

КЛАСТЕРНЫЕ АЭРОИОНЫ В ТРОПОСФЕРЕ

Х.Ф.Таммет, Я.Д.Сальм, Т.М.Партс, А.М.Лутс (ТГУ, Тарту)

Введение

Атмосферно-электрические процессы существенно зависят от электропроводности воздуха, которая определяется концентрацией и подвижностью аэроионов (атмосферных ионов). История исследования аэроионов начинается с работ Дж.Дж.Томсона и Э.Резерфорда. В начале века П.Ланжевен создал теорию подвижности аэроионов, которая позже была усовершенствована Чепменом и Энскогом. Теоретические расчеты довольно хорошо объяснили результаты измерения подвижностей ионов короткого возраста в чистых газах. Однако подвижности натуральных аэроионов в атмосфере оказались почти в два раза ниже расчетных подвижностей для иона кислорода в воздухе. Еще в начале века этот эффект был объяснен кластерной структурой аэроионов в атмосфере. В настоящее время кластерные аэроионы привлекают особое внимание в связи с их ролью в превращении газа в частицы аэрозоля /1,2/.

Масса натурального аэроиона не поддается непосредственному измерению. Пока нет такого метода ввода пробы воздуха с атмосферного давления в вакуум, который гарантировал бы сохранение кластеров, существующих в натуральных условиях. Результаты масс-спектрометрических исследований считаются достоверными только при вводе пробы с пониженного давления. Поэтому аэроионы высоких слоев атмосферы исследованы гораздо лучше по сравнению с аэроионами тропосферы.

Дополнительные затруднения для исследования натуральных аэроионов создает их низкая концентрация — около 400 в см^3 или 10^{-17} относительно числа молекул. Искусственное повышение концентрации аэроионов неизбежно приводит к соответствующему сокращению среднего возраста аэроиона, а аэрион другого возраста — это другой объект исследования.

Единственным методом непосредственного исследования аэроионов натурального возраста осталась спектрометрия подвижности. Получаемая отсюда информация весьма ограничена и поэтому важ-

нейшую роль играют разные примыкающие исследования. Наибольшее развитие получили лабораторные исследования при пониженных давлениях и сокращенных возрастах /3,4/. При этом возможно измерить подвижность аэроиона в дрейфовой трубке и затем массу того же аэроиона в масс-спектрометре, и в результате накопить регрессионную таблицу масса-подвижность. Соответствующие сведения на основе непосредственно измеренного значения подвижности позволяют оценить возможную массу аэроиона.

В последние годы интенсивно развивается теория подвижности, опирающаяся на квантовую химию. Однако достаточно точный расчет подвижностей кластерных аэроионов пока не реализован.

Существенное познавательное значение имеет теоретическое моделирование кинетики образования кластеров на основе известных коэффициентов ионно-молекулярных реакций.

Аппаратура и методика исследования

Аэроионы миллисекундного возраста в чистых средах усиленно изучаются в разных лабораториях мира. Основные усилия Аэроэлектрической лаборатории Тартуского госуниверситета направлены на исследование аэроионов возрастом выше одной секунды в натуральном воздухе. Цель исследований - уточнить представление о роли электрических процессов в атмосфере и выявить возможности получения информации о примесях воздуха на основе электрических измерений.

Один экспериментальный комплекс используется для спектрометрии подвижности аэроионов, которые создаются во всасываемом в прибор потоке воздуха и выдерживаются до анализа 1-3 секунд. Спектр подвижности сканируется за 1 минуту. Имеется два спектрометра, один из них стационарный, другой - переносный.

Другой комплекс используется для изучения аэроионов, натурально существующих в воздухе и распределенных по возрасту в широком диапазоне со средним возрастом 20-100 с. Регистрируемый сигнал при этом на 2-3 порядка ниже по сравнению с односекундными аэроионами, что вынуждает использовать многоканальный метод измерения и ограничивать разрешение по подвижности. Выполняются регулярные наблюдения в природных условиях вне города.

Аппаратура описана в статьях /5,6,7/.

Параллельно экспериментам и наблюдениям ведутся работы по

численному моделированию кинетики образования аэроионов /8/.

Результаты и выводы

В дальнейшем аэроионы будут характеризованы через подвижность, которая приведена к нормальным условиям пропорционально плотности воздуха. Для оценки масс и размеров представлены вспомогательные графики на рис. 1.

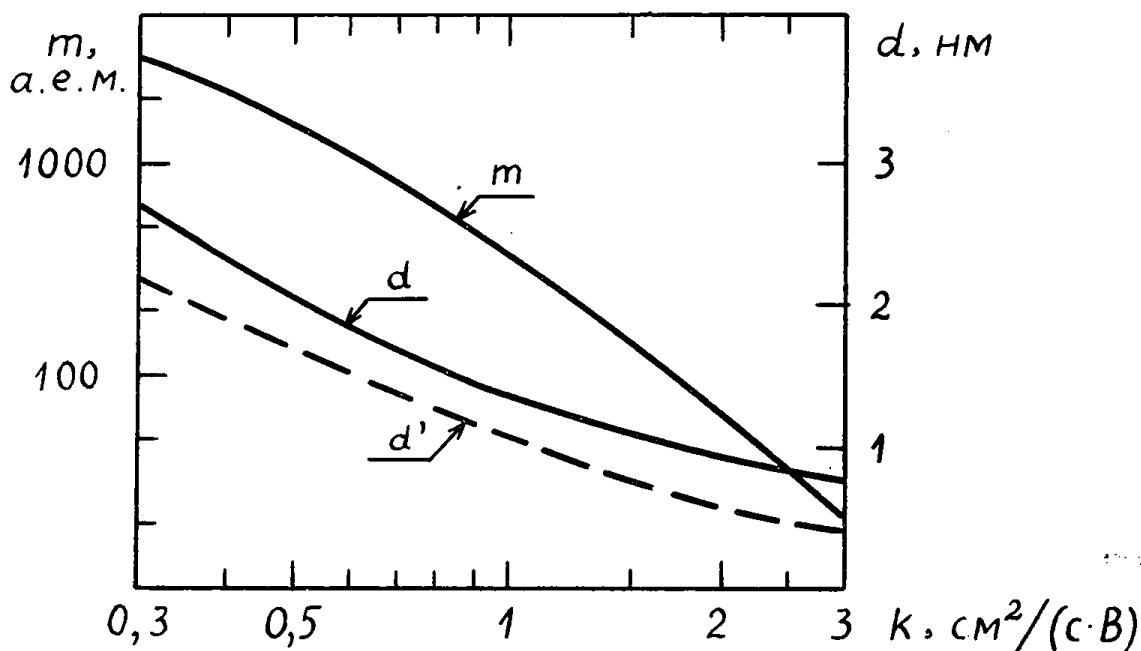


Рис. 1. Оценка массы аэроиона согласно /9/ и диаметра согласно /10/. Пунктиром указана оценка диаметра частиц массой m при плотности 1 г/см^3 .

Спектр односекундных аэроионов в естественном воздухе лаборатории изменчив. Примеры приведены на рис. 2. На этом же рисунке показан вид спектра, полученный после добавления к воздуху 10^{-8} части γ -коллидина. По всей вероятности истинный спектр при этом узкая линия, а пунктирная кривая на рис. 2 описывает аппаратное расширение и разрешающую способность прибора.

Экспериментально обнаружено около 20 веществ, относительно которых спектр подвижности аэроионов является сверхчувствительным индикатором, реагируя на концентрации порядка $10^{-9} + 10^{-7}$.

Результаты исследования односекундных аэроионов в природном воздухе, выполненные в загородном наблюдательном пункте, показали почти такую же вариативность спектров. Основное отличие в том, что среднее значение подвижности положительных односекунд-

ных аэроионов в незагрязненном природном воздухе $1,46 \text{ см}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$, в то время как в городе среднее значение $1,13 \text{ см}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$, а средней подвижности выше $1,22 \text{ см}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$ нами никогда не наблюдалось. Подробное описание результатов этого исследования приведено в работе /6/.

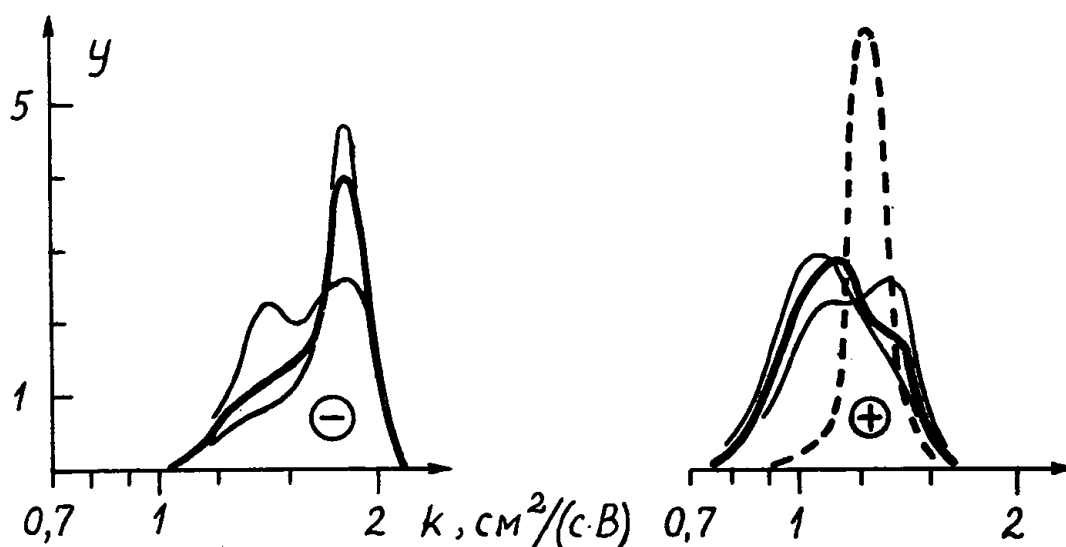


Рис. 2. Спектры положительных и отрицательных аэроионов в лаборатории. Жирные линии – средние за длительный период. Пунктир – аппаратный образ узкой линии. Ордината спектра y в относительных единицах.

Наблюдения за натуральными аэроионами в загородном наблюдательном пункте проводились круглосуточно в период от 10.06.1985 до 2.06.1986 г. Предварительные данные наблюдений приведены в работе /2/. Приведенные подвижности аэроионов оказываются зависящими от температуры (см. рис. 3).

Мы предполагаем, что это объясняется увеличением концентрации разных примесей воздуха при возрастании температуры и соответственно образованием более сложных кластеров, включающих молекулы примесей.

В спектре наблюдается провал при подвижности $0,5 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Концентрации аэроионов подвижностями ниже и выше $0,5 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ведут себя статистически почти независимо. Очевидно, подвижность $0,5 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ соответствует предельному размеру стабильных кластеров, а дальше начинается непрерывная конденсация вещества и аэроион ведет себя как массивная аэрозольная частица. Переходной подвижности соответствует масса около 1600 а.е.м. и диаметр около 2 нм.

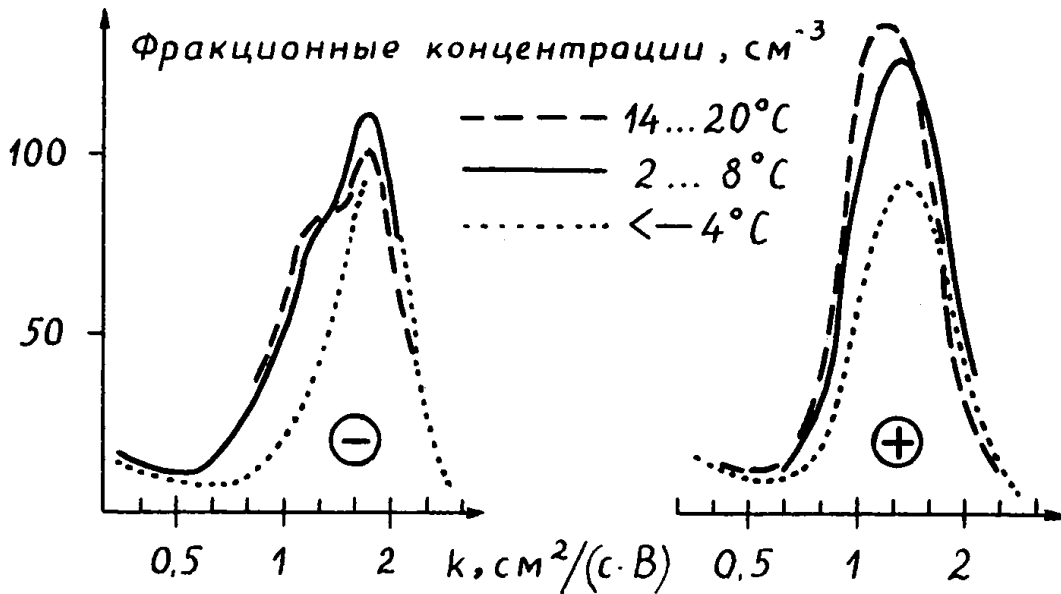


Рис. 3. Средние спектры натуральных аэроионов для разных интервалов температуры. Границы фракций отмечены у оси абсцисс (10 фракций $k_{i+1}/k_i = \sqrt[3]{2}$).

Эффект конденсации вещества на аэроионы подтверждается особыми примерами, когда концентрация аэроионов подвижностью 0,3 - 0,5 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ настолько высока, что это трудно объяснить диффузионной зарядкой образующихся в нейтральном виде аэрозольных частиц. При этом иногда наблюдается сильная зарядовая асимметрия. Наиболее выразительный пример приведен на рис. 4.

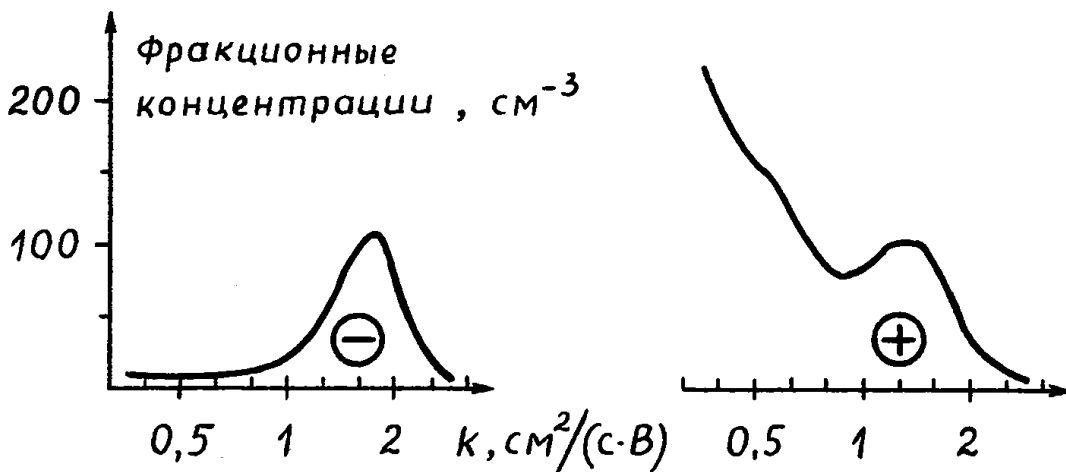


Рис. 4. Спектр подвижности аэроионов 13.06.1985 г. от 3 - 4 часов в загородном наблюдательном пункте.

Нами развито также моделирование кинетики образования отрицательных аэроионов на основании известных ионно-молекулярных реакций. Увеличено число рассматриваемых ионов и нейтральных составляющих атмосферы. Расчеты проведены до возраста ионов 600 с. Найдены концентрации ионов в стационарных условиях ионизации и рекомбинации. Например, в случае отрицательной полярности основными ионами (в порядке убывания концентрации) оказались $O_2^-(H_2O)_5$, $O_2^-(H_2O)_4$, $NO_2^-(SO_2)$, $NO_3^-(H_2O) \cdot (HNO_3)$.

Л и т е р а т у р а

1. Каслман А.У. Нейтральные и заряженные кластеры в атмосфере: их значение и потенциальная роль в гетерогенном катализе // Гетерогенная химия атмосферы. - Л.: Гидрометеиздат, 1986. - С. 33-67.
2. Таммет Х.Ф., Ихер Х.Р., Сальм Я.И. Спектр атмосферных ионов в диапазоне подвижности 0,32-3,2 см²/(В·с) // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 755. - С. 29-46.
3. Смирнов Б.М. Комплексные ионы. - М.: Наука, 1983. - 152 с.
4. Мак-Даниель И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. - М.: Мир, 1976. - 424 с.
5. Таммет Х.Ф., Хилпус А.О., Сальм Я.И., Ютс Э.Ю. Спектрометр аэроионов для обнаружения некоторых примесей воздуха // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1977. - Вып. 409. - С. 84-88.
6. Таммет Х.Ф., Ихер Х.Р., Миллер Ф.Г. Спектр подвижностей односекундных легких аэроионов в природном воздухе // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1985. - Вып. 707. - С. 26-36.
7. Таммет Х.Ф., Миллер Ф.Г., Тамм Э.И. и др. Аппаратура и методика спектрометрии подвижностей легких аэроионов // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 755. - С. 18-28.
8. Сальм Я.И., Лутс А.М. Кинетика эволюции легких аэроионов // III всес. симпоз. по атмосферному электричеству. Тез.докл.. - Тарту, 1986. - С. 48.
9. Kilpatrick W.D. An experimental mass-mobility relation for ions in air at atmospheric pressure // Proc. of the 19th Conference on Mass Spectrometry. - Atlanta, 1971. - 7 p.
10. Israel, H. Atmosphärische Elektrizität, T. 1. - Leipzig: Akad. Verlagsges. Geest & Portig K.-G., 1957. - 370 S.