valemi, piirjuhul  $Kn \gg 1$  aga Epsteini valem. Tõepoolest, viimasel juhul saame:  $B \approx \frac{l(A+Q)}{6\pi\eta r^2}$ , mis langeb

kokku parandusteta Epsteini valemiga, kui tähistada  $A+Q \approx \frac{4,5\varepsilon}{\alpha}$ . A ja Q

väärtused sõltuvad oluliselt osakese pinnaomadustest, samuti keskmise vaba tee pikkuse  $l$  valitud väärtusest:  $A = 0,8 - 1,4$ ;  $Q = 0,23 - 0,5$ . Kui lugeda õhu jaoks normaaltingimustes  $l = 60$  nm, siis võib mingi keskmisena kirjanduse andmetest võtta  $A = 1,2$ ;  $Q = 0,4$ ;  $b$  väärtuseks võib võtta 0,9.

Väga väikeste osakeste korral sõltub pörgete iseloomu näitav konstant  $\alpha$  osakese raadiusest. Kui  $r > 1,7$  nm, tuleb  $\alpha = 1,36$  (enamuse pörkeid on difuussed);  $r < 1$  nm korral on Epsteini valem katsetega kooskõlas, kui  $\alpha = 1$  (peegelpörked). Seega tuleb nii Epsteini kui Millikani valemite kasutamisel  $r < 1,7$  nm korral eraldi uurida konstantide väärtusi.

Harjutusülesanne 3. Lugesdes Millikani valemi täpselt, teha kindlaks kerakujulise osakese raadiuse alumine piir Stokesi ja Cunninghami valemite jaoks, mille korral need annavad veel vähemalt 1% täpsuse.

Harjutusülesanne 4. Leida valemid kerakujulise osakese langemiskiiruse arvutamiseks õhus Maa raskusväljas Stokesi, Cunninghami ja Millikani valemite alusel. Tabuleerida langemiskiirus raadiuse vahemikus 10 nm kuni 50  $\mu\text{m}$  ( $r$  väärtused geomeetrilises jadas sammuga  $\sqrt[4]{10}$ ).

### 3.5. Keskkonnatakistus $Re > 1$ ja $Re \gg 1$ korral.

Kirjandus: 4. – 45

Suurte  $Re$  väärtuste korral ei saa Navier'-Stokesi võrrandites jätta arvestamata keskkonna kiirendamist arvestavaid liikmeid (nn. inertsiaal jõude). Siis  $F_t$  on võrdeline kiiruse kõrgema astmega kui 1, ja liikuvus sõltub kiirusest. Teoreetiliselt tuletatud Oseeni valem

$$F_t = 6\pi\eta r v \left(1 + \frac{3}{16} Re'\right) \quad (3.17)$$

annab ainult veidi parema täpsuse kui Stokesi valem. Siin tuleb kasutada suurte keradega vedelikes tehtud katsete tulemusi sarnasusteooria vahendusel. Et vaadeldaval juhul  $Kn \ll 1$ , siis  $Kn$  ei mõjuta takistusjõu väärtust ja  $F_t$  sõltuvuse eksperimentaalsel uurimisel  $r$ -st,  $v$ -st ja teistest eelpool märgitud parameetritest piisab kahe sarnasuskriteeriumi vahelise seose määramisest:  $\Psi = \Psi(Re)$  või  $\Psi' = \Psi'(Re')$ . Fuchsi raamatus on katsetulemused esitatud

tabelis 5. Tulemuste interpoleerimiseks on püütud saada empiirilisi valemeid, näit. Kljatško oma:

$$\Psi' = \frac{24}{\text{Re}'} + \frac{4}{\sqrt[3]{\text{Re}'}}. \quad (3.18)$$

See valem on vahemikus  $3 < \text{Re}' < 400$  katseandmetega kooskõlas 2% täpsusega.

$$\begin{aligned} \Psi' &= \frac{24}{\text{Re}'} && \text{Re}' < 0.1 \text{ (Stokesi valem)}, \\ \Psi' &= \frac{24}{\text{Re}'} \left[ 1 + \frac{3}{16} \text{Re}' + \frac{9}{160} \text{Re}'^2 \ln(2\text{Re}') \right] && 0.1 < \text{Re}' < 2, \\ \Psi' &= \frac{24}{\text{Re}'} (1 + 0.15 \text{Re}'^{0.687}) && 2 < \text{Re}' < 500, \\ \Psi' &= 0.44 && 500 < \text{Re}' < 10^5 \end{aligned} \quad (3.18a)$$

Erinevalt alumisest piirist ei saa Stokesi jt. valemite antud täpsusega kehtivuse ülemist piiri raadiuse järgi üheselt määrata, sest see sõltub ka kiirusest. Ülemise piiri saab küll määrata mingi kindla jõuvälja korral, näit. Maa raskusvälja korral. Sel juhul tuleb  $\Psi'$  avaldises takistusjõud asendada osakese raskusjõuga siis saame:

$$\Psi' = \frac{8gr\rho_p}{3v^2\rho}, \quad \text{Re}' = \frac{2\rho v r}{\eta}. \quad (3.19)$$

Et meid huvitab praegu etteantud raadiusega osakese langemiskiirus, siis kombineerime  $\Psi'$  ja  $\text{Re}'$  nii, et vabaneda  $v$ -st:

$$\text{Re}'^2 \Psi' = \frac{32r^3 \rho_p \rho g}{3\eta^2}. \quad (3.20)$$

Viimase avaldise väärtusele tabelist saadud  $\text{Re}'$  väärtuse järgi arvutame  $v$ , mida saab võrrelda valemitest arvatud väärtustega.

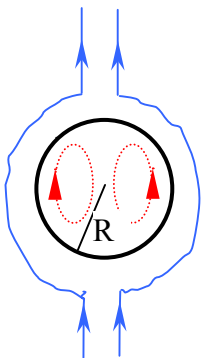
Harjutusülesanne 5 (kõrgeima hinde taotlejaile). Leida kerakujulise osakese raadiuse ülemine piir Stokesi valemi jaoks, mille korral tihedusega  $\rho_p = 1000 \text{ kg m}^{-3}$  osakese langemiskiiruse arvutamisel Maa raskusväljas teoreetiline viga ei ületa 1%. Õigeks väärtuseks lugeda Fuchs'i tabelist saadu. Tabeliväärtuste vahel tuleb interpoleerida; õigem oleks küll tabelis esitatud sõltuvusele  $\log(\text{Re}'^2 \Psi') = f(\log \text{Re})$  leida sobiv lähendusvalem.

### 3.6. Osakeste pilve liikumine.

Kirjandus: 4, § 13; 5, § 13.

Osakeste küllalt suure arvtiheduse korral hakkab ilmne osakestevaheline aerodünaamiline vastasmõju: iga osake haarab keskkonda kaasa, teised liiguvad siis liikuvast keskkonnast, mistõttu keskkonnataktus igale osakesele on väiksem kui üksiku osakese liikumisel. Osakeste arvtiheduse teatud väärtusest alates haaratakse keskkond täielikult kaasa ja pilv liigub kui tervik – osakesed koos gaasiga nende vahel moodustavad makrokeha. Formuleerime tingimuse, mille korral pilv liigub kui tervik, st., pilv ei ole läbipuhutatav. Vaatleme lihtsuse mõttes kerakujulist pilve. On ükskõik, kas osakesed (pilv) liiguvad(b) seisvas gaasis või voolav gaas uhub pilve, haarates seda kaasa.

Konkreetsuse mõttes vaatame raskusväljas asuvaid osakesi. Lääbipuhutavas pilves langevad osakesed kiirusega, mis Stokesi valemi kehtivuse piirkonnas on määratud valemiga (3.12a). Mittelääbipuhutatav pilv langeb aga kui suur vedel osake kiirusega  $v_{\Sigma}$ ; selles tekib tangentsiaalsete takistusjõudude tõttu sisemine keeris (vt. joonis), mis vähendab takistusjõudu, nii et Stokesi valemis asendub 6 5-ga. Et gaasi mass pilves on tasakaalustatud üleslükkejõuga, on pilve raskusjõud määratud osakeste kogumassiga. Takistusjõu ja raskusjõu võrdsusest saame:



$$5\pi\eta R v_{\Sigma} = \frac{4}{3}\pi R^3 n \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_p g,$$

$$v_{\Sigma} = \frac{16\pi R^2 n r^3 \rho_p g}{45\eta}. \quad (3.21)$$

Pilve käitumise määrab valemitest (3.21) ja (3.12a) leitavate kiiruste suhe:

$$\kappa = \frac{v_{\Sigma}}{v_1} = \frac{8}{5}\pi R^2 r n. \quad (3.22)$$

Kui  $\kappa \gg 1$ , siis on pilv mittelääbipuhutatav, kui  $\kappa \ll 1$ , on pilv läbipuhutatav, kui  $\kappa \approx 1$ , on pilv osaliselt läbipuhutatav. Mittelääbipuhutatav pilv on stabiilne, “tuul ei pääse sisse”, pilv liigub tuulega kaasa.

Sageli määrab pilve käitumist mitte ainult osakeste kogumass, vaid ka pilvesisese gaasi tiheduse erinevus välise gaasi omast (veeauru suur hulk pilves, temperatuuri tõus pilves osakeste poolt neelatud päikesekiirguse tõttu vm.).

### 3.7. Aerosooliosakeste kiirendusega liikumine ühemõõtmelisel juhul $Re < 1$ korral.

Kirjandus: 4, § 17; 5, § 17

Vaatleme siin lihtsaimat erijuhtu, kus võib jätta arvestamata keskkonna kiirendamiseks vajalikud jõud. Osakese liikumise diferentsiaalvõrrand välisjõu  $F_x$  ja keskkonnatakistusjõu koosmõjul sellisel juhul avaldub:

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = F_x - 6 \pi \eta r \Omega \frac{d\mathbf{x}}{dt}, \text{ või} \quad (3.23)$$

$$m \frac{d\mathbf{v}_x}{dt} + 6 \pi \eta r \Omega \mathbf{v}_x = F_x. \quad (3.24)$$

Kui  $F_x = \text{const}$ , näit.  $F_x = mg$ , siis saame lihtsa mittehomogeense diferentsiaalvõrrandi:

$$\frac{d\mathbf{v}_x}{dt} + \frac{\mathbf{v}_x}{\tau} = \mathbf{g}, \quad \text{kus} \quad (3.25)$$

$$\tau = \frac{m}{6 \pi \eta r \Omega} = m B = \frac{2 \rho_p r^2}{9 \eta \Omega} \quad (3.26)$$

on aja dimensiooniga suurus, mille füüsikaline mõte selgub veidi hiljem. Algtingimusel  $v_{x0}=0$  on võrrandi (3.25) lahend:

$$\mathbf{v}_x = \tau \mathbf{g} / (1 - \exp(-\frac{t}{\tau})). \quad (3.27)$$

Kui  $t \rightarrow \infty$ , siis  $\mathbf{v}_x = \tau \mathbf{g} = \mathbf{v}_s$  on osakese stabiliseerunud konstantne kiirus, mis vastab välisjõu ja keskkonnatakistusjõu tasakaalule. Algtingimusel  $x_0 = 0$  saame:

$$\mathbf{x} = \mathbf{v}_s t + \mathbf{v}_s \tau (\exp(-\frac{t}{\tau}) - 1). \quad (3.28)$$

Kui  $t \rightarrow \infty$ , siis  $\mathbf{x} = \mathbf{v}_s (t - \tau) = \mathbf{v}_s t - l_i$ , kus  $l_i = \mathbf{v}_s \tau$  on pikkuse dimensiooniga suurus. Suuruste  $\tau$  ja  $l_i$  füüsikalise mõtte selgitamiseks vaatleme välisjõu poolt  $v_0$ -ni kiirendatud osakese liikumist inertsitõttu ainult takistusjõu mõju all:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \mathbf{v}_x, \quad (3.29)$$

$$\mathbf{v}_x = \mathbf{v}_{x0} \exp(-\frac{t}{\tau}), \quad (3.30)$$

$$\mathbf{x} = \mathbf{v}_{x0} \tau (1 - \exp(-\frac{t}{\tau})) = l_i (1 - \exp(-\frac{t}{\tau})). \quad (3.31)$$

Siit on näha:  $\tau$  on inertsiaalsel liikumisel osakese relaksatsiooniaeg,  $l_i$  on aga  $v_{x0}$ -ni kiirendatud osakese pidurdustee kuni peatumiseni keskkonna suhtes – inertsiaalse läbijooksu teepikkus:

$$l_i = v_0 \tau = \frac{2 g_p v_0 r^2}{9 \eta \Omega}. \quad (3.32)$$

Järgnevas tabelis on toodud osakese ekvivalentse läbimõõdu mõningate väärtuste jaoks  $\tau$  ja  $l_i$  väärtused  $\rho_p = 1000 \text{ kg/m}^3$  korral.

$r$ (nm)	$\tau$ (ns)	$l_i$ ( $\mu\text{m}$ ) $v_0 = 340 \text{ m/s}$	$f'$ (Hz)
10	15,9	0,4	$800 \cdot 10^6$
100	252	40	$8 \cdot 10^6$
1000	$13,5 \cdot 10^3$	4000	$80 \cdot 10^3$
10000	$1,23 \cdot 10^6$	400000??	800

Kui osakese välisjõu mõjul toimuva liikumise aeg  $t \gg \tau$ , siis võib relaksatsiooniprotsessi ignoreerida ja vastavalt valemile (3.28)  $x \approx v_s t$ , st. lugeda, et osake liigub algetkest alates tema liikuvuse ja välisjõu poolt määratud statsionaarse kiirusega. Sellist liikumist nimetatakse kvaasistatsionaarseks. Perioodilise välisjõu korral võib liikumist lugeda kvaasistatsionaarseks, kui jõu periood  $T \gg \tau$ . Siis liikumise diferentsiaalvõrrand on sundvõnkumise võrrand ilma elastsust kirjeldava liikmeta. (Panna see kirja ja lahendada harmoonilise jõu  $F = F_0 \sin \omega t$  korral!) Harmoonilise jõu korral on võnkumise osakese trajektoori kvaasistatsionaarsel juhul sinusoid; jõu suurema sageduse korral aga sinusoid moonutub. Eelnevas tabelis on toodud jõu sagedused, mille korral  $T = \tau$ . Osakeste võnkumine on oluline heli levimisel aerosoolis; suhe  $T/\tau$  määrab helienergia hajumise ja neeldumise intensiivsuse.

Tabeli kolmanda veeru viimases reas tähendavad küsimärgid, et siin ei või enam ignoreerida kaasahaaratava keskkonna inertsiaalsust. Tõepoolest,  $r = 10 \mu\text{m}$  korral helikiiruse kiirendatud osakese  $Re = 450 \gg 1$ , Stokesi valem ei kirjelda enam takistusjõudu õigesti ja võrrand (3.24) ei kehti.

Toome sisse kiirendusega liikumise käsitlemisel kasulikud sarnasuskriteeriumid, kasutades diferentsiaalvõrrandi meetodit. Jaganud võrrandi (3.23) liikmeti teguriga

$\frac{m x}{t^2}$ , saame

$$\Pi_4' = \frac{6\pi\eta r\Omega}{m}t = \frac{t}{\tau} \Rightarrow \Pi_4 = \frac{\tau}{t} = St \quad (\text{Stokesi arv}) \quad (3.33)$$

$$\Pi_5' = \frac{gt^2}{x} \Rightarrow \Pi_5 = \frac{x}{gt^2} = Fr \quad (\text{Froudi arv}) \quad (3.34)$$

St on relaksatsiooniaja ja mingi iseloomuliku liikumise aja suhe. Algkiirusega  $v_{x0}$  inertsiga mõjuv liikuva osakese korral võib võtta t-ks aja, mille jooksul osake algkiirusega liikudes läbib voolukanali mingi iseloomuliku pikkuse  $R$  ja x-ks selle pikkuse, saame:

$$St = \frac{\tau v_{x0}}{R} = \frac{l_i}{R} \quad (3.35)$$

$$Fr = \frac{v_{x0}^2}{gR} \quad (3.36)$$

St mängib olulist rolli osakeste sadestusseadmete (inertsiaalfiltrite) modelleerimisel – mudeli ja natuuri sarnasuseks piisab, kui  $St = \text{idem}$ . Fr kasutatakse harvemini. (Milline on Fr füüsikaline sisu valemi (3.36) valgusel?)

### 3.8. Aerosooliosakeste liikumine kõverjoonelisel trajektoorigil.

Kirjandus: 4, §25; 5, §25

Enamikus aerosooli mõõteriistades ja õhupuhasseadmetes liiguvad osakesed kõverjoonelisi trajektoore mööda. Kui osakese  $Re \ll 1$ , võib osakese inertsia arvestamata jätta, välisjõudude puudumisel liigub osake keskkonnaga täielikult kaasa, s.o. osakese trajektoorigil langeb kokku gaasilise keskkonna voolujoonega. Jõu mõjumisel osakesele kehtib superpositsiooni printsiip: keskkonnaga kaasaliikumisele liitub vektoriliselt nihe jõu toime. Takistusjõud on määratud osakese kiirusega keskkonna suhtes, seega saab liikumise diferentsiaalvõrrandi kirjutada kujul:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -6\pi\eta r \Omega (\vec{v} - \vec{u}) + \vec{F} \quad (3.37)$$

Siin  $\vec{u}$  on keskkonna kiirusevälja vektor. Võrrandi saab lahti kirjutada koordinaatkujul:

$$\left\{ \begin{array}{l} m \frac{dv_{xi}}{dt} = -6\pi\eta r \Omega (v_{xi} - u_{xi}) + F_{xi}, \\ i = 1, 2, 3. \end{array} \right. \quad (3.38)$$

Kui  $\vec{u} = \text{const}$ , s.o. kiiruste väli on homogeenne, siis võib minna üle keskkonnaga kaasaliikuvasse taustsüsteemi, kus  $\vec{v} - \vec{u} = \vec{v}'$ .

Selle võrrandisüsteemi lahendamine, s.o. osakese trajektoori leidmine, on lihtne ka juhul, kui  $\vec{u} \neq \text{const}$ , aga  $St \ll 1$ , st., kui  $l_i \ll$  trajektoori kõverusraadiust määrav voolukanali iseloomulik mõõde. Siis võib üle minna trajektoori lokaalsesse koordinaadistikku ja lugeda, et  $a_\tau$  keskkonna suhtes on null, st., et osakese voolujoone puutuja sihiline kiiruse komponent on võrdne  $\vec{u}$ -ga; osakese inerts avaldub tema nihkes voolujoonega ristuvast sihis. Sellesihilise kiirenduse põhjustaja on normaalinerstijõud (tsentrifugaaljõud), mida vaadeldakse kui välisjõudu. Nii saab arvutada osakeste sadestumist pöörlevates süsteemides – aerosoolitsentrifuugides ja tsüklonites. Siin taandub ülesanne ühemõõtmeliseks.

Kui aga  $St \approx 1$  või  $St \gg 1$ , siis ei saa jätta osakese inerti arvestamata ka voolujoonesihilise kiiruse komponendi muutumise põhjusena, st. osakese  $a_\tau$  keskkonna suhtes ei ole 0. Siis tuleb lahendada süsteem (3.38) kolmemõõtmelisel juhul, mis enamasti on võimalik vaid numbriliselt.

Kui aga osakese  $Re \gg 1$ , siis ei ole erinevate ristkoordinaadistiku telgede sihilised liikumised sõltumatud, st. ei kehti superpositsiooni printsiip ja ülesanne osutub oluliselt ebalineaarseks. Tõepoolest,  $\psi'$  definitsioonist saame:

$$F_t = \Psi'(Re') \frac{\rho (\vec{v} - \vec{u})^2}{2} \pi r^2, \quad (3.39)$$

või vektorkujus:

$$\vec{F}_t = -\Psi'(Re') \frac{\rho}{2} \pi r^2 |\vec{v} - \vec{u}| (\vec{v} - \vec{u}). \quad (3.40)$$

Osakese liikumisvõrrandite süsteem:

$$\left\{ \begin{array}{l} m \frac{dv_{xi}}{dt} = -\Psi'(Re') \frac{\rho}{2} \pi r^2 |\vec{v} - \vec{u}| (v_{xi} - u_{xi}) + F_x, \\ i = 1, 2, 3. \end{array} \right. \quad (3.41)$$

Näeme, et  $|\vec{v} - \vec{u}|$  kaudu on võrrandid sõltuvad. Enamasti piirduakse siin eksperimentaalse uurimisega, või on eksperiment vajalik ligikaudsete lahendite kontrolliks. Tulemuste ülekandmiseks mudelilt originaalile peab siis olema



St = idem.

## **NÄITEID KÕVERJONELISE LIKUMISE KOHTA**

**A. Osakeste gravitatsiooniline või elektriline sadestamine laminaarsest voolust.**

**B. Tsüklon.**

Kirjandus: **6**, lk. 97–100; **4**, § 29; **5**, § 29.

**C. Impaktor.**

Kirjandus: **6**, 84–96; **4**, § 33; **5**, § 33; **2**, p. 5.5 ja 5.6.

**D. Isokineetiline proovivõtt.**

Kirjandus: **6**, 101–104; **4**, § 32; **5**, § 32;

## 4. Aerosooliosakeste stohastiline liikumine

Kirjandus: 1, p.8.5; 2, §§ 7, 12; 6, lk. 109–135; 4, 5, – vt. alapunktide juures.

### 4.1. Aerosooliosakeste Browni liikumine.

Kirjandus: 4. § 35; 5, §35.

Avastatud 1827. a. Inglise botaaniku Browni poolt, peeti “igiliikumise” olemasolu tõestuseks. Seletuse andsid Albert Einstein 1905. a. ja temast sõltumatult Marion Smoluchowski 1906. a.

Browni liikumise (BL) põhjuseks on osakese pinnale mõjuva summaarse rõhujõu fluktuatsioonid, mille amplituud teatavasti on pöördvõrdeline ajaühikus pinda pommitavate molekulide arvuga. Siit – mida väiksem osakese välispind, seda suurem on summaarse rõhujõu lühiajaline kõrvalekalle nullist, s.t. fluktuatsioon.

Browni liikumise teooria toetub kolmele põhieeldusele:

- Osakesed on sõltumatud, puudub igasugune osakestevaheline vastasmõju.
- Osakeste liikumise pilt on isotroopne, kõik liikumise suunad on võrdtõenäosed.
- Küllalt pika ajavahemiku  $\Delta t$  korral on osakese kiirus ja asend ruumis  $\Delta t$  lõpul sõltuv ainult kiirusest ja asendist  $\Delta t$  algul, mitte aga varasemast liikumisest – liikumine on täielikult kaootiline, puudub “mälu”. Lihtsa arutelu abil saab näidata, et “mälu” puudumiseks peab  $\Delta t \geq 3\tau$  (näidata seda!). Selle aja jooksul saab nulliks algkiiruse sihiline kiiruse komponent, kiiruse suund muutub  $90^\circ$  võrra; selle aja jooksul läbitud teepikkust nimetatakse näivaks vaba tee pikkuseks. Katseliselt saab määrata keskmist näivat vaba tee pikkust  $l_B$ .

Nimetatud kolm omadust teevad BL täiesti analoogiliseks gaasimolekulide kaootilise liikumisega, ainult Browni osakese trajektoor ei ole murdjoon, vaid sile kõverjoon – väikese  $\Delta t$  korral avaldub osakese inerts, püües säilitada liikumise suunda. Küllalt suure  $\Delta t$  korral võib kasutada molekulaar-kineetilist teooriat, mille kohaselt ühe koordinaadi suunalise kulgliikumise keskmine kineetiline energia avaldub:

$$(W_{kx})_k = \frac{1}{2} m (v_x^2)_k = \frac{1}{2} k T, \quad (4.1)$$

kus  $k$  on Boltzmanni konstant ja  $T$  on absoluutne temperatuur, indeks  $k$  sulgude järel aga tähistab keskväärtuse arvutamist. Kui osakeste kontsentratsioon ruumis on ebahütlane, st. esineb kontsentratsiooni gradient, siis toimub osakeste difusioon, mis allub Ficki 1. seadusele, mille järgi osakeste arvu voog  $\Phi_N$  läbi mingi elementaarpinna  $d\vec{S}$  on võrdeline kontsentratsiooni gradiendiga:

$$\Phi_N = \frac{dN}{dt} = \mathbf{D}(\mathbf{d}\vec{S} \cdot \text{grad } n) = \mathbf{D} dS_n |\text{grad } n|. \quad (4.2)$$

Siit voo tiheduse vektor avaldub (Ficki 1. seadus diferentsiaalkujus):

$$\vec{j} = -\mathbf{D} \text{grad } n = \frac{\Phi_N}{dS_n} \vec{e}_j. \quad (4.3)$$

Siin  $\mathbf{D}$  on osakeste difusioonikonstant (defineerida!),  $dS_n$  on pinnatüki gradiendiga ristuv projektsioon,  $\vec{e}_j$  on voo tiheduse suunaline ühikvektor. Kui suunata näiteks x-telg voo vektori suunas, siis:

$$j_x = -\mathbf{D} \frac{dn}{dx}. \quad (4.4)$$

BL teooria üks põhiülesanne on  $\mathbf{D}$  avaldamine osakeste iseloomustavate suuruste kaudu. Selle ülesande lahendamiseks on palju võtteid; vaatleme neist üht lihtsamat. Asugu osakesed homogeenises konservatiivses jõuväljas, näiteks raskusjõu väljas. Suuname x-telje paralleelselt väljajõuga, meie juhul siis vertikaalselt alla. Osakeste kui "suurte molekulide" ansambelis kujuneb välja Boltzmanni jaotus:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{W_p}{kT}\right), \quad (4.5)$$

kus  $n_0$  on arvkonsentratsioon seal, kus  $W_p$  on loetud nulliks. Voo tiheduse avaldisele (4.4) lisandub väljajõust tingitud voog:

$$j_x = -\mathbf{D} \frac{dn}{dx} + v_x n = -\mathbf{D} \frac{dn}{dx} + \mathbf{B} m g n, \quad (4.6)$$

kus  $v_x$  on osakese langemiskiirus raskusväljas,  $\mathbf{B}$  on osakese liikuvus. Raskusjõud kui konservatiivne jõud avaldub potentsiaalse energia gradiendina:

$$mg = -\frac{dW_p}{dx}. \quad (4.7)$$

Kui Boltzmanni jaotus on välja kujunenud, siis on osakeste voog null ja avaldisest (4.6) saame diferentsiaalvõrrandi:

$$\frac{dn}{n} = -\frac{\mathbf{B}}{\mathbf{D}} dW_p, \quad (4.8)$$

mille lahendi

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{B}{D} W_p\right) \quad (4.9)$$

võrdlemisel valemiga (4.5) saame:

$$D = k T B. \quad (4.10)$$

See on kuulud Einsteini valem.

BL teooria teine põhiülesanne on osakese nihke arvutamine antud ajavahemiku jooksul. Täielikust kaootilisusest tingituna on osakese nihke projektsioon mingile etteantud sihile küllalt suure ajavahemiku jaoks null, kuid suvalises suunas toimuv nihe ise loomulikult ei ole null. Seetõttu tuleb arvutada nihke projektsiooni ruutkeskmine väärtus ajavahemiku  $\Delta t$  jaoks:

$$s_x = \sqrt{((\Delta x)^2)_k}. \quad (4.11)$$

Ergoodsuse postulaadi kohaselt on ühe osakese keskmine nihe suure hulga järjestikuste võrdsete ajavahemike  $\Delta t$  jaoks võrdne osakeste ansambli liikmete nihete keskmisega ühe  $\Delta t$  jooksul. Vaatlemegi osakeste ansamblit, milles on fluktuatsiooniliselt tekkinud kontsentratsiooni gradient, mistõttu toimub lokaalne difusioon. Suuname x-telje lokaalse voo tiheduse vektori suunas. Vaadeldavas väikeses ruumiosas võib osakeste arvtiheduse gradiendi lugeda konstantseks:

$\text{grad } n = -\frac{dn}{dx} \approx \text{const}$ . Kasutades osakeste ansambli lihtsustatud mudelit, kus

kõigi osakeste x-sihilised nihked  $\Delta t$  jooksul loetakse võrdseks ruutkeskmise nihkega  $s_x$  ja poolte osakeste x-nihked loetakse toimuvat x-telje positiivses suunas, teise poole omad aga negatiivses suunas, saame lihtsa võttega tuletada voo tiheduse valemi (tuletada see!):

$$j_x = -\frac{s_x^2}{2 \Delta t} \frac{dn}{dx}, \quad (4.12)$$

milles tunneme ära Fick'i 1. seaduse. Võrdlusest valemiga (4.4) saame:

$$s_x = \sqrt{2 D \Delta t} = \sqrt{2 k T B \Delta t} = \sqrt{\frac{k T}{3 \pi \eta r \Omega}} \Delta t. \quad (4.13)$$

Analoogiliselt gaaside kineetilise teooria valemitega saame ühe koordinaattelje sihilise nihke absoluutväärtuse keskmise jaoks:

$$(|\Delta x|)_k = \sqrt{\frac{4 D \Delta t}{\pi}}. \quad (4.14)$$

BL täieliku kaootilisuse (isotroopsuse) tõttu on ruutkeskmised nihked

ristkoordinaadistiku kõigi telgede suunas võrdsed. Sellest tuleneb  $\Delta t$  jooksul tekkinud nihkevektori mooduli  $|\Delta \vec{r}|$  ruutkeskmise väärtuse  $s$  jaoks :

$$s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = 3 s_x^2,$$

$$s = \sqrt{6 D \Delta t} = \sqrt{6 k T B \Delta t} = \sqrt{\frac{k T}{\pi \eta r \Omega} \Delta t}. \quad (4.15)$$

Näeme, et osakese ruutkeskmine nihe ajavahemikus 1) on võrdeline ruutjuurega  $\Delta t$ -st, 2) sõltub ainult osakese mõõtmest, mitte aga massist, seega ka mitte  $\rho_p$ -st, 3) on pöördvõrdeline ruutjuurega keskkonna sisehõõrdetegurist (gaasides on BL palju intensiivsem kui vedelikes). Browni osakese kaootilise liikumise hetkkiirus sõltub aga küll osakese massist. Tõepoolest, valemist (4.1) saame x-kiiruse ruutkeskmise jaoks:

$$(\mathbf{v}_x^2)_k = \frac{k T}{m} = \frac{k T B}{\tau} = \frac{D}{\tau}. \quad (4.16)$$

Kiiruse mooduli ruutkeskmine ja keskmine avalduvad valemitega:

$$(\mathbf{v}^2)_k = \frac{3 k T}{m} = 3 \frac{D}{\tau} \text{ ja} \quad (4.17)$$

$$(|\mathbf{v}|)_k^2 = \frac{8}{3 \pi} (\mathbf{v}^2)_k = \frac{8 D}{\pi \tau}. \quad (4.18)$$

Hea ülevaate aerosooliosakesi iseloomustavatest suurustest annab tabel Fuchsi raamatu (4 ja 5 kirjanduse nimekirjas) § 35. Võrdluseks: atmosfääri põhigaaside  $N_2$  ja  $O_2$  enesedifusiooni tegur on ligikaudu 340 korda suurem 10 nm läbimõõduga osakese difusioonitegurist.

## 4.2. Aerosooliosakeste termilis-difusiooniline sadestumine seintele.

Kirjandus: **4**, §§ 38, 39; **5**, §§ 38,39 (soovitav huvilistele).

Osakeste BL-st tingitud difusiooni nimetatakse termiliseks difusiooniks, sest selle põhjuseks on gaasimolekulide soojusliikumine. Kui osake BL tõttu satub kontakti tahke (või vedela) seinaga, on põrge enamasti mitteelastne – osake kleepub adhesioonijõudude mõjul seinale. Seina võib vaadelda absoluutse neelajana, difusiooniline sadestumine seintele on osakeste üks olulisemaid kaomehhanisme piiratud ruumalas viibiva aerosooli korral, eriti just väikeste osakeste jaoks.

Vaatleme algul lihtsaimat (kuigi praktikas raskesti realiseeritavat) statsionaarset

difusiooni. Siin hoitakse väliste vahenditega osakeste kontsentratsioon ruumis  $n_0 = \text{const}$ , seina vahetus läheduses on aga eelõeldu põhjal  $n = 0$ . Selline olukord realiseerub ligikaudu näiteks anumal lühikese aja jooksul pärast selle täitmist aerosooliga; lühikeses torus, millest aerosool läbi voolab; pikas torus väljakujunenud turbulentsel voolurežiimi korral. Siin võib vaadelda, et ajavahemiku  $\Delta t$  jooksul sadestuvad seinale pooled osakekestest, mis  $\Delta t$  algul asusid seinalähedases gaasikihi paksusega  $(|\Delta x|)_k$  (vt. valem (4.14)). Pinnale pindalaga  $\Delta S$  sadestub  $\Delta t$  jooksul osakesi:

$$\Delta N = \frac{1}{2} n_0 \sqrt{\frac{4 D \Delta t}{\pi}} \Delta S = n_0 \sqrt{\frac{D \Delta t}{\pi}} \Delta S. \quad (4.19)$$

Seda valemit võib rakendada näit. seisvast aerosoolist seinale sadestumise arvutamisel lühikese ajavahemiku vältel protsessi algul. Saab hinnata osakeste keskmist kontsentratsiooni pärast lühikese toru läbimist (toru sisendis  $n_0$ ).

Silindrilise toru korral saame (seinaäärne kiht paksusega  $(|\Delta x|)_k \ll$  toru raadius  $R$  on osakekestest tühi):

$$n_k = n_0 \frac{\pi (R - \frac{1}{2} (|\Delta x|)_k)^2}{\pi R^2} \approx n_0 (1 - \frac{(|\Delta x|)_k}{R}). \quad (4.20)$$

Täpne meetod difusioonilise sadestumise kirjeldamiseks peab arvestama kontsentratsiooni gradiendi väljakujunemist aja jooksul, seega arvestab kontsentratsiooni ajalist muutust. Seda kirjeldab Einsteini-Fokkeri-Plancki võrrand (EFP võrrand), mis allikate ja neelude puudumisel ruumis kirjutatakse kujul:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div } \vec{j} = -\left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}\right). \quad (4.21)$$

Selle võrrandi füüsikaline sisu: osakeste arvu muutus elementaarruumalas on võrdne osakeste arvu vooga läbi seda ruumiosa piirava pinna (näidata seda võrrandi integraalset kuju kasutades!). Voo tiheduse vektori jaoks annab Fick'i 1. seadus keskkonna liikumist või välist jõuvälja arvestades (vt. valemeid (4.3) ja (4.6)):

$$\vec{j} = n \vec{v} - D \text{grad } n, \quad (4.22)$$

kus  $\vec{v}$  on kas keskkonna liikumise kiirus või osakese kiirus välises jõuväljas.

Ühemõõtmelisel juhul (x-telg on valitud  $\vec{j}$  suunas):

$$j_x = n v_x - D \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (4.23)$$

EFP võrrand (4.21) saab nüüd kuju:

$$\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial t} = -\operatorname{div}(\mathbf{n} \vec{\mathbf{v}}) + \mathbf{D} \operatorname{div}(\operatorname{grad} \mathbf{n}), \quad (4.24)$$

või ühemõõtmelisel juhul.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \mathbf{D} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x}(\mathbf{v}_x n). \quad (4.25)$$

See on teist järku osatuletistega paraboolne diferentsiaalvõrrand, mis tuleb konkreetsetel juhtudel lahendada vastavaid alg- ja ääritingimusi arvestades. Lahendiks on osakeste kontsentratsioon kui aja ja ruumikoordinaatide funktsioon  $\mathbf{n}(t, \vec{\mathbf{r}})$ ; osakeste voo tihedus pinnale tuleb arvutada Fick'i 1. seadusest.

## EFP võrrandi lahendamise näiteid.

### 1. Sadestumine seisvast keskkonnast tasapinnalisele vertikaalsele seinale.

Siin on tegemist ühemõõtmelise ülesandega – voo tiheduse vektor on risti seinaga, suunatud seina poole; samas sihis, kuid vastassuunas valime ka  $x$ -telje, koordinaadistiku alguspunkt on seina pinnal. Seisvas keskkonnas  $\vec{\mathbf{v}} = \mathbf{0}$ , võrrand (4.25) lihtsustub:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \mathbf{D} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (4.25a)$$

Võrrandi lahend algtingimusel  $\mathbf{n}(0, \mathbf{x}) = \mathbf{n}_0$ , kui  $x > 0$  ja ääritingimusel  $\mathbf{n}(t, 0) = 0$ , kui  $t \geq 0$  avaldub:

$$\mathbf{n}(t, \mathbf{x}) = \frac{2 \mathbf{n}_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{4 \mathbf{D} t}}} \exp(-\xi^2) d\xi. \quad (4.26)$$

Voo tihedus seinale (Fick'i 1. seadusest):

$$|j_x| = \mathbf{D} \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=0} = \frac{2 \mathbf{n}_0}{\sqrt{\pi}} \mathbf{D} \frac{1}{\sqrt{4 \mathbf{D} t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 \mathbf{D} t}\right) \Big|_{x=0} = \mathbf{n}_0 \sqrt{\frac{\mathbf{D}}{\pi t}}. \quad (4.27)$$

Tuletise arvutamisel on siin kasutatud parameetrist sõltuva integraali tuletise arvutamise eeskirja, kui parameeter on rajades. Ajavahemiku  $\Delta t$  jooksul pinnatükile pindalaga  $\Delta S$  sadestunud osakeste arvu annab integraal:

$$N(\Delta t) = \Delta S \int_0^{\Delta t} n_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt = 2 n_0 \sqrt{\frac{D \Delta t}{\pi}} \Delta S. \quad (4.28)$$

Näeme, et “kivemeetod” (valem (4.19)) annab 2 korda väiksema tulemuse.

## 2. Sadestumine laminaarsest voolust silindrilise toru seintele.

Siin tuleb võrrand (4.24) lahendada silindrilistes koordinaatides, seejärel integreerida lahendit üle ajavahemiku  $\Delta t$  ja üle silindri seina pinna. Pika toru korral, mil laminaarse voolu kiiruste Poiseuille’i profiili ja osakeste kontsentratsiooni jaotuse radiaalkoordinaadi järgi võib lugeda väljakujunenuks kohe toru algusest alates, saadakse osakeste keskmise arvkontsentratsiooni jaoks kaugusel  $x$  toru sisendotsast (kontsentratsioon toru sisendis on  $n_0$ ):

$$\frac{n_k}{n_0} = 0,82 \exp(-3,66\mu) + 0,097 \exp(-22,2\mu) + 0,0135 \exp(-53\mu). \quad (4.29)$$

Siin  $\mu$  tähistab dimensioonitut suhet:

$$\mu = \frac{\pi D x}{\Phi_V}, \quad (4.30)$$

kus  $\Phi_V$  on voolu ruumkiirus torus. Lühikese toru korral või pika toru algosas, kui  $\mu < 0,03$ , annab lihtsustatud tuletuskäik ligikaudse valemit:

$$\frac{n_k}{n_0} = 1 - 2,57 \mu^{2/3}. \quad (4.31)$$

*Harjutusülesanne 6.* Arvutada osakeste keskmise kontsentratsiooni suhteline muutus, kui aerosool voolab laminaarselt läbi silindrilise toru raadiusega  $R = 20$  mm, pikkusega 1)  $L = 40$  mm, 2)  $L = 1$  m, kui aerosooli ruumkiirus  $\Phi = 12,6$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Arvutused teha osakeste  $d_1 = 10$  nm ja  $d_2 = 4$  nm jaoks kolme erinevat valemit ((4.20), (4.29) ja (4.31)) kasutades. Hinnata pika ja lühikese toru valemite rakendatavust  $\mu$  väärtuse alusel ja mõlemal juhul ülejäänud kahe valemit täpsust.



### 4.3. Aerosooliosakeste turbulentne difusioon.

Kirjandus: **1**, p. 17.7 ja 17.8; **4**, §§ 45, 46; **5**, §§ 45, 46.

Gaasilise (või vedela) keskkonna turbulentse voolu korral piiratud mõõtmatega voolukanalis eksisteerib mingi (ajaline) keskmine voolu kiirus, mis üldjuhul ei ole voolukanali ristlõike ulatuses mitte konstantne, vaid sõltub kaugusest kanali seintest. Keskmisele kiirusele liituvad keskkonnaosakeste (mis need on?) kiiruse turbulentsed fluktuatsioonid, mis voolu keskmise kiirusega kaasaliikuvad koordinaadistikus on täielikult isotroopsed. Viskoosse vedeliku (gaasi) voolukiiruste väli on oma olemuselt mittepotsiaalne, keeriseline väli; keskkonnaosakesed võivad liikuda mööda kinniseid kõverjooni, keeriseid. Turbulentset voolu võib vaadelda kui samaaegselt esinevate kõikvõimalike läbimõõtudega keeriste superpositsiooni (piiratud mõõtmatega voolukanalis on keeriste läbimõõt midugi piiratud kanali ristlõike mõõtmatega).

Vabas atmosfääris pole voolukanali seinu (peale maapinna) olemas, keeriste läbimõõt on piiramatult. Seetõttu ei ole olemas selget piiri voolu keskmise kiiruse (tuule kiiruse) ja turbulentse liikumise kiiruse vahel. Kui vaatleme õhu liikumist mingis atmosfääri mõtteliselt piiratud ruumalas (näiteks Tartu linna kohal), siis loeme selle ruumiosa mõõtmest palju suurema läbimõõduga keerised tuuleks, kõiki väiksema läbimõõduga keeriseid kokku loeme turbulentsiks.

Küllalt väikeste aerosooliosakeste korral, mille inertsaalset väljajooksu keskkonna kõveratelt voolujoontelt võib ignoreerida, kujuneb osakese trajektoor nende keeriste superpositsioonina täielikult sarnaseks trajektooriga Browni liikumisel (selgitada!). Analoogiliselt Browni liikumisega on ühe koordinaadi sihiline keskmine nihe küllalt pika ajavahemiku jaoks null, ruutkeskmine nihe aga avaldub:

$$((\Delta x)^2)_k = 2 D_t \Delta t. \quad (4.32)$$

Seda valemit vaadeldakse turbulentse difusiooni konstanti  $D_t$  defineeriva valemiga (konstrueerida see definitsioon!). Kui ruumis esineb aerosooliosakeste kontsentratsiooni ebahütlus, põhjustab turbulents selle silumist – toimub turbulentne difusioon. Kui osakeste termilise difusiooni konstant  $D$  on antud  $T$  ja  $B$  korral konstantne, siis  $D_t$  sõltub keeriste läbimõõdu ja osakeste pilve mõõtmete suhtest. (vt. allpool).

Vaatleme osakeste mitteläbipuhutatavat pilve mingi iseloomuliku (keskmise) läbimõõduga  $l$ . Pilv liigub tuulega kaasa keskmise kiirusega  $u_k$ ; olgu alghetkel pilves osakeste ühtlane kontsentratsioon  $n_0$ . Pilve sees ja ümber on turbulentsed keerised. Kui keerise läbimõõt  $L \leq l$ , siis selline keeris segab pilve pindkihti puhta õhuga, viies pindkihist osakesi ka välja. Pilve mõõtmed suurenevad, osakesed hajuvad ümbritsevasse ruumi – see ongi turbulentne difusioon. Mida suuremaks pilve mõõtmed saavad, seda suurema läbimõõduga keerised saavad osakesi hajutada –  $D_t$  suureneb. Richardson leidis empiirilise seose:

$$D_t \approx C l^{4/3}, \quad (4.33)$$

kus konstandi  $C$  väärtuseks hinnati CGS ühikutes 0,2. (Tuletada  $C$  dimensioonivalem ja CGS ning SI ühikud!)

Turbulentset difusiooni saab visuaalselt jälgida kõrge korstnast (punktallikast) väljuva aerosoolipilve näitel. Tuule suunas moodustub piklik suitsusaba, mille ristlõike läbimõõt suureneb allikast kaugenedes turbulentse difusiooni tõttu. Ristlõike läbimõõdust suuremate keeriste toimel muudab suitsusaba telg pidevalt oma asendit ruumis, mistõttu osakeste ajas keskmistatud kontsentratsioon suitsusaba keskmise teljega ristivas tasandis osutub alluvat kahemõõtmelisele Gaussi jaotusele:

$$n(x, y, z) = \frac{\Phi}{4\pi D_t x} \exp\left(-\frac{y^2 + z^2}{4 D_t \frac{x}{(u_x)_k}}\right). \quad (4.34)$$

Siin  $x, y, z$  on koordinaadid punktallikaga seotud taustsüsteemis,  $x$ -telg on suunatud piki suitsusaba keskmist telge;  $(u_x)_k = u_k$  on tuule keskmine kiirus,  $\Phi$  on allikast (korstnast) lähtuv osakeste voog (allika võimsus),  $\frac{x}{(u_x)_k} = t$  on aeg, mille jooksul suits levib korstnaotsast vaadeldava ristlõikeni.

#### 4.4. Aerosooliosakeste koagulatsioon.

Kirjandus: **1**, p. 11.3; **2**, § 12; **4**, § 49; **5**, § 49.

Koagulatsioon on osakeste liitumine nende vahetel kokkupuutel – põrkel. Eeldatakse, et kõik põrked on mitteelastsed, viivad liitumiseni. Udude korral on kahe osakese liitumisel tekkinud liitosake kera, mille raadius on vaid 1,26 korda suurem võrdsete algosakeste omast. Seepärast loetakse koagulatsiooniprobleemi käsitlemisel protsessi algul osakeste mõõtmed esimeses lähenduses muutumatuks.

Vaatleme lihtsaimat juhtu – monodisperssete osakeste koagulatsiooni. Tähistame osakeste raadiuse  $r$ , nende algkontsentratsiooni  $n_0$ . Koagulatsiooniprotsessis väheneb kontsentratsioon, meie ülesandeks on leida  $n = n(t)$ . Jälgime Smoluchowski truletuskäiku. Seome taustsüsteemi ühe osakese keskpunktiga, asendame selle osakese tinglikult topeltraadiusega mõjusfääriga; kõik teised osakesed loeme punktmassideks. Browni liikumist sooritavate punktmasside arvu voog mõjusfääri pinnale  $\Phi_n$  annab selle osakese põrgete arvu ajaühikus. Browni liikumise isotroopsusest järgneb, et voo tiheduse vektor on risti mõjusfääri pinnaga, on suunatud radiaalselt sfääri tsentri poole; ka naabrite neelamisest tekkiv kontsentratsiooni gradient on radiaalne. Ficki 1. seadus meie osakese tsentriga seotud sfäärilises koordinaadistikus:

$$j_n = -D \frac{\partial n}{\partial \rho}, \quad (4.35)$$

kus  $\rho$  on radiaalne koordinaat. EFP võrrandi lahendina saab määrata kohe gradiendi:

$$\left. \frac{\partial n}{\partial \rho} \right|_{\rho=r} = \frac{n}{2r} \left( 1 + \frac{4r}{\sqrt{\pi D t}} \right). \quad (4.36)$$

Kontsentratsiooni gradiendi väljakujunemise relaksatsiooniprotsessi kirjeldav teine liige sulgudes saab kõikide  $r$ -de korral 1-st palju väiksemaks sekundi murdosade jooksul (näidata seda!), selle liikme võib ära jätta. Voog mõjusfääri pinnale:

$$\Phi_n = 4\pi(2r)^2 |j_n| = 8\pi r D n. \quad (4.37)$$

Meie fikseeritud osakese liikumist arvestades tuleb voog täpselt 2 korda suurem. Iga pörge viib osakeste paari asendumisele ühe osakesega. Siit saame ruumalaühikus olevate osakeste arvu vähenemist ajaühikus kirjeldava diferentsiaalvõrrandi:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{2} n \cdot 2\Phi_n = -8\pi r D n^2, \quad (4.38)$$

mille lahend tuleb:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = K_0 t \Rightarrow n = \frac{n_0}{1 + K_0 n_0 t}, \text{ kus} \quad (4.39)$$

$$K_0 = 8\pi r D = 8\pi r k T B = \frac{4kT}{3\eta\Omega} \quad (4.40)$$

on monodisperssete osakeste koagulatsioonikonstant (defineerida!). Näeme, et selle konstandi sõltuvus osakese raadiusest on nõrk – realiseerub vaid  $\Omega$  kaudu. Lahend (4.39) kehtib vaid koagulatsiooniprotsessi algul, kuni võib ignoreerida liitosakeste raadiuse erinevust algosakeste omast.

Eespool kasutatud tuletuskäik ei kehti väikeste osakeste korral, mille mõjuraadius  $2r \leq l_B$ , sest kihis paksusega  $l_B$  osakese pinna kohal ei toimu enam osakeste liikumise suuna olulisi muutusi ja seetõttu ei kehti difusioonivõrrand (kontsentratsiooni gradient kaotab mõtte). Siin tuuakse sisse parandustegur:

$$K = K_0 \beta \approx K_0 \frac{1}{\frac{r}{r + 0,5\delta} + 1,1 \frac{l_B}{r}}, \quad (4.41)$$

kus  $\delta \approx l_B$ . Libisemisteguri  $\Omega$  ja  $\beta$  koosmõjul kujuneb  $K = K(r)$   $r \approx 10$  nm juures asuva nõrga maksimumiga funktsiooniks.

Kahe monodispersse aerosooli segu korral (osakeste raadiused  $r_1$  ja  $r_2$ ) tuleb koagulatsiooni diferentsiaalvõrrand kujul:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = -K_{12} n_1 n_2. \quad (4.42)$$

Siin koagulatsioonikonstandi

$$K_{12} = 4\pi(r_1 + r_2)(D_1 + D_2)\beta \quad (4.43)$$

avaldises on mõjusfääri raadius  $2r = r_1 + r_2$ , osakeste vastastikuse difusiooni konstant  $2D = D_1 + D_2$ . (Miks on valemis (4.43) arvuline tegur 4, aga mitte 2?) Kui näiteks  $r_1 \ll r_2$ , siis  $D_1 \gg D_2$ , st. mõlemas teguris on üks suur liige, ja  $K_{12} \gg K(r_1) \approx K(r_2)$ .

Kui  $r_2 \gg r_1$ , siis väikese osakese liitumine ei mõjuta suure mõõtmeid praktiliselt üldse ja  $n_2 = \text{const}$ ;  $n_1$  suhtes lineaarse diferentsiaalvõrrandi (4.42) lahend avaldub:

$$n_1 = n_{10} \exp(-K_{12} n_2 t). \quad (4.44)$$

Polüdispersse aerosooli korral saame jaotuse tihedusfunktsiooni muutumist kirjeldava integro-diferentsiaalvõrrandi:

$$\frac{dn(r)}{dt} = -n(r) \int_0^{\infty} K(r, \rho) n(\rho) d\rho, \quad (4.45)$$

mis lahendub vaid numbriliselt.

Lisana jaotataval joonisel on kujutatud  $K$  ja  $K_{12}$  sõltuvus osakese raadiusest. Anda füüsikaline seletus sellel jooniselkujutatud graafikute käigule!

Harjutusiülesanne 7. Arvutada läbimõõduga  $d = 10$  nm osakeste kontsentratsiooni kahekordse vähenemise aeg koagulatsiooni teel kahel juhul: 1) monodispersne aerosool,  $n_0 = 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ; 2) kahe monodispersse aerosooli segu:  $d_1 = 10$  nm,  $n_{10} = 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_2 = 1000$  nm,  $n_{20} = 100 \text{ cm}^{-3}$ . Koagulatsioonikordajad leida eelnimetatud graafikult.

## 5. Elektrinähtused aerosoolis

Kirjandus: 2. (1999. a. väljaanne) – § 15, 6. – lk. 136-162.

### 5.1. Osakeste laadumise mehhanismid.

#### 5.1.1. Laadumine tekkeprotsessis

See nähtus esineb (peaaegu alati) dispersioonaaerosoolide korral.

Vedelike pihustamisel tekkinud uduosakeste laengud on põhjustatud vedelikes alati leiduvate vabade laengute kontsentratsioonilise fluktuatsioonilisest ebahomogeensusest vedeliku ruumala mikropiirkondades. Et need fluktuatsioonid ei ole enamasti valivad vabade laengute märgi suhtes, siis on ka pihustumisel tekkinud osakeste laengud märgi suhtes sümmeetrilised – tekib bipolaarselt laetud osakestega aerosool, kogulaeng küllalt suures ruumalas on null. Polaarseste molekulidega vedelike (näit. vesi) pinnal tekib elektriline kaksikkiht, mis põhjustab pinnakihi ka vabade laengute ümberjaotumist. Kui nüüd pind (näit. turbulentses õhuvooluga) pihustatakse, siis tekib tilkadel laengu märgi ebasümmeetria – vahetult pinnakihi tekkinud väikesed osakesed on valdavalt üht märki laenguga (vee ja vesilahuste korral negatiivsed), sügavamalt pärinevat ainet sisaldavad suuremad osakesed on valdavalt teist märki laenguga. Kui mingis pihustamisseadmes tekitada vedeliku pinna kohal tugev elektriväli, indutseeritakse küllalt sügavas pindkihis ühte märki laengute ülekaal ja pihustamisel saadud osakesed on unipolaarselt laetud.

Tolm tekib enamasti valmis osakeste (pulbrite) pihustumisel turbulentses õhuvoolus või kompaktse tahke aine hõõrumisel tekkivate osakeste kohesel kaasaviimisel õhuvooluga (näit, siduriketaste või piduriklotside hõõrumine autodes). Mõlemal juhul on tekkinud osakesed tugevasti (enamasti bipolaarselt) laetud triboelektrilise efekti tõttu. Pindade vahetult kokkupuutel lähevad vabad laengud sinna, kus see on energeetiliselt kasulik (suurem väljumistöö).

#### 5.1.2. Laadumine fotoefektiga

UV-kiirgus võib osakeste pinnalt välja lüüa seal alati teatud koguses olemas olevaid vabu elektrone; osakesele jääb positiivne laeng. Ioniseeriv kiirgus lööb elektrone välja suvalisest aatomist. Väljalöödud elektronid või nende liitumisel gaasi (enamasti hapniku) molekulidega tekkivad negatiivsed ioonid võivad sattuda osakestele ja laadida neid negatiivselt.

#### 5.1.3. Laadumine keskkonnast ionide haaramise teel.

Kosmilise kiirguse (vabas atmosfääris ka radooni ja selle tütarde kiirguse) mõjul on gaasis alati olemas ioone, seetõttu on see laadumismehhanism täiesti universaalne. Gaasimolekulide ioniseerimisel tekkivad vabad elektronid liituvad väga kiiresti elektronegatiivsete molekulidega (õhus tavaliselt hapniku molekulidega), tekitades negatiivseid ioone. Mõlemat märki nn. molekulaarsed ioonid liidavad atmosfääris kiiresti endaga polaarseid molekule (atmosfääris

enamasti veemolekule), muutudes tunduvalt aeglasemateksmolekulide kogumikeks – klasterioonideks. Loomulikus olukorras on mõlemat märki ionide kontsentratsioonid peaaegu võrdsed (miks peaaegu?), osakestel tekib teatud aja jooksul (pärast nende sündi) statsionaarne bipolaarne laengujaotus (vt. p. 5.3). Kunstlikult on võimalik tekitada ühemärgiliste ionide rõhuv ülekaal (näit. koroonalahenduse väliskihis). Kui väline elektriväli on hästi nõrk (miks see ei saa olla null?), satuvad ionid osakestele vaid nende kaootilise liikumise tõttu; sellist protsessi nimetatakse difusioonlaadumiseks. Tugevas elektriväljas on ionide suunatud liikumise kiirus suurem kui kaootilise liikumise keskmine kiirus, ionid liiguvad välja jõujooni mööda ja satuvad osakestele, mida jõujooned lõikavad; seda protsessi nimetatakse lööklaadumiseks. Ioonide kiiruste jaotuse kiire “saba” peal olevate ionide mõjul esineb difusioonlaadumine alati, nii et mõlemat mehhanismi tuleb arvestada.

Kirjeldatud laadumismehhanism on kasutusel paljudes rakendustes: elektrifiltrid, staatilise laengu neutralisaatorid, pindade katmine (elektrivärvimine), aerosooli elektrilised mõõteseadmed, sh. spektromeetrid. Ioonide allikana kasutatakse enamasti koroonalahendust või radioaktiivse kiirguse allikaid.

## 5.2. Osakeste laadumine unipolaarses ioonatmosferaaris.

Nagu eelpool öeldud, satuvad ionid osakesele kahe erineva liikumismehhanismi tõttu. Mõlemal juhul hakkab ionide liikumist mõjustama juba kogunenud laengu poolt tekitatud kuloniline elektriväli. Tugeva välise välja korral osake polariseerub, tekib polarisatsioonilaengute väli. Lõpuks tekitab osakese pinnale lähenevioon selle pinna täiendava polarisatsiooni – peegellaengu, mille väli mõjutab ka iooni liikumist osakese pinna vahetus läheduses. Kõiki neid välju tuleb laadumise teoorias arvestada.

Sfäärilise osakese (raadius  $r$ ) laadumise kineetikat iseloomustav funktsioon  $q=q(t)$  (osakesel koguneva laengu ajaline sõltuvus) arvutatakse järgmise võrrandite süsteemi lahendina:

$$\begin{cases} \frac{dq}{dt} = e \Phi_i, \\ \Phi_i = \int_{S'} \vec{j} \cdot d\vec{S}, \\ \vec{j} = n_i k_q \vec{E} - D \text{ grad } n_i, & \text{Ficki 1. seadus} \\ \frac{\partial n_i}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}. & \text{Einstein - Focker - Plancki võrrand} \end{cases} \quad (5.1)$$

Siin  $q$  on osakese laeng,  $t$  – aeg laadumisprotsessi algusest,  $e$  – elektroni laeng,  $\Phi_i$  – ionide voog osakese pinnale,  $\vec{j}$  – ionide voo tihedus,  $S'$  – osakese pindala osa, mille ulatuses ionide voog on suunatud osakese pinnale,  $n_i$  – ionide arvu

ruumtihedus,  $k_q = \frac{v}{E} = \frac{ve}{F} = Be$  – ionide elektriline liikuvus (iooni kiirus ühikulise tugevusega elektriväljas),  $D$  – ionide difusioonitegur,  $\vec{E}$  – elektrivälja tugevus osakese pinnal (eelnimetatud nelja väljatugevuse summa).

Ioonide voo tihedus kujuneb välja difusioon- ja lööklaadumise mehhanismide summaarse tulemusena. Difusiooniline voog kujuneb välja (omandab statsionaarse väärtuse) tänu sellele, et osakese pind neelab ioone; seetõttu tekib pinna kohal pinnast radiaalselt eemale suunatud ionide arvtiheduse gradient. Ioonide suunatud liikumisest põhjustatud voo tiheduse vektori suund osakese pinnal on määratud elektrivälja vektori suunaga pinnal; pindala  $S'$  on määratud just selle voo jaoks. Kuigi elektriväli takistab ionide difusioonilist sadestumist, suudavad neist kiireimad siiski ületada potentsiaalbarjääri pinna kohal, seepärast puudub difusioonilise voo tiheduse vektori jaoks selgelt piiritletud sadestumisala.

Võrrandisüsteemi (5.1) viimases võrrandis võib lugeda  $\frac{\partial n_i}{\partial t} = 0$ , st.  $n_i$  jaotuse ruumis võib lugeda statsionaarseks. See tähendab, et kontsentratsiooni gradiendi muutumise aeg pärast igaiooni "laekumist" osakesele on palju väiksem kui keskmine aeg kaheiooni osakesele sattumise vahel.

Võrrandisüsteem (5.1) lahendatakse ääritingimustel:  $\rho = r \Rightarrow n_i = 0$  ja  $\rho \rightarrow \infty \Rightarrow n_i = n_{i,0}$ . Esimene ääritingimus tähendab, et osakese pind neelab absoluutselt; see on õigustatud peale adhesioonijõudude mõju ka peegeljõu olemasolu tõttu. Teine ääritingimus tähendab, et lõpmatuses (küllalt kaugel osakese pinnast) on homogeenne ionide tihedus. Sümbol  $\rho$  tähistab radiaalkoordinaati osakese keskpunktiga seotud sfäärilises koordinaadistikus.

Võrrandisüsteemi (5.1) lahendamine on võimalik vaid numbriliste meetoditega. Lihtsustavaid eeldusi kasutades on saadud ka ligikaudseid analüütilisi lahendeid. Vaatleme mõningaid neist. Kerakujulise osakese korral on lahendus kõige õigem teha sfäärilistes koordinaatides, mis on seotud osakese keskpunktiga. Vaatleme välist välja homogeenena (väikese osakese vahetus lähiümbruses võib seda alati lubada). Suuname polaartelje  $z$  paralleelselt, kuid vastassuunaliselt välise välja vektoriga  $\vec{E}_0$ . Siis nelja ülalnimetatud välja vektorite sfääri pinnaga ristuvad projektsioonid avalduvad (vt. lisatud joonis):

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{0n} = E_0 \cos \Theta \\ E_{pn} = 2 E_0 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cos \Theta \\ E_{qn} = -\frac{q}{4\pi \varepsilon_0 \rho^2} \\ E_{pjn} = \frac{e}{4\pi \varepsilon_0 r^2} \frac{1}{\rho_1^3 (\rho_1^2 - 1)^2} \end{array} \right. \quad (5.2)$$

Siin indeks  $n$  on ristprojektsiooni tunnus, indeksid  $p$ ,  $q$  ja  $pj$  tähistavad vastavalt polarisatsiooni-, kulonilist ja peegellaengute välja,  $\rho$  on radiaalkoordinaat,

$\rho_1 = \frac{\rho}{r}$  on dimensioonitu radiaalkoordinaat,  $q$  on osakesel juba kogunenud laeng,

$e$  on elementaarlaeng,  $\varepsilon_0$  on elektriline konstant,  $\varepsilon$  on osakese aine dielektriline konstant,  $\theta$  on polaarnurk. Ülesande lihtsustamiseks jäetakse peegellaengu väli mitte eriti väikeste osakeste korral arvestamata, sest see on märgatav vaid pinna vahetus läheduses (miks?). Sellisel juhul avaldub väljatugevuse normaalkomponent:

$$E_n = \kappa E_0 \cos \Theta - \frac{q}{4\pi \varepsilon_0 r^2}, \quad (5.3)$$

$$\kappa = 1 + 2 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}.$$

Konstant  $\kappa$  on maksimaalne juhtivate osakeste korral, kui  $\varepsilon \Rightarrow \infty$ :  $\kappa = 3$ .

Võib vaadelda erijuhte, kus domineerib kas lööklaadumine või difusioonlaadumine. Siin tuleb võrrelda vastavaid liikmeid voo tiheduse avaldises (kolmas võrrand süsteemis (5.1)):

$$n_i k_q E_n \quad \text{ja} \quad D \frac{dn_i}{d\rho}.$$

Viimases avaldises oleva gradiendi ligikaudne hinnang saadakse järgmisest arutelist: kontsentratsiooni gradiendi põhiline tekitaja kuloniline väli on osakese pinnast  $2r$  kaugusel  $9 \approx 10$  korda nõrgem kui pinnal, seal loeme  $n_i \approx n_{i0}$ , pinnal on

$n_i = 0$ . Seega  $\frac{dn_i}{d\rho} \approx \frac{n_{i0}}{2r}$  ja lööklaadumine prevaleerib, kui:



$$k_q E_n \gg \frac{D}{2r} \Rightarrow E_n \gg \frac{kT}{2er}. \quad (5.4)$$

Harjutusülesanne 8. Lugeses võrratuse tugevaks, kui üks pool on teisest 10 korda suurem, leida osakeste läbimõõtude vahemiku 10 nm – 10 μm jaoks väljatugevuse väärtused, millest suuremate korral võib difusioonlaadumise mehhanismi mitte arvestada.

**”Puhta” lööklaadumise** korral saame EFP võrrandist (teise liikme voo tiheduse võrrandis jätame ära vastavalt tingimusele (5.4)):

$$\operatorname{div}(k_q n_i \vec{E}) = 0 \Rightarrow n_i \vec{E} = \text{const} \neq f(x, y, z). \quad (5.5)$$

Et  $\vec{E}$  ja  $\vec{E}_0$  on erinevad vaid osakese pinna vahetus läheduses ja selles pinnaosas, kus  $E_n > 0$ , on  $E \leq E_0$ , siis on välja ebahomogeensus nõrk ja me võime lugeda kõikjal  $n_i \approx n_{i0} = \text{const}$ . Võrrandisüsteemi (5.1) kolmest esimesest võrrandist saame:

$$\frac{dq}{dt} = e n_i k_q \int_{S'} \left( \kappa E_0 \cos \Theta - \frac{q}{4\pi \epsilon_0 r^2} \right) dS. \quad (5.6)$$

Sfäärilistes koordinaatides, kus  $dS = r^2 \sin \Theta d\Theta d\phi$ , saab integraali välja arvutada ja lahendada siis diferentsiaalvõrrand (5.6). Saame:

$$q(t) = 4\pi \kappa \epsilon_0 E_0 r^2 \frac{e n_{i0} k_q t}{4\epsilon_0 + e n_{i0} k_q t} = 4\pi \kappa \epsilon_0 E_0 r^2 H_1(n_{i0} k_q t). \quad (5.7)$$

Kui  $t \Rightarrow \infty$ , siis omandab osake ajast sõltumatu piiralaengu (mida see tähendab laaduva osakese pinda kujutaval joonisel?):

$$q_{\max} = 4\pi \kappa \epsilon_0 E_0 r^2. \quad (5.8)$$

Juhtiva osakese korral on asi selge, kuloniline väli on sfäärilise sümmeetriaga ja piiralaengu valem on õige. Dielektriku korral ei ole laeng jaotunud ühtlaselt üle sfääri pinna, kuloniline väli pole sfäärilise sümmeetriaga, valem (5.8) pole täpne. Kuid pindlaengu ebaühtlus sunnib osakest pöörduma nõrgemalt laetud pinnaga voo suunas ja nii lõpuks pindlaengu ebaühtlus tasandub.

**“Puhas” difusioonlaadumine** on arvutusteks märksa ebamugavam protsess. Välja komponentidest arvestatakse vaid kulonilist,  $E_\theta = 0$ . Võrrandisüsteem (5.1) ei lahendu elementaarfunktsioonides; on võimalik saada ligikaudne valem:

$$q(t) = \frac{4\pi \epsilon_0 kT}{e} r H_2(k_q n_0 t), \quad (5.9)$$

kus mitte-elementaarfunktsioon on korrutise  $k_q n_0 t = \lambda t$  funktsioon ( $\lambda$  on gaasilise keskkonna elektrijuhtivus), mis graafiliselt on esitatud lisatud joonisel. On näha, et mingit piirraengut ei ole (miks?). Suurusjärgulisteks hinnanguteks kasutatakse White'i valemit:

$$q(t) = \frac{4\pi\epsilon_0 r k T}{e} \ln\left(1 + \frac{e^2 r \sqrt{(v_i^2)_k} n_{i0}}{4\epsilon_0 k T} t\right), \quad (5.10)$$

kus  $\sqrt{(v_i^2)_k}$  on ionide kaootilise liikumise ruutkeskmise kiirus (võib mitte eriti suure veaga lugeda võrdseks õhumolekulide ruutkeskmise kiirusega).

Kogu see difusiooniteooriale toetuv arvutus ei kehti, kui  $r \ll l_i$  (ioonide keskmine vaba tee pikkus), sest siis osakese pinna lähedane kiht, kus pole ionide pörkeid molekulidega ja ei kehti difusiooniteooria, on paksuselt võrreldav kihiga, mille ulatuses  $|\text{grad } n_i| > 0$ . Seal tuleb jälle kasutada Fuchs'i meetodit – selle kihi sees rakendatakse molekulaar-kineetilist teooriat (ioonid liiguvad kihi pinnalt oma isotroopiliselt jaotunud algkiirustega, osa neist satub osakese pinnale), väljaspool kihti difusiooniteooriat, kihi pinnal peavad vood olema võrdsed.

Reaalsel juhul tuleb arvestada mõlemat laadumise mehhanismi koos, kusjuures ei kehti superpositsiooni printsiip. Selle ülesande lahendamine on väga tömahukas numbriline töö. Selle töö tulemusena on näidatud (Mirzabekjan), et osakeste raadiuse vahemikus 10 nm – 40  $\mu\text{m}$  võib liita difusioon- ja lööklaadumise valemite järgi arvutatud laengud, kusjuures summa viga ei ületa 20%.

*Harjutusülesanne 9.* Arvutada kerakujulise osakese laengu  $q$  sõltuvus osakese raadiusest  $r$  vahemikus 10 nm kuni 10  $\mu\text{m}$  1) lööklaadumisel  $n_{i0} t = 5 \times 10^6 \text{ s cm}^{-3}$  ja  $E_0 = 3 \text{ kV cm}^{-1}$  korral ja 2) difusioonlaadumisel  $n_{i0} t = 5 \times 10^6 \text{ s cm}^{-3}$  korral. Ioonide liikuvus  $k_q = 2 \times \text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Osakese raadiuse  $r$  väärtused valida geomeetrilise jadana sammuga  $\sqrt[4]{10}$ ; difusioonlaadumise arvutustes kasutada ligikaudseid valemeid (5.9) ja (5.10) ning  $H_2$  graafikut.

### 5.3. Osakeste laadumine bipolaarses ioonatmosferaaris.

Bipolaarsesse ioonatmosferaari sattunud neutraalse osakese pinda tabab juhulikult kaootiliselt liikuv ion. Otsekohe muutub järgmise iooni haaramise tõenäosus, sealjuures märgi suhtes selektiivselt. Nii hakkab osakese laeng pidevalt muutuma; pika aja jooksul on tal erinevate laengu väärtustega eksistentsi ajad võrdelised nende laengu väärtuste tõenäosusega. Suures osakeste ansambelis on igal hetkel olemas kindel hulk erineva laenguga osakesi; vastava laenguga osakeste suhteline

arv jääb konstantseks, kui ionatmosfääri tekkimise ajast on möödunud küllaldane (relaksatsiooni-) aeg. Tekib statsionaarne (mitte tasakaaluline!) laengujaotus. Selle diskreetse jaotuse suhtelise sagedusfunktsiooni range teoreetiline tuletamine on väga pikk ja keeruline ülesanne. Tuleb jälle arvutada ionide arvu voog pinnale iga laengu väärtuse korral, sealt ajaühikusiooni haaramise tõenäosus ja siis Boltzmanni kineetikavõrrandite (tekke ja kao võrrandite) süsteemist laengute statsionaarne jaotus.

Ligikaudu sama tulemuseni viib aga väga lihtne arutlus, mis on küll kasutatav tasakaalulise jaotuse eeldusel. Laetud osakese pinnale kogunenud laeng  $q = je$  tekitab tsentraalsümmeetrilise elektrivälja, see laeng ise asub selles väljas kaugusel  $r$  välja tsentrist. Laengul on oma väljas potentsiaalne energia (miks on järgnevas valemis nimetajas 4 asemel 8?):

$$W_p = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (5.11)$$

Et kõigi osakeste laengud omavad selliselt avalduvat potentsiaalset energiat, võib tinglikult vaadata, et osakesed nagu asuksid ühises konservatiivses jõuväljas. Browni liikumise tõttu sarnanevad nad kaootiliselt liikuvate mikroosakestega ja alluvad siis konservatiivses jõuväljas Boltzmanni jaotusele:

$$n_j = n_0 \exp\left(-\frac{W_p}{kT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{j^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r kT}\right), \quad (5.12)$$

kus  $n_0$  on neutraalsete osakeste kontsentratsioon. On näha, et see jaotus on sümmeetriline null-laengu suhtes – mõlemat märki osakesi on ühepalju sama  $|j|$  korral. See on normeerimata jaotus; normeeritud suhtelise sagedusfunktsiooni saame:

$$n_{j,norm} = \frac{n_j}{n_\Sigma} = \frac{n_0 \exp\left(-\frac{j^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r kT}\right)}{\sum_{j=-\infty}^{+\infty} n_0 \exp\left(-\frac{j^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r kT}\right)}. \quad (5.13)$$

Jaotuse laius sõltub oluliselt raadiusest (vt. lisatud tabel).

Täpsem tuletuskäik lisab Boltzmanni jaotusele lisateguri, mis mõjub oluliselt raadiuse väikeste väärtuste korral. Kui ionide liikuvuste erinevusest tingituna on keskkonna mõlemat märki juhtivused erinevad, siis osutub jaotuse keskpunkt nihutatuks suurema liikuvuse suunas.

Eelkirjeldatud tuletuskäik ei anna muidugi statsionaarse jaotuse väljakujunemise relaksatsiooniaja hinnangut, mille annab täpne tuletuskäik. Relaksatsiooniaeg on määratud ionide kontsentratsiooniga  $n_i$ , mida omakorda mõjutavad osakeste

konsentratsioon ja ionitekke kiirus. Atmosfääris mandrite kohal on ionide konsentratsioon suurusjärgus  $10^2 \text{ cm}^{-3}$ ; sellele vastab statsionaarse jaotuse tekke relaksatsiooniaeg suurusjärgus 1 tund. Praegu on atmosfääriaerosooli uurijate jaoks “kuum” teema sekundaarosakeste tekkeprotsessid, just teatud tingimustes esinevad tekke- (nukleatsiooni-) puhangud. Intensiivse tekkepuhangu ajal ei jõua statsionaarne laengujaotus välja kujuneda; kõrvalekalle statsionaarsest jaotusest (kas laetuid on vähem või rohkem kui statsionaarse jaotuse korral) võimaldab hinnata klasterioonide rolli osakeste tekkeprotsessides atmosfääris: kui laetud nanomeeterdiapasoni osakesi on rohkem kui statsionaarse laengujaotuse korral, on suur osa osakesi tekkinud klasterioonidel kui kondensatsioonituumadel. Kuni osakesed kasvavad suuremaks, jõuab välja kujuneda statsionaarne laengujaotus.

#### 5.4. Elektrilaengu mõju osakeste liikumisele.

Täiendav kirjandus: 4, – § 24, 5, – § 24.

Välises elektriväljas käituvad laetud osakesed sarnaselt klasterioonidega – mitte väga suurte osakeste “keskmine” trajektoor seisvas keskkonnas ühtib välja jõujoonega, Browni liikumine põhjustab juhuslikke nihkeid jõujoonelt. Kiiruse determineeritud (jõujoone puutuja sihiline) komponent avaldub:

$$\vec{v}_{\vec{E}} = k \vec{E} = q B \vec{E}, \quad (5.14)$$

kus  $q$  on osakese laeng. Suurte osakeste käitumine erineb ionide omast tugevas mittehomogeenses elektriväljas – nad “jooksevad” inertsit tõttu kõveratelt jõujoontelt välja.

Kui laetud osakeste konsentratsioon on küllalt suur, siis tuleb arvestada osakeste elektrostaatilisest vastasmõju. Bipolaarse (näit. statsionaarse) laengujaotuse korral suureneb koagulatsiooni tõenäosus, unipolaarselt laetud osakeste pilves on koagulatsioon pärsitud, kuid ilmneb pilve elektrostaatiline hajumine: osakeste konsentratsioon väheneb vastastikuste kuloniliste tõukejõudude tõttu, pilve mõõtmed suurenevad (või osakesed sadestuvad seintele).

Vaatleme viimast protsessi lähemalt. Vaatleme monodispersseid monomobiilseid osakesi (kõigi osakeste laeng on  $q$ , liikuvus on  $k$ ). Osake liigub koos õhuga, elektriväli viib voolujoonelt ära. Osakese summaarne kiirus avaldub:

$$\vec{v} = \vec{u} + k \vec{E}, \quad (5.15)$$

kus  $\vec{u}$  on keskkonna voolu kiirus osakese asukohas. Osakeste konsentratsiooni ajalist muutust mingis ruumpunktis kirjeldab EFP võrrand:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div } \vec{j} = -\text{div} (n \vec{v}) = -n \text{div } \vec{v} - \vec{v} \text{grad } n. \quad (5.16)$$

Osakese trajektoori lokaalses koordinaadistikus on konsentratsiooni ajalise

muutuse põhjuseks nii selle tegelik ajaline muutumine kui ka osakese asukoha muutus ebahühtlase kontsentratsiooniga ruumis. Saame:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\partial n}{\partial t} + \vec{v} \text{ grad } n \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{dn}{dt} - \vec{v} \text{ grad } n. \quad (5.17)$$

Võrdustest (5.16) ja (5.17) saame:

$$\frac{dn}{dt} = -n \text{ div } \vec{v}. \quad (5.18)$$

Voolukiiruste välja ja elektrostaatilise välja tuntud omadusi kasutades saame:

$$\text{div } \vec{v} = \text{div } \vec{u} + k \text{ div } \vec{E} = k \frac{nq}{\epsilon_0} = \frac{q^2 n B}{\epsilon_0}; \quad (5.19)$$

nüüd võrrand (5.18) teisendub:

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{q^2 B}{\epsilon_0} dt, \quad (5.20)$$

selle lahend avaldub:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \frac{q^2 B}{\epsilon_0} t \Rightarrow n = \frac{\epsilon_0 n_0}{\epsilon_0 + n_0 B q^2 t}. \quad (5.21)$$

Saadud valem kehtib muidugi ka seisvas keskkonnas. Valemist tuleneb põhijäreldus – unipolaarsete osakeste kontsentratsioon ruumis kahaneb pidevalt aja jooksul nii seisvas kui liikuv keskkonnas, nii välise elektrivälja olemasolul kui ka puudumisel. Kontsentratsioon on määratud algkontsentratsiooni  $n_0$  ja eksistentsi ajaga – siin on täielik analoogia universumi paisumisega.

Polüdispersse aerosooli korral on teooria muidugi palju keerulisem, aga põhijäreldus jääb kehtima. Hoopis huvitav nähtus esineb bipolaarselt laetud osakestega aerosooli korral, kui ühte märki laengu ruumtihedus on suurem: pilve tsentris suureneb vähemuslaengute ruumtihedus.

## 6. Aerosoolioptika

Kirjandus: 6 – lk. 207-217, 221-240; 7. – 113-133, 2 – 16.1-16.4, 1 – 22.1-22.5  
(süvaõppimiseks).

### 6.1. Osakese optilised omadused.

Optilisest seisukohast nimetatakse aerosooli hägusaks e. sumedaks keskkonnaks. Osakesed hajutavad ja neelavad elektromagnetkiirgust, tulemusena läbinud kiirguse intensiivsus väheneb. Seda nähtust nimetatakse nõrgenemiseks e. ekstinktsiooniks.

Osakese poolt kiirguse hajutamise nähtus on määratud põhiliselt kahe järgneva karakteristikuga.

1. Osakese aine murdumisnäitaja:

$$m = \frac{c}{v}, \quad (6.1)$$

kus  $c$  ja  $v$  on valguse kiirus vastavalt vaakumis ja osakese aines.

2. Osakese efektiivse läbimõõdu (või suurringi ümbermõõdu) ja lainepikkuse  $\lambda$  suhe:

$$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}. \quad (6.2)$$

Kiirguse neeldumine osakeses on määratud põhiliselt osakese aine neelavate omadustega, kuid on sõltuv ka  $\alpha$ -st. Neelava aine optilisi omadusi iseloomustab kompleksne murdumisnäitaja:

$$m' = m - i\chi, \quad (6.3)$$

kus  $\chi$  on aine neeldumisvõimet iseloomustav tegur.

Täpne teooria kiirguse hajutamise ja neelamise kohta eksisteerib vaid kerakujuliste osakeste jaoks. Katses on erinevused teooriast märgatavad vaid kerast järsult erineva kujuga osakeste korral (plaadid, nõelad).

## 6.2. Kiirguse hajumine aerosoolis.

Kerakujulise osakese poolt tasalaine hajutamise Maxwelli võrranditele toetuva täpse teooria arendas sakslane Gustav Mie (avaldatud 1908. a.). Kera kui lainepinna moonutaja tekitab difraktsiooni, mistõttu laine energiat hajutatakse kõikides suundades langemissuuna suhtes. Nurga  $\Theta$  all langeva kiire suhtes hajutatud kiirguse intensiivsus kaugusel  $\rho$  osakese tsentrist avaldub (vt. joon. 6.1):

$$I_{\Theta} = I_0 \frac{\lambda^2}{8\pi^2 \rho^2} (i_1 + i_2). \quad (6.4)$$

Hajunud kiirguses on kaks polariseeritud komponenti, mille suhtelised intensiivsused (langeva kiirguse intensiivsuse  $I_0$  suhtes) on  $i_1$  ja  $i_2$ . Esimene komponent on polariseeritud langeva ja hajunud kiire poolt määratud hajutamistasandiga risti, teine aga hajutamistasandis. Suurused  $i_1$  ja  $i_2$

väljenduvad väga keeruliste lõpmatute ridadena  $\alpha$  ja  $m$  kaudu (sisaldavad Besseli, Hankeli ja Legendre' polünoome). Nende jaoks on olemas tabelid ja valmisprogrammid.

$I_\Theta$  avaldis läheb suhteliselt lihtsaks piirjuhtudel  $\alpha \ll 1$  (Rayleigh' hajumine) ja  $\alpha \gg 1$ . Väikeste osakeste jaoks tegi Rayleigh juba 1899. a. kiirguse hajutamise teooria, kasutades homogeenses elektromagnetväljas võnkuvate ja siis igas suunas energiat kiirgavate elektronide mudelit. Välja osakese sees saab homogeenseks lugeda vaid siis, kui osakese mõõtmed on lainepikkusest palju väiksemad, s.t.  $\alpha \ll 1$ . Rayleigh' valem:

$$I_\Theta = I_0 \frac{8\pi^4 r^6}{\rho^2 \lambda^4} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} (1 + \cos^2 \Theta). \quad (6.5)$$

Mie teooria annab käsitletud piirjuhul täpselt sama valemi. Hajunud kiirguse intensiivsuse väga järsk sõltuvus  $\lambda$ -st selgitab pilvitu taeva sinise värvuse ja loojuva päikese punase värvuse (kuidas?). Veelgi järsem sõltuvus  $r$ -st seab valguse hajumist kasutatavate mõõteriistade alumise mõõtepiiri osakese diameetri järgi küllalt kõrgeks (umbes 100 nm).

Suuruste  $i_1$  ja  $i_2$  sõltuvust  $\alpha$ -st,  $m$ -st ja  $\Theta$ -st on mugav kujutada hajumise indikatrissidena (vt. joon. 6.2 a, b ja c). Integreerides hajunud kiirguse suhtelist intensiivsust üle kogu ruuminurga  $4\pi$  str (või  $\rho$  konkreetse väärtuse korral üle kogu sfääri pinna  $S$ ), saame osakese hajutamise ristlõike:

$$S' = \int_S \frac{I_\Theta}{I_0} dS. \quad (6.6)$$

Suhtelist hajutamise ristlõiget

$$Q_h = \frac{S'}{\pi r^2} = \frac{\text{kogu hajunud kiirgusvoog}}{\text{osakese geom. ristlõikele langenud kiirgusvoog}} \quad (6.7)$$

nimetatakse hajutamise efektiivsuse faktoriks. See sõltub jälle väga keerulisel viisil  $\alpha$ -st ja  $m$ -st (vt. joon. 6.3), kuid  $\alpha \gg 1$  korral  $Q_h \rightarrow 2$ , st., et suur osake hajutab valgust kaks korda suuremalt pinnalt kui on tema ristlõikepindala.

### 6.3. Valguse nõrgenemine (ekstinktsioon) aerosoolis.

Vaatleme suvalist sumedat keskkonda, kus kiirgus võib nõrgeneda nii hajumise kui neeldumise tõttu. Olgu osakeste (hajutajate-neelajate) kontsentratsioon ühtlane ja langegu selle keskkonna kihile paksusega  $l$  tasalaine intensiivsusega  $I_0$  risti kihi välispinnaga (joon.6.4). Nõrgenemine lõpmata õhukeses kihis paksusega  $dl$  on võrdeline kihile langeva kiirguse intensiivsusega  $I'$  ja kihi paksusega:

$$dI = -\gamma I' dl, \quad (6.8)$$

kus konstant  $\gamma$  kannab nõrgenemise (ekstinktsiooni-) teguri nimetust. Siin on eeldatud: 1) Osakesed hajutavad sõltumatult. See kehtib, kui osakeste tsentrite vahemaa on suurem nende läbimõõtude summast, sest (suurte osakeste korral) hajutamise efektiivne ristlõige on  $\approx 2\pi r^2$ . Nii kõrge osakeste kontsentratsiooniga aerosoole esineb väga harva ja nad on siis väga ebapüsivad, intensiivne koagulatsioon vähendab kontsentratsiooni kiiresti. 2) Sama footoni mitmekordset hajumist võib ignoreerida, s.t., et osakeste pilv on õhuke või hõre ( $\gamma l \leq 0,1$ ). Diferentsiaalvõrrandi (6.8) lahend

$$I = I_0 \exp(-\gamma l) \quad (6.9)$$

on tuntud Bouguer'-Lambert-Beer'i (BLB) seaduse nime all. Nõrgenemistegur  $\gamma$  kajastab nii hajutamise kui neelamise mõju. B-L-B seadus kehtib täpselt samal kujul ka puhta hajutamise (mitteneelavad osakesed) ja puhta neeldumise (absoluutselt neelavad osakesed) korral, ainult  $\gamma$  asemel on siis kas hajutamistegur  $b$  või neeldumistegur  $k$ . Mõlema nähtuse koosesinemisel võib valemi (6.8) kirjutada:

$$dI = -b I' dl - k I' dl \Rightarrow \frac{dI}{I} = -(b + k) dl, \quad (6.8a)$$

järelikult B-L-B seaduses  $\gamma = b + k$ .

Nõrgenemisteguri  $\gamma$  füüsikaline mõte tuleneb valemist (6.8) – see näitab kiirguse intensiivsuse suhtelist muutust sumeda keskkonna kihi paksuse ühiku kohta. Arvutame  $\gamma$  keskkonna mikrostruktuuri parameetrite – osakeste kontsentratsiooni  $n$  ja nende optiliste omaduste kaudu. Alustame puhtast hajutamisest.

Langegu sumeda keskkonna tasasele pinnale pindalaga  $S$  tasaline kiirgusvoog  $\Phi'$  risti pinnaga. Kihis paksusega  $dl$  on hajutajaid  $N = n S dl$ , igaüks neist hajutab kiirguse oma hajutamise efektiivse ristlõike  $S'$  pinnalt. Kiht on diferentsiaalselt õhuke, nii et ükski osake ei varja ühtki teist osakest. Monodispersse aerosooli korral tuleneb siit (arvutame valgusvoo muutuse absoluutväärtuse):

$$\frac{|d\Phi|}{\Phi'} = \frac{\sum_{i=1}^N S'_i}{S} = \frac{S' n S dl}{S} \cdot \frac{\pi r^2}{\pi r^2} = n \pi r^2 Q_h dl. \quad (6.10)$$

Et  $\frac{d\Phi}{\Phi'} = \frac{dI}{I'}$ , siis võrdlusest valemiga (6.8) saame:

$$b = n \pi r^2 Q_h. \quad (6.11)$$

Puhta neeldumise korral saame analoogiliselt:



$$k = n\pi r^2 Q_n, \quad (6.12)$$

kus  $Q_n$  on neeldumise intensiivsuse faktor. Mõlema nähtuse koosinemisel:

$$\gamma = n\pi r^2 (Q_h + Q_n). \quad (6.13)$$

Seega aerosoolioptika põhiprobleem on hajutamise ja neelamise intensiivsuse faktorite  $Q_h$  ja  $Q_n$  arvutamine. Polüdisperse aerosooli korral tuleb  $b$ ,  $k$  ja  $\gamma$  avaldiste saamiseks integreerida veel üle kogu osakeste raadiuste võimaliku vahemiku.

Harjutusülesanne 10. Tuletada valemid  $b$ ,  $k$ , ja  $\gamma$  arvutamiseks polüdisperse aerosooli korral, mille arvjaotuse tihedusfunktsioon on  $f(r)$ , raadiuse vahemiku  $(0, \infty)$  jaoks.

Harjutusülesanne 11. Leida, mitu korda erineb 10 nm diameetriga osakeste poolt hajutatava sinise ja punase valguse intensiivsus. Lainepikkused valida ise.

## 6.4. Mõned atmosfäärioptika mõisted.

### 6.4.1. Atmosfääri läbipaistvus.

BLB seaduse valemis (6.9) olev nõrgenemistegur  $\gamma$  on konstantne, kui nõrgendamistsentrite (aerosooli korral osakeste) kontsentratsioon  $n$  (valem (6.13)) on kiire teel konstantne. Atmosfääris see ilmselt nii ei ole, seepärast kirjutatakse valemite (6.13) ja (6.7) alusel:

$$\gamma_\lambda = n S'_\lambda, \quad (6.14)$$

kus indeks  $\lambda$  nii  $\gamma$  kui ka ühe osakese nõrgendamise ristlõike  $S'$  juures tähendab, et need suurused on määratud konkreetse lainepikkuse korral (paikesekiirus on ju polükromaatne). Atmosfääris on lisandgaaside molekulaarne nõrgendamine vahel võrreldav aerosooliosakeste nõrgendava mõjuga, seepärast asendatakse nõrgendamistsentrite kontsentratsioon keskkonna (massi-)tihedusega  $\rho$  ja tuuakse sisse mõiste nõrgenemise ristlõige massiühiku kohta  $k_\lambda$ :

$$\gamma_\lambda = k_\lambda \rho. \quad (6.15)$$

Aerosooli seisukohalt on see põhjendatud sellega, et osakeste kontsentratsioon analoogiliselt gaasimolekulide kontsentratsiooniga allub Boltzmanni jaotusele. Otse seniidist paistva Päikese korral saab BLB seadus kuju:

$$I_{\lambda} = I_{\lambda 0} \exp(-k_{\lambda} \int_0^l \rho dl). \quad (6.16)$$

Integraal viimases valemis annab atmosfääri ühikulise pindalaga vertikaalsamba kogumassi, seda tähistatakse  $M_0$ ; korrutist

$$\delta_{\lambda} = k_{\lambda} M_0 \quad (6.17)$$

nimetatakse atmosfääri optiliseks paksuseks vertikaalsihis. Kaldu langeva kiire korral on kiire teele jääva õhusamba mass  $M > M_0$ , suhet  $M/M_0 = m$  nimetatakse atmosfääri massiarvuks ehk optiliseks massiks. Valemi (6.16) saab nüüd ümber kirjutada:

$$I_{\lambda} = I_{\lambda 0} \exp(-\delta_{\lambda} m) = I_{\lambda 0} p_{\lambda}^m. \quad (6.18)$$

Siin suurust

$$p_{\lambda} = \exp(-\delta_{\lambda}) \quad (6.19)$$

nimetatakse atmosfääri spektraalseks läbipaistvuskoeffitsiendiks.

Atmosfääri läbipaistvus nähtavale valgusele on määratud põhiliselt hajutamisega, normaalolukorras moodustab neeldumise mõju ligikaudu 1% kogu nõrgenemisest. Põhilised valguse neelajad on tahmaosakesed, kuid ka vulkaaniline tuhk. Suured vulkaanipursked vähendavad läbipaistvust pikaks ajaks (isegi aastateks).

#### 6.4.2. Nähtavus.

Et eristada vaadeldavat objekti ümbritsevast foonist, peab objekt erinema foonist kas värvuse või pindheleduse poolest. Atmosfääris kaugete objektide eristamiseks taevafoonist vaadeldakse musta objekti (valge) päikesevalguse poolt määratud foonil. Vaatlejast kaugusel  $x$  asuva objekti kontrastsus defineeritakse valemiga:

$$C(x) = \frac{I_f - I(x)}{I_f}, \quad (6.20)$$

kus  $I(x)$  ja  $I_f$  on vastavalt objekti ja fooni suundadest vaatleja silma tuleva valguse intensiivsused. Et foon (taevas) tuleb lugeda lõpmata kaueks, siis  $I_f$  ei sõltu kaugusest  $x$ ,  $I(x)$  aga sõltub, sest objekti ja silma vahel olevad osakesed hajutavad muudes suundades levivat valgust ka objektilt lähtuvasse suunda, korduva hajutamise tõttu jällegi teised osakesed võivad hajutada valgust sellest suunast kõrvale. Kuna must objekt neelab kogu temale langeva valguse, siis on objekti vahetus läheduses  $C(x) = 1$ . Lihtne arutluskäik näitab, et kontrastsus väheneb kaugusega eksponentsiaalselt, just BLB seaduse järgi:

$$C(x) = C(0) \exp(-\gamma x) = \exp(-\gamma x). \quad (6.21)$$

“Keskmise” vaatleja silm eristab objekti minimaalse kontrastsuse 0,02 korral. Siit

tuleneb valem maksimaalse kauguse jaoks, mille korral must objekt on heleda (valge) taeva taustal nõrgenemisteguri  $\gamma$  antud väärtuse korral eristatav:

$$x_v = \frac{3,912}{\gamma}. \quad (6.22)$$

See on Koschmeideri valem. Suurust  $x_v$  nimetatakse nähtavuseks. Väga puhta atmosfääri korral, kui valguse nõrgenemine on põhjustatud vaid Rayleigh' hajumisest, on merepinna tasemel  $\gamma \approx 13,2 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ , millele vastab  $x_v \approx 296 \text{ km}$ . Kõrguse suurenedes nähtavus suureneb. Suurte osakeste kontsentratsiooni kasvades nähtavus väheneb kiiresti, tiheda udu korral võib see olla vaid mõned meetrid.

## 7. Aerosoolide teke ja areng. Faasisiirded aerosoolis

Kirjandus: 6. – lk. 176-206, 2 – 13.1-13.5, 1 – 10.1, 10.2, 10.4-10.8 (süvaõppimiseks).

### 7.1. Aerosoolide tekkeviisid.

Kõik aerosoolide genereeri(u)mise viisid võib jagada kahte suurde gruppi: 1) kompakse aine pihusta(u)mine ja 2) kondenseerunud faasi teke gaasilisest ainest kondensatsiooni teel või gaasiliste ainete segus toimuvate keemiliste reaktsioonide tulemusel. Viimasel juhul on reaktsiooni saadused ka algul gaasilises olekus, kuid tänu küllastunud auru madalale rõhule kondenseeruvad need kiiresti osakesteks.

Tekkeprotsessis moodustunud osakeste mõõtmejaotus  $f_n(r)$  hakkab kiiresti muutuma mitmesuguste füüsikaliste ja keemiliste protsesside toimel: koagulatsioon, kondensatsioon ja aurumine, õhu gaasiliste lisanditega toimuvad keemilised reaktsioonid osakese pinnal või sisemuses, väljasadestumine pindadele, atmosfääris sademetega väljapesemine. Atmosfääris toimub sageli osakeste kasv pilve- või udutilkade tsüklites – kondensatsioonituumana toimiv osake kasvab veeauru neelates pilve- või udutilgaks, see absorbeerib lisandgaase, millega võivad vedelas faasis toimuda keemilised reaktsioonid, mille saadused on vees lahustunud. Kui nüüd pilv või udu ei sadene, vaid tilgad auruvad ära, siis jäävad need lahustunud ained tekkinud jääkosakese pinnale ja see on suurem kui tilga moodustanud kondensatsioonituum. Mõnikord võivad osakesed läbi teha mitu sellist pilvetsüklit. Tekke- ja kaoprotsesside tasakaalu korral võib jaotus jääda pikemaks ajaks muutumatuks – isesäiliv jaotus.

Atmosfäärifüüsika seisukohalt on kondensatsiooniprotsessidel suurem tähtsus kui aine pihustumisel, kuigi esineb ka küllalt olulisi pihustumisprotsesse: mere kohal lainete murdumisel ja õhumullide lõhkemisel tekkivate piiskade aurumisel meresoolaosakeste teke, liiva- ja tolmutormides tolmuosakeste teke jne. Siin edaspidi vaatleme siiski vaid nukleatsiooni, aurumist ja kondensatsiooni.

Et osakesed saaksid kondensatsiooni teel kasvada, peab eksisteerima tahke või vedel pind, kuhu saaks gaasiline aine kondenseeruda. Kui seda ei ole (osakestest puhas gaas), siis peavad rohkem kui kahe molekuli samaaegsetel põrgetel tekkima uue faasi idud (*ingl.* nucleus, *vene* зародок). Sellist protsessi nimetatakse homogeenseks nukleatsiooniks. Kui väikesed tahked või vedelad algosakesed on olemas, toimub küllastunud auru madala rõhuga ainete kondensatsioon nende osakeste (nn. kondensatsioonituumade) pinnal. Seda protsessi nimetatakse heterogeenseks nukleatsiooniks, kuigi seda on vahel raske eristada osakese kondensatsioonilise kasvu protsessist.

## 7.2. Homogeenne nukleatsioon.

Suure tasase vedelikupinna korral on aurumise-kondensatsiooni nähtuse seletus lihtne. Aurumise kiirus on temperatuuri  $T$  funktsioon; kui vaadeldav pind on suletud ruumis (puudub pinnast väljunud molekule eemaldav gaasivool), siis saavad pinnast väljuvate ja sinna tagasiminevate molekulide vood võrdseks küllastava auru rõhu  $p_\infty(T)$  korral. Indeks  $\infty$  tähistab tasast (lõpmatu kõverusraadiusega) pinda. (Küllastava auru rõhk suure kõverusega pinna kohal on suurem, sest kondenseeruvate molekulide tõenäosus pinna tabamiseks väheneb.) Kui auru rõhk pinna kohal  $p < p_\infty$ , on ülekaalus aurumine, vastasel juhul aga kondensatsioon. Suhet

$$s = \frac{p}{p_\infty} \quad (7.1)$$

nimetatakse üleküllastuseks. On selge et  $s$  sõltub temperatuurist; võib olla ka  $s < 1$ , siis on tegemist alaküllastusega.

Kui puudub lisandaine kondenseeritud faasi (vedelik, tahke aine) valmispind, millele see aine saaks kondenseeruda, siis saab kondensatsioon alata vaid pärast lisandaine(te) molekulide omavahelisel liitumisel tekkivate kondenseeritud faasi algidude – klastrite ilmumist. Makrokehade mitteelastsel pörkel kulub kehade suhtelise liikumise kineetiline energia  $W_{ks}$  deformatsioonitööks, tegelikult siis kehade sisemiste vabadusastmete ergastamiseks. Normaaltemperatuuri lähedaste temperatuuride korral on molekulide suhtelise liikumise  $W_{ks}$  palju väiksem molekulide sisemiste vabadusastmete ergastamiseks vajalikust energiast. Seega on kahe molekuli mitteelastne pörge võimatu, klaster saab tekkida vaid lisandmolekulide suure kontsentratsiooni korral, mil mitme (vähemalt kolme, millest vähemalt kaks on lisandaine(te) molekulid) molekuli samaaegne pörge on küllalt suure tõenäosusega: (vähemalt) kaks lisandaine(te) molekuli moodustavad siis klatri, kolmas saab endale energia ülejäägi kineetilise lisaenergiana. Nende algidude tekke protsessi nimetatakse homogeeneks e. spontaanseks nukleatsiooniks.

Vaatleme klastrite tekkeprotsessi termodünaamika seisukohalt. Piirdume esialgu ühe lisandainega. Loeme protsessi aeglaseks, nii et saaks kasutada klassikalise tasakaalulise termodünaamika valemeid. Vaatleme lähendust, kus kondensatsiooniprotsessis hoitakse  $T$  konstantsena. Tasakaaluline termodünaamiline protsess kulgeb Gibbsi vaba energia  $G$  miinimumi suunas. Faaside tasakaalule (meie juhul auruvate ja kondenseeruvate molekulide voogude võrdsusele) vastab kõikide faaside keemiliste potentsiaalide  $\mu_i = G_i / m_i$  võrdsus.

Kui mingi mass  $m$  auru läheb üle vedelikuks, moodustades ühe kerakujulise osakese raadiusega  $r$ , siis selle massi Gibbsi vaba energia muutus avaldub:

$$\Delta G = (\mu_v - \mu_a) m + 4\pi r^2 \beta \alpha . \quad (7.2)$$

Siin  $\mu_v$  ja  $\mu_a$  on vastavalt vedeliku ja auru faaside keemilised potentsiaalid; teine liige on tekkinud kerakujulise vedelikuosakese pinnaenergia,  $\alpha$  on tekkinud vedeliku pindpinevustegur,  $\beta$  on osakese raadiusest sõltuv tegur, mis teatud täpsusega korrigeerib viga, mis tekib sellest, et makroskoopilist suurust  $\alpha$  kasutatakse väikeste, mikro- ja makromaailma piiril asuvate osakeste korral. Kui  $r > 1$  nm, siis  $\beta = 1$ ; väiksemate osakeste korral kasutatakse väärtust  $\beta \approx 1/3$ , ranget põhjendust sellele väärtusele ei ole.

Faaside tasakaalu tingimusest tasase pinna korral järeldub, et  $\mu_v = \mu_{a,\infty}$  (antud temperatuuril küllastava auru keemiline potentsiaal). Vaatleme algul aurustumisprotsessi: alghetkel  $t_0$  avatakse temperatuuril  $T$  oleva vedeliku pind (näit. vedeliku pinnal libiseva siibri lahtitõmbamise teel), siis aururõhk  $p_0 = 0$ , teatud aja jooksul tõuseb auru osarõhk väärtuseni  $p$ , kui aurunud on mass  $m_a$ . Järgneva lõpmata lühikese ajavahemiku jooksul kaasneb isotermilises protsessis auru osarõhu kasvule  $dp$  võrra Gibbsi vaba energia muutus:

$$dG = V dp = \frac{m_a}{M} RT \frac{dp}{p}, \quad (7.3)$$

kus  $M$  on auruva aine mooli mass. Auru keemilise potentsiaali muutus selles elementaarprotsessis:

$$d\mu_a = \frac{dG}{m_a} = \frac{RT}{M} \frac{dp}{p}. \quad (7.4)$$

Viimane seos kehtib ka kondensatsiooni korral, siis on ainult mõlema diferentsiaali märgid vastupidised. Saame arvutada osarõhuga  $p$  aurumassi  $m$  üleminekul vedelikufaasi selle massi keemilise potentsiaali muutuse:

$$\mu_v - \mu_a = \mu_{a,\infty} - \mu_a = \frac{RT}{M} \left( \int_0^{p_\infty} \frac{dp}{p} - \int_0^p \frac{dp}{p} \right) = -\frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_\infty} = -\frac{RT}{M} \ln s .$$

Valem (7.2) saab nüüd kuju, arvestades, et osakese mass  $m = 4/3\pi r^3 \rho$ :

$$\Delta G = 4\pi(\beta\alpha r^2 - \frac{RT}{3M} \rho \ln s r^3). \quad (7.5)$$

Graafikult (vt. joon. 7.1) on näha, et sellel raadiuse funktsioonil on auru ja vedeliku labiilsele tasakaalule vastav ekstreemumpunkt, millele vastavast kriitilisest raadiusest  $r_{kr}$  väiksemad klastrid (kui nad on juhusliku mitmekordse pörke tagajärjel tekkinud) auruvad, suuremad aga hakkavad kasvama (see on energeetiliselt kasulik). Ekstreemumülesande lahend annab Kelvini valemi kriitilise raadiuse ja üleküllastuse seose jaoks:

$$\ln s_{kr} = \frac{2\alpha M}{RT\rho r_{kr}}. \quad (7.6)$$

Graafiliselt kujutab seda seost joon. 7.2. Joonest ülalpool olevad punktid kujutavad stabiilseid osakesi, allpool aga auruvaid klastreid. Ülekriitilise raadiusega osakeste tekkekiirust  $J$  (ruumalaühikus ajaühiku jooksul tekkivate osakeste arvu) kirjeldab ligikaudu Boltzmanni jaotus kriitilise klastri moodustumise Gibbsi vaba energia  $\Delta G_{kr}$  järgi:

$$J = C \exp\left(-\frac{\Delta G_{kr}}{kT}\right). \quad (7.7)$$

Tabelites 7.1 ja 7.2 (jaotusmaterjal) on toodud arvandmed kriitilise klastri suuruse, selles sisalduvate molekulide arvu ja nukleatsiooni kiiruse kohta sõltuvalt üleküllastusest ja temperatuurist puhta vee jaoks. Näeme, et märkimisväärse kiirusega homogeenne nukleatsioon saab alata alles  $s > 3$  korral. Et atmosfääris on alati olemas aerosooliosakesi, millel saab toimuda heterogeenne nukleatsioon palju madalamatel üleküllastustel, siis vee homogeenset nukleatsiooni siin praktiliselt ei toimu.

Madala küllastava auru rõhuga õhulisanditest on tüüpiline väävelhape  $H_2SO_4$ , mis tekib õhus skeemi järgi:  $SO_2 \Rightarrow SO_3 + H_2O \Rightarrow H_2SO_4$  ja mis võib saavutada küllalt kõrgeid üleküllastusi. Tänapäeval osatakse mõõta väävelhappe molekulide kontsentratsiooni õhus, samuti mõõdetakse tekkivate osakeste nukleatsiooni kiirust. Nukleatsiooni kiirused on palju suuremad kui homogeense nukleatsiooni eelkirjeldatud teooria alusel  $H_2SO_4$  mõõdetud kontsentratsioonide korral olema peaks. Seletus on siin selline: õhus toimub tegelikult vee ja väävelhappe binaarne nukleatsioon, tekivad väävelhappe vesilahuse osakesed. Lahuse pinnal on kummagi komponendi molekulide aurumise kiirus väiksem kui kummagi puhta aine sama suure osakese korral, faaside tasakaal tekib madalamatel üleküllastuste juures. Kui õhus on ka veel ammoniaaki  $NH_3$ , siis  $H_2SO_4$ ,  $NH_3$  ja  $H_2O$  ternaarne nukleatsioon toimub veel madalamatel üleküllastuste juures.

Atmosfääri õhus leidub alati laetud klastreid – kergeid e. klasterioone. Kerge aeroioon võib olla kondensatsioonituumaks, siis liitub valemis (7.5) elektrostaatilisest vabaenergiast tingitud liige:

$$\Delta G = 4\pi\beta\alpha r^2 - \frac{4\pi RT}{3M}\rho \ln s r^3 + \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon r}. \quad (7.8)$$

Sisuliselt tähendab see, et laeng seob polaarseid molekule, takistab selliste molekulidega lisandainete aurumist ja soodustab kondensatsiooni. Kelvini valem (7.6) modifitseerub ka:

$$\ln s = \frac{M}{RT\rho} \left( \frac{2\alpha}{r_{kr}} - \frac{q^2}{32\pi^2\varepsilon_0\varepsilon r_{kr}^4} \right) = C_1 \frac{1}{r_{kr}} - C_2 \frac{1}{r_{kr}^4}. \quad (7.9)$$

Lisandunud liige on oluline väikeste raadiuste korral (vt joon. 7.3). Siin on võimalik stabiilne mitteauruv ja ka mittekasvav klaster. Funktsiooni  $\Delta G = \Delta G(r)$  graafiku kuju sõltub üleküllastusest – kas on 1, 2 või 0 ekstremumit. Vastavalt on kas stabiilne klaster (joonis (7.4)), stabiilne klaster, mis võib juhuslikult sattuda üle vaba energia potentsiaalibarjääri ja hakata kasvama (joonis (7.5)) või totaalselt kasvav osake (joonis (7.6)).

Klasterioonidel kui kondensatsioonituumadel toimuva nukleatsiooni osatähtsus atmosfääriaerosooli osakeste tekkeprotsessides on praegu atmosfääriaerosooli uurijate jaoks “kuum” teema.

### 7.3. Heterogeenne nukleatsioon.

Kui kondensatsioon toimub olemasolevatele osakestele (kondensatsioonituumadele), siis on protsess oluliselt erinev lahustuva ja mittelahustuva tuuma korral.

Mittelahustuva hüdrofiilse pinnaga tuum on puhta kondenseeruva aine tilga analoog. Kui pind on juba kattunud kasvõi monomolekulaarse kihiga, siis ongi nagu puhta aine tilk. Et siin ei alga protsess väga väikesest osakesest, pole vaja nii suurt üleküllastust kui homogeense nukleatsiooni korral. Mittelahustuva hüdrofoobse pinnaga tuuma korral on protsess keerulisem. Tuuma pinnal moodustuvad väikesed osakesed (vedela kondenseeruva aine korral kerakesed); protsessi algus on sarnane homogeense nukleatsiooniga, nõutav on suur üleküllastus. Kui need osakesed katavad juba terve tuuma pinna, on edasine juba nagu puhta aine osakese korral.

Lahustuva tuuma pind on alati hüdrofiilne, iga aurumolekuli pörge selle pinnaga on mitteelastne. Algul pinnal, siis ka tuuma sees moodustub lahus. Lahuse pinnalt aurumine on palju väiksema tõenäosusega kui kondenseerumine, faaside tasakaal saavutatakse isegi alaküllastuse tingimustes. Osakese kasvades lahuse kontsentratsioon väheneb, tasakaaluline üleküllastus kasvab. Teatud mõõtmest (sõltuvalt tuuma massist) alates ei erine sõltuvus  $s = s(r_{kr})$  enam puhta aine omast.

Sarnaselt laengu mõju arvestava modifitseeritud Kelvini valemiga (7.9) tuleb sulgudes teiseks liikmeks lahustunud aine osmootne rõhk:

$$p_{osm} = \frac{\nu RT}{V} = \frac{3\nu RT}{4\pi r^3}, \quad (7.10)$$

kus  $\nu$  on dissotsiatsiooni astet arvestav lahustunud aine moolide arv. Kelvini valem võtab kuju (on tuntud Köhleri valemi nime all):



$$\ln s = \frac{M}{R T \rho} \left( \frac{2 \alpha}{r_{kr}} - \frac{3 \nu R T}{4 \pi r_{kr}^3} \right) = C_1 \frac{1}{r_{kr}} - C_3 \frac{1}{r_{kr}^3}. \quad (7.11)$$

Et valem (7.10) on piisavalt täpne vaid nõrkade lahuste korral, siis kirjeldab valem (7.11) lahustuvale tuumale kondenseerumise algfaasi vaid kvalitatiivselt. Põhiline on siin see, et teine liige tõmbab kõvera  $s = s(r_{kr})$  esimese otsa alla (vt. joon. 7.7) ja teeb võimalikuks osakeste kasvu juba  $s < 1$  korral.

#### 7.4. Aurustumise ja kondensatsiooni kiirus. Osakese keskmine eluiga.

Vaatleme klassikalist kerakujulise vedela aerosooliosakese aurumise-kondensatsiooni teooriat, mis on kasutatav küllalt suurte osakeste korral mille  $r > l$  ( $l$  – õhumolekulide keskmine vaba tee pikkus kahe pörke vahel). Esimeses lähenduses loetakse siis auru rõhk vahetult osakese pinna kohal võrdseks küllastava auru rõhuga tasase pinna kohal  $p_\infty$ , auru osatihedus õhus (auru kontsentratsioon  $c$ ) loetakse siis võrdseks küllastava auru kontsentratsiooniga tasase pinna kohal  $c_\infty$ . Aurumolekulide vahetus keskkonnaga toimub difusiooni teel. Olgu (lõpmata) kaugel osakesest aurumolekulide kontsentratsioon  $c_0$  erinev  $c_\infty$ -st, siis tekib kontsentratsiooni tsentraalsümmeetriline jaotus osakese ümber. Ficki 1. seaduse alusel avaldub auru massi voo tihedus:

$$\vec{j}_m = -D \text{grad } c. \quad (7.12)$$

Massi voog läbi osakesega kontsentrialse sfääri raadiusega  $\rho$ , pindalaga  $S = 4\pi\rho^2$  avaldub:

$$\Phi_m = -4\pi\rho^2 D \frac{dc}{d\rho} = \text{const} \neq f(\rho). \quad (7.13)$$

Voo loeme positiivseks, kui osakese mass kasvab. Siit saame diferentsiaalvõrrandi kontsentratsiooni ruumilise jaotuse määramiseks:

$$dc = -\frac{\Phi_m}{4\pi D} \frac{d\rho}{\rho^2}, \quad (7.14)$$

mille lahend ääritingimust  $c = c_0$ , kui  $\rho \rightarrow \infty$  arvestades tuleb:

$$c = -\frac{\Phi_m}{4\pi D \rho} + c_0. \quad (7.15)$$

Teist ääritingimust  $c = c_\infty$ , kui  $\rho = r$  arvestades saame Maxwelli valemi:

$$\Phi_m = 4\pi D r (c_0 - c_\infty). \quad (7.16)$$

See massi voog avaldub ka osakese massi ajalise tuletisena:

$$\Phi_m = \frac{d}{dt} \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_o \right) = 4 \pi \rho_o r^2 \frac{dr}{dt}, \quad (7.17)$$

kus  $\rho_o$  on osakese aine tihedus. Kahe viimase valemi paremate poolte võrdsustamisest tuleneb:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D(c_0 - c_\infty)}{\rho_o r} \Rightarrow \frac{d}{dt}(4 \pi r^2) = \frac{8 \pi D}{\rho_o} (c_0 - c_\infty). \quad (7.18)$$

On näha, et kerakujulise osakese välispinna pindala ajalise muutumise kiirus on konstant. Tavaliselt tuuakse auru kontsentratsiooni asemel sisse auru rõhk:

$$c = \frac{\Delta m_{aur}}{\Delta V} = \frac{p M}{RT}. \quad (7.19)$$

Kahest viimasest valemist tuleneb pärast (7.18) integreerimist aja järgi:

$$t_{r_0 \rightarrow r} = \frac{\rho_o RT (r^2 - r_0^2)}{2 D M p_\infty (s - 1)}. \quad (7.20)$$

Saime avaldise aja jaoks, mille jooksul osakese raadius muutub algväärtusest  $r_0$  lõppväärtuseni  $r$ . Kui aur on alaküllastunud ( $s < 1$ ), siis osake aurub ( $r < r_0$ ); kui aur on üleküllastunud ( $s > 1$ ), siis osake kasvab kondensatsiooni teel ( $r > r_0$ ). Valemist (7.20) arvutatavat aega võib vaadelda näiteks kui osakese eluiga fraktsioonis, mille keskmine raadius on  $r_0$  – selle ajaga ta kasvab fraktsiooni keskmise raadiusega  $r$ . Kui  $r = 0$ , saame auruva osakese eluea (ainult hinnanguliselt, sest väikeste raadiuste korral vaadeldud teooria ei kehti).

Valemil (7.18) põhineb monodispersse aerosooli kondensatsiooniliste generaatorite töö – algselt polüdisperssete tuumade kasvades on väikeste osakeste kasvukiirus suurem, need “jõuavad järele” suurematele, jaotuse laius väheneb.

Küllastava auru rõhu sõltuvusega pinna kõverusest seletub kergesti aurustuvast ainest osakestega polüdispersses aerosoolis sageli täheldatav nähtus: suured osakesed “söövad ära” väikesed. Anda nähtuse detailne selgitus!

Harjutusülesanne 12. Leida veeosakese eluag fraktsioonis 100 nm – 180 nm (geom. keskm. diameeter 130 nm), st. kondensatsioonilise ülekasvamise aeg fraktsiooni keskmise diameetriga 240 nm, üleküllastuse väärtustel 1,01, 1,02, 1,05, 1,10, 1,20, 2,00.  $D$  ja  $p_\infty$  väärtusteks normaaltingimustel võtta vastavalt  $2,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  ja 4,6 mmHg.

## 8. Atmosfääriaerosool.

Kirjandus: 8., lk. 6 – 61; 2. (1999. a. väljaanne) – §14; 3., 7.2, 7.3.

### 8.1. Aerosooliosakeste roll atmosfääris.

Globaalse pikaajalise keskmisena sisaldab 1 m<sup>3</sup> õhku:

- põhigaasid (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) 1200 g,
- vesi 10 g,
- gaasilised lisandid 0,5 g,
- aerosooliosakesed ≈50 mg, (d<10 µm – ≤100 µg).

Sellel tühisel massiosal on aga oluline roll atmosfääris toimuvates füüsikalistes ja keemilistes protsessides. Järgnevalt vaatame osakeste peamisi funktsioone atmosfääris.

**8.1.1. Mõju ilmastikule ja kliimale** realiseerub nõ. kahte kanalit pidi. Esiteks, osakesed hajutavad Päikese lühilainelist kiirgust maailmaruumi tagasi, vähendades Maale jõudva kiirguse intensiivsust (samal ajal ei hajuta nad oluliselt Maa pikalainelist kiirgust Maale tagasi). See on osakeste otsene mõju. Teiseks, osakesed kui veeauru kondensatsioonituumad määravad pilvisuse ulatuse, seega suurendavad Maa albeedit, vähendades jällegi Maale jõudva kiirgusenergia voo tihedust. See on osakeste kaudne mõju. Mõlemad efektid nihutavad Maa kiirgusbilanssi negatiivses suunas, põhjustades maapinna keskmise temperatuuri langust. Teatavasti tegutseb vastupidises suunas kasvuhuone-efekt (greenhouse effect), seepärast on aerosooli summaarset mõju kliimale hakatud nimetama “valge hoone efektiks” (whitehouse effect). Mõlema mõju kvantitatiivne hinnang on seni väga ebatäpne; praegu loetakse, et valge maja efekt võib olla 20–100% kasvuhuone-efektist.

**8.1.2. Osakesed moodustavad kondenseerunud aine vaba pinna** atmosfääris, sellel pinnal kui katalüsaatoril toimuvad õhu lisandgaasidega keemilised reaktsioonid. Nende reaktsioonide tulemusel võivad tekkida raskesti lenduvad ained, mis jäävad osakestele, suurendades nende läbimõõtu. Suured osakesed eemaldatakse atmosfäärist kiiremini, seega mõjutavad osakesed lisandainete ringlust looduses. Osakese pinnal toimuvates reaktsioonides võivad aga tekkida ka kergesti lenduvad ained, millel võib olla oluline roll atmosfääriprotsessides. Tüüpnäide on osooniaukude teke. NO<sub>x</sub>-dest fotokeemilistes reaktsioonides tekkinud lämmastikhape ja ka vesi jõuavad väikestes kontsentratsioonides ka stratosfääri. Polaartalve väga madalatel temperatuuridel toimub stratosfääris polaaralade kohal vee ja lämmastikhappe binaarne nukleatsioon, moodustuvad lämmastikhappe osakestest koosnevad stratosfääri polaarpilved. Nende osakeste pinnal

toimub tavatingimustes täiesti inertsete freoonide lagunemine, tekivad vaba kloor  $\text{Cl}_2$  ja hüpokloorishape  $\text{HOCl}$ , mis kevadel Päikese UV toimel lagunevad, andes atomaarse kloori. See reageerib osooniga, tekivad  $\text{O}_2$  ja  $\text{ClO}$ . Viimane laguneb uuesti fotokeemiliselt, vaba kloor läheb “järgmisele ringile”. Nii tekivadki kurikuulsad osooniaugud – just kevadeti polaaralade kohal.

**8.1.3. Mõju atmosfääri veeringlusele** realiseerub ülalkirjeldatud pilvede moodustumise protsessi kaudu. Sademed (vihm, lumi) puhastavad atmosfääri nii gaasilistest kui aerosoolsetest lisanditest.

**8.1.4. Osakesed adsorbeerivad oma pinnale looduslikke gaasilisi radionukliide** (radoon ja selle tütarelemendid). Osakeste Maa pinnale väljasadestumisel viiakse atmosfäärist ära ka radioaktiivseid aineid, mis muidu võiksid seal koguneda ohtlike kontsentratsioonideni.

**8.1.5. Laetud osakesed mõjustavad Maa elektrivälja.**

**8.1.6. Taimede spoorid ja õietolm, samuti bakterid ja viirused** levivad aerosooliosakestena.

## **8.2. Aerosooliosakeste tekke- ja kaomehhanismid atmosfääris, osakeste suurusjaotuse areng.**

Tekkemehhanismi järgi jaotatakse atmosfääriaerosooli osakesed kahte suurde klassi: primaar- ja sekundaarosakesed. Primaarosakesed paisatakse atmosfääri valmiskujul; siin eristatakse 1) mineraalseid osakesi, mis tekivad pinnase tuuleerosioonil, vulkaanipursetel (vulkaaniline tuhk), kütuste põletamisel (lendtuhk), maavarade lahtisel kaevandamisel, põlluharimisel, 2) meresoola osakesi, mis tekivad merevee tilkade kuivamisel ja 3) orgaanilisi osakesi – bakterid, viirused, õietolm, eostaimede spoorid, taimede ja loomade välispinnalt eraldunud surnud koetükid. Sekundaarosakesed tekivad atmosfääri lisandgaasidest nukleatsiooni teel. Siin jällegi tuleb eristada atmosfääris olemasolevate madala küllastava auru rõhuga gaaside nukleatsiooni ja gaasifaasis toimuvates keemilistes reaktsioonides tekkivate saaduste kiiret nukleatsiooni kohe protsessi käigus (näiteks leegis toimuvad protsessid). Eriline protsess on tahmaosakeste teke orgaanilise aine mittetäielikul põlemisel. Põhimass osakestest tekib ja asub troposfääris (meie laiustel 10–12 km paksune alumine kiht); stratosfääriaerosool tekib peamiselt vulkaanipursete tagajärjel. Ainevahetus stratosfääri ja troposfääri vahel on väga aeglane, sest temperatuuri-inversiooni tõttu (vt. joon. 8.1) praktiliselt puudub õhu vertikaalne segunemine.

Erinevatest allikatest pärinevate osakeste massi summaarse voo hinnangud on toodud tabelis 8.1 (Hinds'i raamatust). Andmed antropogeense saaste osas on muidugi vananenud.

Sõltuvalt osakeste allikate iseloomust ja paigutusest vaadeldava territooriumi

suhtes eristatakse aerosooli tüüpe: 1) looduslikfooniaerosool (natural background or remote aerosol), 2) linna-aerosool (urban aerosol), 3) maakohtade aerosool (rural aerosol), 4) mereline aerosool (marine aerosol), 5) polaarerosool (polar aerosol), 6) kõrbeaerosool (desert aerosol).

Looduslikuks fooniaerosooliks nimetatakse inimtegevusest mõjustamata territooriumide kohal olevat aerosooli. See on tänapäeval üsna tinglik mõiste, sest 1) selliseid territooriume jääb üha vähemaks ja 2) õhumasside kaugülekanne (adveksioon) on soodsatel tingimustel võimeline transportima inimõju ka kaugeimatesse eraldatud punktidesse Maal.

Sekundaarosakeste tekkeprotsesse vaatlesime nukleatsiooniteooria käsitlemisel. Põhilise osa nendest osakestest moodustavad sulfaatsed osakesed ( $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ) ja orgaanilised osakesed. Väävel emiteeritakse atmosfääri väävelvesinikuna  $H_2S$  (vulkaanid, organismide elutegevus ja surnud organismide lagunemine, tselluloositööstus, kanalisatsioon, nafta töötlemine),  $SO_2$ -na (vulkaanid, kütuste põletamine), dimetüülsulfiidina  $CH_3S$  ja karbonüülsulfiidina  $COS$  (surnud meretaimedel lagunemise tooted). Kõik need gaasid hapenduvad  $SO_3$ -ks, mis veega ühinedes annab  $H_2SO_4$ . Orgaanilised sekundaarosakesed tekivad põhiliselt taimede poolt emiteeritavatest gaasilistest orgaanilistest ainetest nii homogeense kui eriti heterogeense nukleatsiooni teel. Sekundaarosakesed on tekkemomendil läbimõõduga suurusjärgus 1 nm, need võivad kasvada mõnesaja nanomeetrini ja suuremakski, kuid ei kasva üle 1  $\mu m$  piiri.

Sekundaarosakesi tekib atmosfääris pidevalt, eriti linnades ja tööstuspiirkondades, kus lisandgaaside kontsentratsioon on suur. Esineb aga nende osakeste tekkepuhanguid, näiteks parasvöötme metsades antitsükloonaalse arktilise õhu sissetungi korral hommikuti pärast jahedat ööd, kui öine temperatuuri-inversioon on pannud "lukku" vertikaalse segunemise ja lisandgaasid kogunevad maapinna läheduses. Hommikupäike käivitab fotokeemilised reaktsioonid ja ka tõusvad õhuvoolud, algab intensiivne nukleatsioon ja sellele järgnev osakeste kasv (joonis 8.2).

Vaatleme nüüd lähemalt mõningaid primaarosakeste tekkemehhanisme.

Tuule-erosiooni teel rebitakse ebatasase palja (taimestikuga katmata) pinnase kõrgematelt tippudelt õhku pinnaseosakesi turbulentsse õhuvoolu dünaamilise rõhujõu, viskoosse rõhujõu ja üleslükkejõu (mis need on?) vektorsumma poolt. Need reeglina küllalt suured (100  $\mu m$  ja rohkem) osakesed langevad kiiresti maapinnale tagasi, paisates löögil õhku uusi, sealjuures ka hoopis väiksemaid osakesi, mis turbulentsete õhukeeristega hoopis kõrgemale kanduvad. Nii esialgsete kui ka pommitamisel tekkivate osakeste voog atmosfääri sõltub oluliselt tuule kiirusest ja pinnase omadustest (niiskuse aste, taimkatte iseloom, temperatuur). Erosioonil õhku paisatavate osakeste läbimõõt on vahemikus (0,1 – 100)  $\mu m$ .

Meresoolaosakesed tekivad merevee tilkade aurustumisel. Rõhuv enamuse väiksemaid, küllalt pika elueaga osakesi tekib õhumullide lõhkemisel õhku

paisatavatest tilkadest. Lõhkeva mulli kile tükkidest tekivad osakesed läbimõõduga alla 0,9 µm, mulli põhjast moodustub fontään, millest väljapaisatavad tilgad annavad kuivades osakesi läbimõõduga üle 2 µm. Nii tekib merelisele aerosoolile omane kahemodaalne suurusjaotus.

Orgaanilised primaarosakesed kantakse taimede ja loomade välispinnalt õhku turbulentsete keeriste poolt sarnaselt tuule-erosiooniga.

Kõrvuti tekkeprotsessidega toimuvad atmosfääris pidevalt osakeste eemaldamise protsessid maapinnale ja seal asuvate objektide (taimed, ehitised jm.) pindadele kuiva ja märja sadestumise teel. Kuiv sadestumine tähendab gravitatsioonilist sadestumist ja sadestumist soojusliku või turbulentsed difusiooni teel. Märj sadestumine tähendab kahte protsessi: osake kui kondensatsioonituum langeb maapinnale koos tema peal kasvanud vihmapiisaga (rainout) või osake põrkub langeva vihmapiisaga ja kantakse selle poolt maapinnale – väljapesemine (washout).

Sünni ja surma vahel teeb enamus sekundaarosakesi läbi kasvuprotsessi: osakesed kasvavad koagulatsiooni, kondensatsiooni, nende pinnal toimuvate reaktsioonide saaduste kogunemise ja mittesadestuvate pilvede tilkades toimuvate reaktsioonide saaduste arvel, kui osakesed on kondensatsioonituumadeks. Kasvuprotsesside tulemusena muutub pidevalt osakeste suurusjaotus (vt. joon. 8.2), sama juhtub ka vihma- või lumesaju ajal. Nukleatsioonipuhangute ja sadude vaheajal võivad tekke-, kasvu- ja kaoprotsessid olla tasakaalus, nii et suurusjaotus püsib mõnda aega muutuseta.

### **8.3. Atmosfääriaerosooli osakeste suurusjaotus (mõõtmespekter).**

Tänapäeval on üldtunnustatud atmosfääriaerosooli osakeste mõõtmespektri kirjeldamine kolme kuni viie logaritmi-normalselt jaotunud komponendi summana. Neid komponente nimetatakse moodideks: nukleatsioonimood, mis jaguneb veel päris nukleatsioonimoodiks ( $d = (1,6-20)\text{nm}$ ) ja Aitkeni moodiks (20–100 nm); akumulatsioonimood (80–1000 nm), mis kõrge suhtelise niiskuse tingimustes (udus, pilvedes) võib jaguneda veel peenema otsa kondensatsioonimoodiks ja jämedama otsa tilgamoodiks; jämemood ( $d > 1\ \mu\text{m}$ ). Selliste suhteliselt eraldatud komponentide olemasolu on põhjendatud nende erinevate tekke- ja kaoprotsessidega (joonis 8.3).

Osakeste arvkontsentratsioonid moodides on tavaliselt mitme suurusjärgu võrra erinevad, seepärast kasutatakse mõõtmespektri graafilisel kujutamisel topelt-logaritmilist teljestikku, kuid see varjab ära spektri moodistruktuuri. Viimase toob esile arvjaotuse, pindalajaotuse ja ruumalajaotuse paralleelne esitamine, kusjuures jaotuse tiheduse skaala on lineaarne (joon. 8.4, 8.5). Merelise aerosooli kahemodaalne jaotus on selgesti näha ainult arvjaotuse graafikul (joon. 8.6). Sellel joonisel pole muidugi esitatud meresoolaosakeste kahemodaalset jaotust (need kujutavad lõhenenud jämemoodi, vaid dimetüülsulfiidist ja karbonüülsulfiidist

tekkinud ja arenenud Aitkeni moodi ja sellest omakorda välja arenenud akumulatsioonimoodi.

Atmosfääriaerosooli mõõtmespektri kujule on iseloomulik suur ajalis-ruumiline variatiivsus, mistõttu ka antud maakoha jaoks üle pikema aja (kuu, sesoon, aasta) keskmistatud spektri graafik on üsna “sile” kõver, variatiivsus varjab ära modaalstruktuuri. Variatiivsuse põhjuseid on palju, peamistena tuleb nimetada osakeste ja saastegaaside allikate intensiivsuse muutusi, atmosfääri turbulentsuse muutusi (turbulentsed keerised segavad eri allikatest pärinevaid osakesi) ja õhumassi päritolu muutusi. Juhuslikes muutustes sisaldub aga informatsioon spektri erinevate osade (moodide e. komponentide) muutuste korreleerituse kohta, mida võimaldab kasutada statistilise andmetöötluse meetod – faktoranalüüs. Moode kirjeldatakse logaritmnormaaalselt jaotunud komponentidena; faktoranalüüs annab nende komponentide geomeetrilise keskmise ja standardhälbe ligikaudse hinnangu (joon. 8.7 a). Neid hinnanguid varieeritakse nii, et komponentide summa langeks võimalikult hästi kokku mõõdetud spektriga (joon.8.7 b, c, d).

#### **8.4. Atmosfääriaerosooli osakeste keemiline koostis.**

Keemilise koostise poolest jagunevad osakesed kahte suurde gruppi – peen-disperssed ja jämedisperssed. Esimene grupp ühendab nukleatsiooni- ja akumulatsioonimoodid. Et siin üks mood kasvab üle teiseks, siis on loomulik, et nende keemiline koostis on sarnane: happed, sulfaadid, süsivesinikud, elementsüsinik, vesi jm. Jämedispersne fraktsioon sisaldab põhiliselt pinnasest pärinevaid aineid ja meresooli. Osakeste keemiline koostis sõltub ka geograafilisest asendist (vt aerosooli tüüpe p. 8.2). Tabelis 8.2 on toodud andmed osakeste keemilise koostise kohta tüüpilise linna- ja maakohtade aerosooli jaoks.

## 9. Aerosooli eksperimentaalse uurimise meetodid

Kirjandus: 2., pp. 5.6, 5.7, 5.8, 7.5, 10.1–10.6, 13.6, 15.9, 16.5, 20.1–20.6, 21.1–21.4

Täiendav kirjandus: Aerosol measurement. Principles, techniques, and applications. Edited by P.A. Baron and K. Willeke. Wiley–Interscience, 2001, 1131 lk.

### 9.1. Mida mõõta?

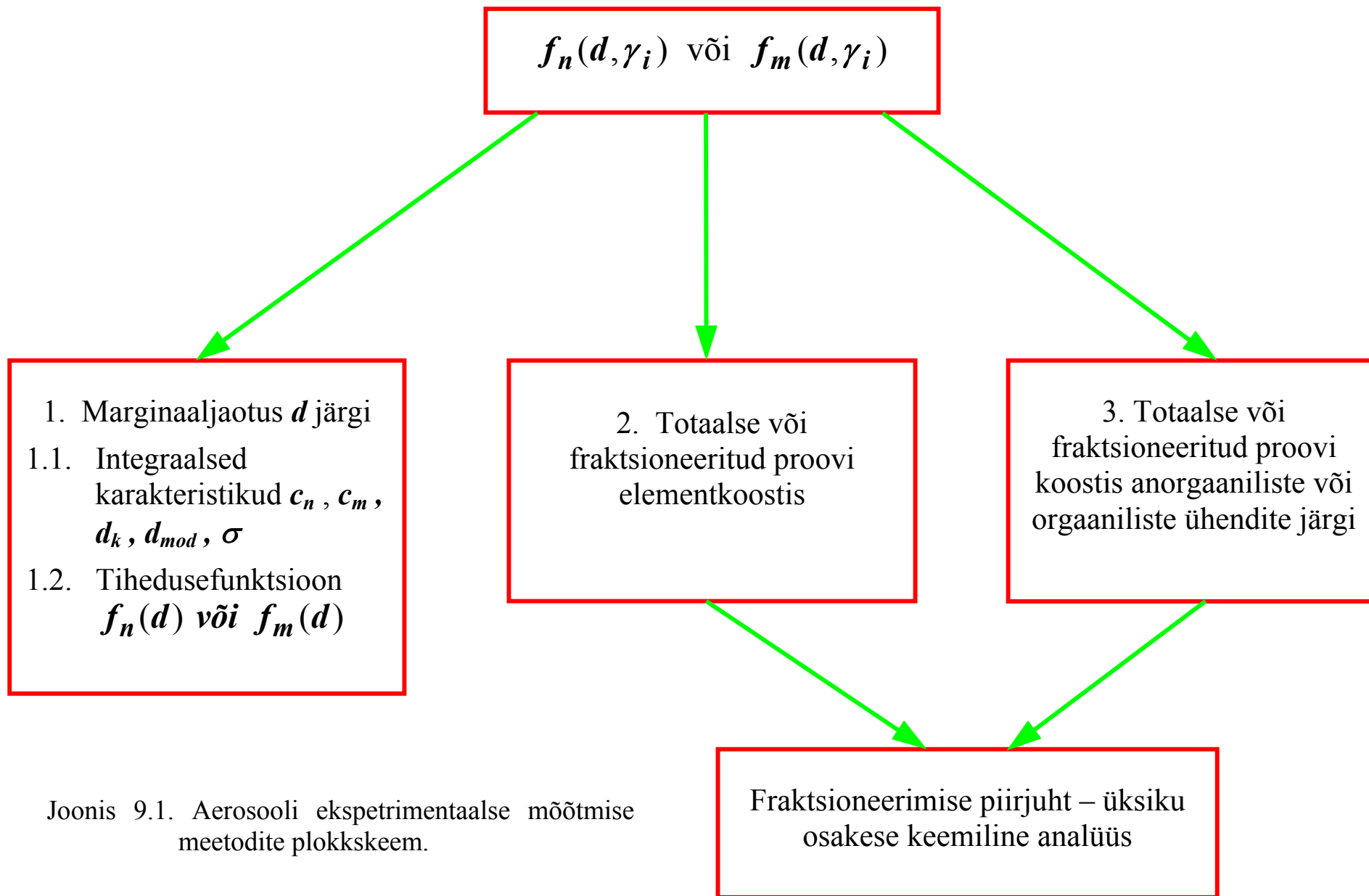
Aerosoolifüüsika kursuses loetakse aerosooli peamiseks ja süsteemi füüsikalisi parameetreid peaaegu täielikult määravaks iseloomustussuuruseks osakeste arvu (läbimõõdu, välispinna pindala, ruumala, massi) läbimõõdu järgi jaotuse tihedusfunktsiooni – mõõtmespektrit. Kuid elektriliste ja optiliste nähtuste, samuti nukleatsiooniprotsesside käsitlemisel nägime, et osakeste keemiline koostis avaldab nähtuste käigule olulist mõju. Keemiline koostis on eriti oluline osakeste ja elusorganismide vastasmõju hindamisel. Seepärast tuleb aerosooli füüsikalise-keemilisi omadusi ammendavalt iseloomustavaks suuruseks lugeda osakeste kahemõõtmeline jaotus lineaarmõõtme ja keemilise koostise järgi. Tavaliselt kasutatakse arv- või massikontsentratsiooni jaotuse tihedusefunktsioone  $f_n(d, \gamma_i)$  või  $f_m(d, \gamma_i)$ , kus  $\gamma_i = m_i / m$  on osakese keemilise koostise  $i$ -nda komponendi (elemendi või ühendi) suhteline mass antud osakeses. Läbimõõdu järgi on jaotus pidev, argumendi  $\gamma$  järgi aga diskreetne. Skeem joonisel 9.1 annab ülevaate aerosoolide eksperimentaalse uurimise põhiülesannetest ja mõõdetavatest suurustest.

Käesolevas kursuses pöörame põhitähelepanu osakeste läbimõõdu järgi marginaaljaotuse ja selle parameetrite mõõtmise meetoditele, keemilise analüüsi meetodeid ainult nimetame, sest need on rohkem keemikute mängumaa.

### 9.2. Osakeste proovivõtu probleem.

Igasuguses aerosooli mõõteseadmes eelneb mõõtmisele osakeste proovivõtt – osakesed koos gaasilise keskkonnaga tuleb transportida mõõteseadme ossa, mida nimetatakse mõõteruumiks või sadestada mõõtepinnale. Sealjuures tavaliselt imetakse aerosool pumba abil läbi mingite sisendseadmete (etteantud kujuga torud, laagerduskambrid vm.) kas seisvast keskkonnast või aerosoolivoolust. Põhinõue on sealjuures, et osakeste mõõtmespektri moonutused sisendseadmetes oleksid minimaalsed.





Joonis 9.1. Aerosooli eksperimentaalse mõõtmise meetodite plokskeem.

Spektri moonutuste põhjused on erinevad suurte ja väikeste osakeste korral. Väikeste osakeste korral on moonutuste põhjuseks läbimõõdust sõltuv kadu – sadestumine sisendseadmete pindadele. Selle kao vähendamiseks tuleb minimeerida sisendseadmetes viibimise aeg kas nende seadmete ruumala minimeerimisega või proovi ruumkiiruse suurendamisega. Mõnikord kasutatakse ka puhta kaitseõhu kihti seinte ääres, kuid sellega kaasnevad oma probleemid – puhas õhk tuleb kas eraldi välja imeda või enne mõõteruumi aerosooliga läbi segada, et saaks arvestada lahjendust.

Suurte osakeste korral tuleb garanteerida isokineetiline proovivõtt (joonis 9.2 – jaotusmaterjal): aerosooli kiirus sisendtorus peab olema võrdne kiirusega voolus, millest proovi võetakse. Vastasel juhul tekib nii üldkontsentratsiooni kui spektri moonutus suurte osakeste inertsiaalse väljajooksu tõttu voolujoontelt.

### **9.3. Mõõtmespektri integraalsete karakteristikute mõõtmine.**

#### **9.3.1. Osakeste arvkontsentratsiooni mõõtmine.**

Arvkontsentratsiooni otsese mõõtmise meetoditest on enamkasutatavad järgmised kolm:

- Spetsiaalsetele väga väikeste avadega membraanfiltritele või nukleopoorsetele filtritele kogutud osakeste loendamine optilise või elektronmikroskoobi abil. Läbi filtri imetud proovi ruumala on teada, filtri efektiivsus loetakse olevat 100%. Kujutise töötlemise riist- ja tarkvara abil on loendamist võimalik automatiseerida. Filtreid toodavad paljud firmad; membraanfiltrite tootjatest tuntumaid on PALL Gelman Laboratory ja Sterlitech; viimane toodab ka nukleopoorseid filtreid.
- Osakeste fotoelektriline loendamine mõõteruumist läbivoolavas aerosoolijoas (joonis 9.3). Loendusruumala määratakse nõ. virtuaalselt puhta kaitseõhuga ümbritsetud peene aerosoolijoa, kollimeeritud valguskiire ja vaatlusoptika täpselt piiratud vaateväljaga. Mõõdetav kontsentratsioon on piiratud koitsidentsidega. Alumine mõõtepiir on suurusjärgus 0,1  $\mu\text{m}$ .
- Osakeste kondensatsiooniline üleskasvatamine ja kasvatatud osakeste fotoelektriline loendamine. Vastavaid seadmeid nimetatakse osakeste kondensatsioonilisteks loenditeks (CPC). On olemas impulsrežiimis (joonis 9.4) ja pidevas režiimis (joonis 9.5) töötavaid loendeid. Alumine mõõtepiir on suurusjärgus 2 nm. Tänapäeval toodetakse põhiliselt pidevas režiimis töötavaid CPC-sid, tuntumad tootjafirmad on TSI Inc., Grimm jt.

#### **9.3.2. Osakeste massikontsentratsiooni mõõtmine.**

Ka massikontsentratsiooni mõõtmise meetoditest kasutatakse põhiliselt kolme:

- Aerosooli mõõdetud ruumalast filtrile kogutud osakeste massi mõõtmine

kaalumise teel (gravimeetriline meetod). Mõõdetava kontsentratsiooni alumine piir on määratud filtrite massi stabiilsuse ja kasutatava kaalu tundlikkusega ning on pöördvõrdeliselt seotud meetodi ajalise lahutusvõimega (proovi kogumise ajaga). Fooniolukorras on normaalne ajaline lahutusvõime üks ööpäev. Filtri mass võib muutuda põhiliselt vee adsorbeerimise tõttu, seepärast tuleb filtreid kaaluda enne ja pärast proovivõtmist täpselt konditsioneeritud õhuga ruumis. Kaalumise tingimusi saab leevendada hügrofoobsete teflonfiltrite kasutamisega.

- Proovi kogumise ja kaalumise protseduurid saab ühendada, luues niiviisi võimaluse massikontsentratsiooni *on-line* mõõtmiseks. Filter asub võnkuva (kvarts-)elemendi küljes (joonis 9.4a), süsteemi omavõnkeperiood muutub filtrile koguneva massi tõttu. Seade nõuab eksperimentaalset kalibratsiooni. Tööstuslikult toodetavad riistad on võimelised mõõtma linnatingimustes kuni 10 min ajalise lahutusega. Tuntuim tööstuslikult toodetav seade on väikefirma Rupprecht & Pataschnik poolt välja töötatud ja Thermo Electron Corporation poolt toodetav TEOM 1405, mis lisaseadme olemasolul mõõdab eraldi auruvat ja mitteauruvat fraktsiooni.
- Beetakiirguse neeldumine õhukeses ainekihis on määratud põhiliselt selle kihi massi pindtihedusega, sõltub nõrgalt aine keemilisest koostisest. Sellel asjaolul põhineb massikontsentratsiooni mõõtmise meetod: osakesed sadestatakse impaktoriga õhukesele kilele, mõõdetakse  $\beta$ -kiirguse neeldumise kasvu. Tundlikkus on madalam kvartaskaalu omast

Kõigi kirjeldatud meetoditega on võimalik mõõta osakeste kogukontsentratsiooni (TSP); kui sisendi ette panna impaktor või tsüklon, mis sadestab maha teatud aerodünaamilisest läbimõõdust suuremad osakesed, siis saab mõõta sellest läbimõõdust väiksemate osakeste kontsentratsiooni (PM-10, PM2.5, PM1.0).

### **9.3.3. Keskmise või mediaanläbimõõdu ja jaotuse laiuse mõõtmine.**

Pealkirjas nimetatud suuruste otseseks mõõtmiseks on olemas rida meetodeid, kuid nüüd on neil rohkem ajalooline väärtus, sest on laialt kasutusel mõõtmispektri mõõtmise seadmed, mingis mõttes keskmisi läbimõõte ja ka spektri laiust iseloomustavaid suurusi saab täpsemalt arvutada mõõdetud spektri alusel.

## **9.4. Osakeste mõõtmispektri mõõtmine (aerosoolispektromeetria).**

### **9.4.1. Osakeste inertsil põhinevad meetodid.**

- Kaskaadimpaktoris (joonis 9.4b) sadestatakse osakesed düüsidest väljuvast voolust plaatidele. Iga järgneva astme düüsi ava läbimõõt on väiksem kui eelneval, seega voolu kiirus on suurem ja igale plaadile sadestuvad osakesed

teatud läbimõõdu-vahemikust (aerodünaamiline ekvivalentne läbimõõt). Sadestunud osakeste mass määratakse kaalumise teel. Põhiprobleemiks on kaskaadide kogumiseefektiivsuse kõverate (lõikekõverate) osaline kattumine (joonis 9.4c), mistõttu otsesid mõõtmistulemusi on tarvis mõõtmespektri saamiseks matemaatiliselt töödelda. Kaskaadimpaktoreid toodab terve rida firmasid, näit. Thermo Scientific, Andersen Instruments jt. Tampere Tehnikaülikoolis on arendatud elektriline kaskaadimpaktor (ELPI), kus osakesed laetakse elektriliselt ja mõõdetakse isoleeritud sadestusplaatidele tulevat voolu.

- Kiirendatud osakeste pidurduskiirenduse mõõtmisel põhinevates (*time-of-flight*) spektromeetrites mõõdetakse kiirendatud osakeste läbijooksu aega kahest järjestikku paigutatud, osakese trajektooriga ristuvast laserikiirest. Osakese kiiruse erinevus gaasivoolu kiirusest sõltub üheselt osakese aerodünaamilisest läbimõõdust. Selline aerodünaamiline spektromeeter (firma TSI toodetav APS) on kujutatud joonisel 9.6.

- 

#### 9.4.2. Optilised meetodid.

- Punktis 9.3.1 kirjeldatud osakeste fotoelektrilise loendi saab arendada spektromeetriks, kui hajunud valguse impulsside tekitatud vooluimpulsid diskrimineerida amplituudi järgi. Seade nõuab eksperimentaalset kalibratsiooni ja on tundlik osakeste aine murdumisnäitaja, eriti aga selle imaginaarosa (neeldumisteguri) suhtes. Tootjafirmadest võiks mainida Particle Measuring Systems, Hach Ultra, Lighthouse.

#### 9.4.3. Elektrilised meetodid.

Aerosooli elektriline spektromeetria on kujunenud põhiliseks meetodiks osakeste mõõtmespektri määramisel Stokesi ekvivalentse diameetri vahemikus (3–500) nm. Osakesed laetakse elektriliselt rangelt määratud tingimustes, nii et nende elektriline liikuvus on üks-üheselt sõltuv diameetrist. Seejärel mõõdetakse osakeste arvu jaotus elektrilise liikuvuse järgi liikluseanalüsaatoris, sellest jaotuse tihedusefunktsioonist elektrilise liikuvuse järgi arvutatakse jaotuse tihedus läbimõõdu järgi.

Ülemaailmselt on kasutusel, nii omavalmistatud kui tööstuslikult toodetav (USA firma TSI) elektriline spektromeeter, milles kasutatakse bipolaarset laadimist ja diferentsiaalset liikuvuseanalüsaatorit (DMA) (joonis 9.7). Statsionaarse laengujaotuse omandanud aerosool siseneb telgsümmeetrilisse analüsaatorisse õhukese kihina silindrilise väliselektroodi juures; silindritevahelises elektriväljas liiguvad laetud osakesed sise-elektroodi suunas nende liikuvusest sõltuva kiirusega. Puhta (kaitse-)õhu kihi ruumkiiruse ja elektroodidevahelise pingega määratud kitsasse liikuvusevahemikku jäävad osakesed imetakse läbi sise-elektroodi kitsa pilu välja ja loendatakse CPC poolt. Pinge muutmisega (astmeliselt või pidevalt) (pingega skaneerimine) mõõdetakse kõigi mõõtepiirkonda jäävate läbimõõtudega

osakeste kontsentratsioonid. Jaotuse tihedusefunktsiooni arvutamine väikeste osakeste ( $d < 40$  nm) piirkonnas on lihtne: osakestel on maksimaalselt üks elementaarlaeng, laetud osakeste % statsionaarse laengujaotuse korral on teada. Suuremate osakeste korral on aga kordsete laengute arvestamine tõsine matemaatiline probleem. Spektromeetri lahutusvõime osakeste läbimõõdu järgi (lähedaste läbimõõdudega osakeste eristamise võime) on määratud põhiliselt “sisend- ja väljundpilude” laiusel, st. aerosooli sisend- ja väljundvoolu ruumkiiruste ja puhta kaitseõhu ruumkiiruse suhtega; lahutusvõimet halvendavad difusioon, osakeste laadumisprotsessi stohastiline iseloom ja õhuvoolude võimalik (jääk)turbulents. Kuigi TSI pakub oma spektromeetritele võimet mõõta kuni 147 punkti läbimõõdu dekaadi kohta, on reaalne lahutusvõime suurusjärgus 15 punkti dekaadi kohta.

USA Firma TSI toodab nii astmelise skaneerimisega spektromeetrit DMPS (Differential Mobility Particle Sizer) kui ka pideva skaneerimisega spektromeetrit SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). SMPS-tüüpi spektromeetreid toodab ka Saksa firma Grimm Aerosol Technik.

Kirjeldatud spektromeetrite mõõtepiirkond osakeste läbimõõdu järgi on (3 – 500) nm, ajalist lahutusvõimet iseloomustav ühe spektri minimaalne mõõteage on suurusjärgus 1 min. Oluline puudus on järjestikusest mõõtmisviisist tulenev tundlikkus osakeste kontsentratsiooni kiirete fluktuatsioonide suhtes, mis atmosfääri turbulentsi tingimustes on tavaline nähtus.

Tartu Ülikooli keskkonnafüüsika instituudis (praegu TÜ Füüsika Instituudi keskkonnafüüsika labor TÜFIKL) on välja töötatud paralleelse mõõteprintsiibiga paljukanaliline elektriline spektromeeter, mille tööprintsipi illustreerib joonis 9.9. Kasutatakse kahte liikuvuseanalüsaatorit, mis on varustatud erinevate unipolaarsete koroonaaladuritega: võimalikult nõrga elektriväljaga e. difusioonlaadur (miks ei saa väljatugevus laaduris olla null?) ja tugeva väljaga laadur. Nendes laadurites osakeste poolt omandatava liikuvuse sõltuvus osakese läbimõõdust on kujutatud joonisel 9.8. Sõltuvuse mitmesuse probleem (sama liikuvuse omandavad erineva läbimõõduga osakesed) lahendub niiviisi, et difusioonlaaduriga analüsaatorist väikeste osakeste kohta saadava info järgi korrigeeritakse tugeva väljaga laaduriga analüsaatori signaale suurte osakeste piirkonnas. Niiviisi on realiseeritud aerosoolispektromeetrias enneolematult lai mõõtepiirkond: 3 nm – 10 µm osakese Stokesi diameetri järgi.

Osakeste kontsentratsiooni mõõtmiseks kasutatakse osakeste endi laengut, mis võimaldabki realiseerida paralleelse mõõteprintsiiibi. Analüsaatorite välised (koguvad) elektroodid on jaotatud elektriliselt isoleeritud sektsioonideks, iga sektsioon on varustatud oma elektromeetriga. Kokku on kahe analüsaatori kohta 32 sektsiooni, seega 32 mõõtekanalit. Läbimõõdu vahemikus (300 – 700) nm, kus liikuvuse sõltuvus läbimõõdust on kõige nõrgem, on kolm mõõtekanalit mõlemas analüsaatoris dubleeritud. Kõigi mõõtekanalite signaalid mõõdetakse samaaegselt, mis surub maha sisendaerosooli kontsentratsiooni fluktuatsioonide moonutava mõju spektri mõõtmisele: mõõtetulemuseks on mõõteaja keskmine spekter,

fluktuatsioonid kajastuvad juhusliku mõõteveana kõigi läbimõõtude juures samal määral. Paralleelne mõõteprintsip võimaldab suurt ajalist lahutusvõimet: seni on realiseeritud spektri minimaalne mõõteae 4 s, see on võimalik suurte kontsentratsioonide korral.

Spektromeetreid EAS toodab tellimuste alusel Tartu Ülikooli spinn-off väikefirma Airel.

Elektriliste spektromeetrite alumine mõõtepiir osakeste läbimõõdu järgi 3 nm on põhjustatud laadumistõenäosuse drastilisest langusest osakese läbimõõdu vähenedes, mistõttu spektromeetri mõõtetulemus  $d < 3$  nm korral jääb allapoole müratasest. Osakeste nukleatsiooniprotsesside jälgimiseks atmosfääris oleks aga tarvis mõõta alates 1– 1,5 nm-st. osalise lahenduse probleemile annab TÜFIKL-s EAS tehnoloogia baasil välja töötatud ja Aireli poolt toodetav õhus hõljuvate laetud osakeste – aeroioonide spektromeeter AIS, mis võimaldab jälgida laetud osakesi alates läbimõõdust 0,5 nm (need on laetud molekulaarklastrid – klasterioonid). Konkureerivate firmade puudumise tõttu on Airel tootnud ioonispektromeetreid juba üle kümne, nende rakendusareaal on hästi lai – Soome tundrarest kuni Antarktikasi, Irimaast kuni Himaalaja, Vladivostoki ja Austraaliani.

### EAS viimase mudeli tehnilised andmed

- Osakeste läbimõõdu vahemik: 3 nm...10  $\mu$ m
- Osakeste spektri standardne esitus: 14 fraktsiooni arv- või massikontsentratsioonid (4 fraktsiooni osakeste läbimõõdu dekaadi kohta, fraktsioonipiirid on jaotunud ühtlaselt läbimõõdu logaritmilises skaalas). Uusima mudeli korral on võimalik 28 fraktsioonikontsentratsiooni (8 fraktsiooni dekaadi kohta).
- Spektri esitusviis on valitav tarkvara tasemel: arv-, diameetri-, pindala- või ruumalakontsentratsioon kas fraktsioonikontsentratsioonide tabelina või jaotuse tihedusfunktsiooni väärtuste tabelina fraktsioonipiiridel.
- Aerosooli sisendvoo ruumkiirus: 800  $\text{cm}^3/\text{s}$ .
- Mõõteae: tarkvara tasemel valitav alates 4 s kuni kümnete minutiteni sõltuvalt osakeste kontsentratsioonist ja nõutavast mõõtmistäpsusest.
- Osakeste kontsentratsiooni mõõtevahemik: alates  $1 \times 10^2 \dots 1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  10 nm läbimõõdu korral kuni  $2 \times 10^{-2} \dots 5 \times 10^1 \text{ cm}^{-3}$  10  $\mu$ m läbimõõdu korral.
- Väljund: kuvari ekraan, printer, ketassalvesti.
- Mõõtmed: 310 x 580 x 820  $\text{mm}^3$ , mass 60 kg.
- Toide: ~220 V, 50 Hz, 90 W.

## 9.5. Spektromeetria pöördülesandest.

Suvalise spektri, st. mingi füüsikalise suuruse  $z$  jaotust mingi teise suuruse – argumendi  $x$  väärtuste järgi iseloomustava funktsiooni (näit. jaotuse tihedusefunktsiooni  $f(x)$ ) mõõtmisel ei saa argumendi väärtust kunagi absoluutselt täpselt fikseerida. Seepärast väljendub mõõteriista – spektromeetri – näit  $y$  (signaal) integraalina üle argumendi teatud vahemiku. Et argumendi väärtused väljaspool seda vahemikku ei tekita signaali, võib alati integreerida üle lõpmatu vahemiku:

$$y = \int_0^{\infty} G(\Psi, x) f(x) dx + u. \quad (9.1)$$

Siin  $\Psi$  on spektromeetri mingi reguleeritav režiimiparameeter, mille väärtuste valikuga pannakse paika argumendi  $x$  soovitatav väärtus (tegelikult siis võimalikult kitsa väärtuste vahemiku keskpunkt); aparaadifunktsioon  $G$  kirjeldab informatsiooni teisendust spektromeetris: kõiki füüsikalisi protsesse, mille tulemusena kujuneb mõõdetava suuruse  $z(x)$  väärtusele vastav signaali  $y$  väärtus;  $u$  on aparadi müra kirjeldav juhuslik suurus. Seost (9.1) nimetatakse aparadi-võrrandiks. Kui  $G$  ja  $f$  on tuntud, siis  $y$  arvutamist aparadivõrrandi abil nimetatakse spektromeetria otseülesande lahendamiseks. Spektromeetrias põhiliseks on aga pöördülesanne –  $f(x)$  arvutamine vahetult mõõdetud  $y$  väärtuste kaudu. Aparaadifunktsiooni  $G$  määramist nimetatakse spektromeetri kaliibrimiseks; seda tehakse tavaliselt spektromeetri infoteisendust kirjeldava matemaatilise mudeli vabade parameetrite eksperimentaalse määramise teel.

Võrrand (9.1) on täiesti üldine. Optilises spektromeetrias näiteks on  $x$  osas lainepikkus  $\lambda$ ,  $z$  osas kiirguse intensiivsus,  $\Psi$  osas näiteks prisma pöördenurk,  $y$  osas aga fotoelektrilise seadme näit (fotovool). Aerosoolispektromeetrias on  $x$  osas osakeste läbimõõt  $d$ ,  $z$  osas näiteks osakeste arvkontsentratsioon (või mõni muu kontsentratsioon),  $\Psi$  osas näiteks liikuvuseanalüsaatori pingeline,  $y$  osas aga näiteks CPC või elektromeetri näit.

Võrrandil (9.1) on kaks olulist puudust. Esiteks, kui pideva funktsiooni  $f(x)$  kuju kohta ei ole midagi aprioorset teada, siis tuleks selle määramiseks mõõta signaali väärtusi lõpmata tihedalt. Teiseks, pöördülesande lahend ei ole ühene, sest mistahes lahendile suvalise konstantse amplituudiga võnkuva liikme lisamisel saame ikka võrrandit rahuldava lahendi. Integraalvõrrandiga (9.1) esitatud pöördülesannet nimetatakse ebakorrektselt püstitatuks. Aprioorse informatsiooni lisamisega õnnestub mõnikord ülesanne küll lahendada, kuid lahendi täpsuse hinnangud on ikkagi kahtlase väärtusega.

Väljapäässuks olukorrast on üleminek spektromeetri ja mõõtmisprotsessi diskreetsele (lõplikumõõtmelisele) mudelile. Tunnistatakse, et  $f(x)$  määramiseks on piisav

selle väärtuste esitamine argumendi lõpliku arvu  $n$  väärtuste korral. Siis on tarvis signaali mõõta ka parameetri  $\Psi$  vähemalt  $n$  väärtuse korral (või rohkem:  $m > n$  korral). Aparaadifunktsioon tuleb määrata siis ka iga  $\Psi_j$  ja  $x_i$  väärtuste paari jaoks. Võrrandi (9.1) saab nüüd välja kirjutada indeksi  $j$  suvalise väärtuse korral:

$$\begin{cases} y_j = \sum_{i=1}^n H_{ji} f_i + u_j, \\ j = 1, 2, \dots, m. \end{cases} \quad (9.2)$$

Siin oleme aparaadifunktsiooni tähistanud sümboliga  $H$ , nagu seda aerosooli elektrilises spektromeetrias tavaliselt tehakse. Suurusi  $y$  ja  $u$  võib vaadelda  $m$ -komponendiliste vektoritena, suurust  $f$  –  $n$ -komponendilise vektorina, suurust  $H$  aga  $m$ -realise ja  $n$ -veerulise matriksina – aparaadimatriksina. Siis saab võrrandi-süsteemi (9.2) esitada matriksvõrrandina:

$$y = H f + u. \quad (9.3)$$

Viimase võrrandi lahendamine  $f$  suhtes on algebraülesanne, siin põhimõttelist ebakorrektsust ei ole. Et võib olla  $m > n$ , siis süsteem (9.2) on ülemääratud, see lahendatakse Gaussi-Markovi vähimruutude meetodil, mis on rangelt õigustatud eeldusel, et aparaadimüra vektori komponendid  $u_j$  on normaaljaotusega.

EAS korral on  $m = 32$ ,  $n = 14$  (või  $n = 28$ ), kanalisignaalid  $y_j$  on mõõdetud kõik erinevate elektromeetritega, seega võib nende signaalide mürad  $u_j$  lugeda sõltumatuteks. Mõõtetulemuste vektori  $y$  mõõtemääramatust kirjeldab korrelatsioonimatriks  $D$  ( $m \times m$  ruutmatriks), mille peadiagonaalil on kanalimürade dispersioonid, teised elemendid võrduvad aga vastavate kanalite mürade korrelatsioonikoefitsientidega. Meie juhul on  $D$  eelõeldu põhjal diagonaalimatriks. Vähimruutude meetodi rakendamiseks jätame võrrandis (9.3) ära  $u$ , korrutame võrrandit vasakult pöördmatriksiga  $D^{-1}$ , seejärel veel transponeeritud aparaadimatriksiga  $H^T$ , saame:

$$H^T D^{-1} y = (H^T D^{-1} H) f. \quad (9.4)$$

Teatavasti annab matriksi korrutamine tema pöördmatriksiga tulemuseks ühikmatriksi. Siit tuleneb idee otsitava lahendi saamiseks: korrutame (9.4) vasakult pöördmatriksiga

$$C = (H^T D^{-1} H)^{-1}, \quad (9.5)$$

saame:

$$f = (H^T D^{-1} H)^{-1} H^T D^{-1} y. \quad (9.6)$$

Matriks  $C$  on  $n \times n$  ruutmatriks, see on lahendi  $f$  korrelatsioonimatriks, mille diagonaalelemendid on  $f$  elementide juhuslikest mõõtevigadest põhjustatud dispersioonid. Aparaadimatriksi määramisel tekkivad mõõtevead ja teoreetilised



vead siin ei kajastu, nendest põhjustatud määramatuse hindamine spektri komponentide korral on omaette probleem, mis pole seni täielikult lahendatud.

## 9.6. Kalibratsiooniaerosoolide genereerimisest.

Nagu eespool mainitud, tuleb spektromeetri kaliibrimisel (aparaadifunktsiooni või aparadimaatriksi määramisel) aparadis infoteisendust kirjeldavas matemaatilises mudelis paratamatult esinevad vabad (teoreetiliste arvutuste abil mittemääratavad) parameetrid määrata eksperimentaalselt. Aerosoolispektromeetrias tähendab see seda, et spektromeetri sisendisse antakse tuntud tihedusefunktsiooniga  $f(d)$  aerosool ja registreeritakse aparadikirje. Sõltuvalt hinnatavate vabade parameetrite arvust on tarvis vähemalt sama palju või rohkem erineva (tuntud) jaotusega aerosoole. Nende standard- ehk kalibratsiooniaerosoolidena kasutatakse tavaliselt võimalikult kitsa jaotusega (kvaasimonodispersseid) aerosoole, mille  $f(d)$  on määratud kolme parameetriga: arvkontsentratsioon  $n$ , mingi keskmine läbimõõt (reeglina modaaldiameeter  $d_{mod}$ , mis lognormaalse jaotuse korral võrdub geomeetrilise keskmise läbimõõduga  $d_g$ ) ja jaotuse laiust iseloomustav suurus (kas  $\sigma_g$  või tihedusefunktsiooni poollaius 50% tasemel).

Kalibratsiooniaerosoolide genereerimiseks kasutatakse tänapäeval põhiliselt kolme meetodit, mida järgnevalt lühidalt kirjeldame.

### 9.6.1. Monodisperssete lateksite pihustamine.

Toodetakse hästi kitsa jaotusega kerakujulisi polümeerosakesi, mida turustatakse suspensioonina (hõljumina) vesikeskkonnas ja on tuntud kommertsnimetuse “lateksid” all. Näiteks USA firma *Duke Scientific Corporation* toodab latekseid osakeste keskmise läbimõõduga vahemikus 20 nm – 1000  $\mu$ m, jaotuse tihedusefunktsiooni suhtelise standardhälbega vahemikus (1 – 7) %. Suspensioon pihustatakse pneumaatilise pihustiga (pulverisaatoriga), tekkinud tilgad kuivatatakse; sealjuures tuleb suspensioon sedavõrd lahjendada, et tõenäosus kahe osakese sattumiseks ühte tilka oleks tühine. Sellega kaasneb “tühjade” tilkade suur osakaal; nendest jääb aurustumisel järele suur hulk väikseid osakesi, mis koosnevad ka kõige puhtamas vees paratamatult leiduvatest mittelenduvatest lisanditest ja suspensioonile osakeste väljasadestumise takistamiseks lisatavatest stabilisaatoritest. Need väikesed osakesed ja “õigete” osakeste madal kontsentratsioon piiravad lateksaerosoolide kasutamisevõimalusi laiapiirkonnaliste elektriliste spektromeetrite kaliibrimisel. Osakeste kontsentratsioon tuleb mõõta optilise spektromeetriga; CPC kasutamist piiravad needsamad “tühjad” osakesed.

### 9.6.2. Vedelike pihustamine vibreerivate seadmetega.

Kui vedelik suruda konstantse ruumkiirusega  $\Phi_v$  läbi väikese avaga, konstantse sagedusega  $\nu$  vibreeriva düüsi, siis  $\Phi_v$  ja  $\nu$  suhte teatud vahemiku korral laguneb düüsisist väljuv juga väga konstantse ruumalaga tilkadeks. Saab pihustada kas

madala küllastava auru rõhuga vedelikke (dioktülftalaat – DOP) või vesilahuseid, mis siis vee aurustumisel annavad jääkosakesi. TSI poolt toodetav seade võimaldab genereerida DOP-osakesi modaaldiameetri vahemikus (1–200)  $\mu\text{m}$ , suhtelise standardhälbega suurusjärgus mõni protsent. Puuduseks on seadme kapriissus (monodisperse pihustamise režiim läheb kergesti käest ära). Osakeste kontsentratsioon on arvutatav võnkesageduse järgi; kadude arvestamiseks transpordil tuleb aga kasutada kontrolli optilise loendiga või CPC-ga (võimalik vaid väiksemate osakest korral).

### 9.6.3. Osakeste elektriline separeerimine (klassifitseerimine).

Diferentsiaalse liikuvuseanalüsaatoriga (DMA – p. 9.4.3, joonis 9.7) on võimalik eraldada suhteliselt laia jaotusega aerosoolist kitsas fraktsioon elektrilise liikuvuse järgi. Kui kõigil osakestel oleksid võrdsed laengud, siis oleks niiviisi eraldatud fraktsioon kitsas ka läbimõõdu järgi. Elektrilaengu diskreetne iseloom annab võimaluse võrdsete laengutega osakeste saamiseks. Selleks piisab osakestel statsionaarse laengujaotuse tekitamisest bipolaarses ionatmosfääris (vt. p. 5.3). Väikeste osakeste korral ( $d < 40$  nm) esinevad jaotuses vaid laadimata ja ühe elementaarlaenguga osakesed. Suuremate osakeste korral saadakse separeerimisel mitu erineva keskmise läbimõõduga osakeste fraktsiooni; selle vältimiseks tuleb separeerida liikuvusejaotuse “tagumise saba” pealt antud jaotuse minimaalse liikuvusega osakesi, millel on valdavalt üks elementaarlaeng, kui separeeritava primaaraerosooli jaotus pole mitte väga lai. Separeeritud aerosooli osakeste arvkontsentratsioon tuleb sel juhul madal. Kui kasutada kondensatsioonilist aerosooligeneraatorit, milles madala küllastava auru rõhuga vedeliku aur segatakse kõrgel temperatuuril kondensatsioonituumadega ja lastakse siis kiiresti jahtuda, saadakse kvaasimonodispersne aerosool (vt. p. 7.4), mille osakesed on valdavalt laadimata. Kui nüüd aga tuumadel ( $d < 40$  nm) tekitada statsionaarne laengujaotus, siis on ka üleskasvatatud aerosoolis ainult laadimata ja ühe elementaarlaenguga osakesi, mis on ideaalne separeerimiseks.

Elektriliselt separeeritud, ühe elementaarlaenguga osakeste kontsentratsiooni saab lihtsalt määrata aerosoolielektromeetri abil. See on “Fafaday puuri” põhimõttel töötav seade: aerosool imetakse tuntud ruumkiirusega läbi hästi isoleeritud ja väliste väljade eest varjestatud “absoluutse” filtri, mõõdetakse osakeste poolt filtrile kantud voolu tugevus.

TÜ keskkonnafüüsika instituudi aeroelektrilaboris on elektrilise separeerimise meetod kasutusel kalibratsiooniaerosoolide saamiseks modaaldiameetri vahemikus 2 nm kuni 4  $\mu\text{m}$ .