

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A
VOL. LXXVII - ANNO 1970

PROCESSI VERBALI 1970

I N D I C E

MEMORIE

BOTTARI F., MACCHIA B. - Stereochimica delle reazioni con acido tricloroacetico e acido cloridrico di alcuni ossidi di stilbene sostituiti . . .	Pag. 1
LARDICCI L., MENICAGLI R. - Sulla correlazione tra il (—)(S)-2-metil-1-butano-1-olo e composti otticamente attivi contenenti gruppi fenilici: determinazione della relazione potere rotatorio-purezza ottica	» 25
CECCANTI G. M., GIACOMELLI G. P., LARDICCI L. - Su alcuni composti organometallici otticamente attivi contenenti gruppi fenilici	» 40
DI FRAIA T. - Resti di un villaggio della cultura tipo Serra d'Alto a Saldone presso Metaponto (Lucania)	» 54
GRIFONI CREMONESI R. - I materiali preistorici della Toscana esistenti al Museo Civico di Grosseto	» 78
RAU A., TONGIORGI M. - Tane ad U fossili del «genere» <i>Corophioides</i> negli «Scisti verdi» (Carnico inferiore) dei Monti Pisani	» 92
RAMA S., PAGGI A. - Sulla utilità dell'impiego di lasers nello studio di fumi da combustione	» 102
MENCHETTI S. - Sulla arsenopolibasite del Canale dell'Angina (Alpi Apuane)	» 111
BONATTI S., FRANZINI M., SCHIAFFINO L. - The Bagnone meteorite	» 123
CAPEDRI S. - Le geminazioni dei plagioclasti in relazione all'origine delle ofioliti appenniniche ad albite	» 134
BRONDI A., GHEZZO C., GUASPARRI G., RICCI C. A., SABATINI G. - Le vulcaniti paleozoiche nell'area settentrionale del Complesso effusivo atesino. Nota I - Successione stratigrafica, assetto strutturale e vulcanologico nella Val Sarentina	» 155
GRAZZINI M. - Idrogranati nelle brecce ofiolitiche di Vincigliata (Firenze)	» 201
MORI G., TOZZI C. - Resti di un insediamento piceno al Colle del Telegrafo a Pescara	» 217
FERRARI G. A., MAGALDI D., RASPI A. - Osservazioni micromorfologiche e sedimentologiche su alcuni paleosuoli dei dintorni di Grosseto	» 231
FONDI R. - <i>Prolagus sardus</i> WAGNER (<i>ochotonidae</i> , <i>lagomorpha</i> , <i>mammalia</i>) da una breccia ossifera della Montagnola senese	» 260
DI FRAIA T. - Tracce di uno stanziamento neolitico all'aperto presso Paterno (L'Aquila)	» 289

BRANDI G. P., CERRINA FERONI A., DECANDIA F. A., GIANNELLI L., MONTEFORTI B., SALVATORINI G. - Il Pliocene del bacino del Tevere fra Celleno (Terni) e Civita Castellana (Viterbo). Stratigrafia ed evoluzione tettonica	Pag. 308
SIGHINOLFI G. P. - Investigations into the deep levels of the continental crust: petrology and chemistry of the granulite facies terrains of Bahia (Brazil)	» 327
RIVALENTI G. - Genetical problems of banded amphibolites in the Frederikshåb district, South West Greenland	» 342
RIVALENTI G., SIGHINOLFI G. P. - Geochemistry and differentiation phenomena in basic dikes of the Frederikshåb district, South West Greenland	» 358

PROCESSI VERBALI

Adunanza del 15 gennaio 1970	Pag. 381
Adunanza del 12 marzo 1970	» 383
Adunanza del 14 maggio 1970	» 385
Adunanza del 9 luglio 1970	» 385
Adunanza del 12 novembre 1970	» 386
Adunanza straordinaria del 10 dicembre 1970	» 387
<i>Statuto</i>	» 389
<i>Regolamento</i>	» 395
<i>Elenco dei soci per l'anno 1970</i>	» 399

ISTITUTO DI CHIMICA GENERALE E CHIMICA FISICA
DELL'UNIVERSITA' DI SIENA

S. RAMA, A. PAGGI

SULLA UTILITA' DELL'IMPIEGO DI LASERS NELLO STUDIO
DI FUMI DA COMBUSTIONE (*)

Riassunto — I vantaggi dell'impiego della luce laser si possono brevemente riassumere nella minore influenza di cause di errore, in relazione alla notevole densità energetica della radiazione, e nella possibilità di effettuare accurate misure di variazione di fase, offerta dalla coerenza della sorgente.

Si propongono realizzazioni di apparati di misura delle dimensioni delle particelle solide contenute nei fumi, della loro velocità, della loro temperatura, e della velocità dei gas di combustione.

1. INTRODUZIONE

Il Laser è oggi giunto ad una notevole perfezione sia dal punto di vista delle riproducibilità delle sorgenti luminose sia da quello dei sistemi di rivelazione, ed offre, nello studio della polluzione atmosferica, la possibilità di valutare alcuni parametri relativi ai processi di combustione, senza inserire corpi estranei all'interno del bruciatore o sulla corrente dei fumi.

Negli ultimi anni sono stati iniziati studi per l'applicazione della luce coerente all'indagine dello scattering, allo scopo di poter misurare con maggiore precisione alcune grandezze, quali, per esempio, la velocità e le dimensioni delle particelle (L. FABELINSKI [1968], e bibliografia ivi riportata).

Le tecniche più sviluppate sono quella self-beat ed eterodina, mediante le quali è possibile misurare variazioni di frequenza o di fase molto piccole.

(*) Ricerca eseguita col contributo del C.N.R. all'Istituto di Chimica e Chimica fisica dell'Università di Siena per «Studi e ricerche sull'inquinamento atmosferico».

La maggior parte dell'interesse è stato rivolto all'indagine di particelle colloidali sospese, soggette a moto browniano in liquidi (R. PECORA [1964, 1965], M. BERTOLOTTI et Al. [1967], F. T. ARECCHI et Al. [1967]). Per ora le conferme sperimentali non sono numerose, sono state invece approfondite le ricerche teoriche (P. DEBYE [1944], J. FRENKEL [1955]).

Le possibili applicazioni nel campo dell'indagine sulla polluzione atmosferica cui accenniamo si riferiscono alle seguenti misure:

- granulometria delle particelle
- velocità delle particelle nei gas
- temperatura delle particelle
- temperatura dei gas.

2. GRANULOMETRIA DELLE PARTICELLE

Le deviazioni dalla legge di Lambert-Beer in mezzi otticamente densi sono dovute all'interazione tra il campo elettrico dell'onda ed i campi delle forze connesse alle interazioni fra particelle. Si vede che per la luce laser, la sua maggiore densità energetica fa sì che la dispersione ottica divenga evidente per valori più elevati del numero di Lodschmith e che quindi la legge di Lambert-Beer rimanga inalterata anche per valori elevati degli spessori ottici.

Lo schema dell'apparato è quello mostrato in fig. 1.

Un raggio laser L è opportunamente messo a fuoco e quindi scisso in due da uno split.

Il raggio L_1 attraversa il volume del bruciatore in direzione normale alla fiamma, viene raccolto da una lente e da uno specchio e quindi inviato al rivelatore.

Il raggio L_2 va direttamente al rivelatore.

Il rivelatore è munito di un sistema di coincidenza e di analizzatore d'onda.

V. ZUEV et Al. [1969] hanno mostrato che, utilizzando per la messa a fuoco del raggio laser lenti di diverso raggio, e raccogliendo la luce diffusa sotto un angolo piccolo, è possibile separare lo scattering multiplo della luce da quello dovuto ad un solo urto.

Nello scattering della luce incoerente, il trasferimento della

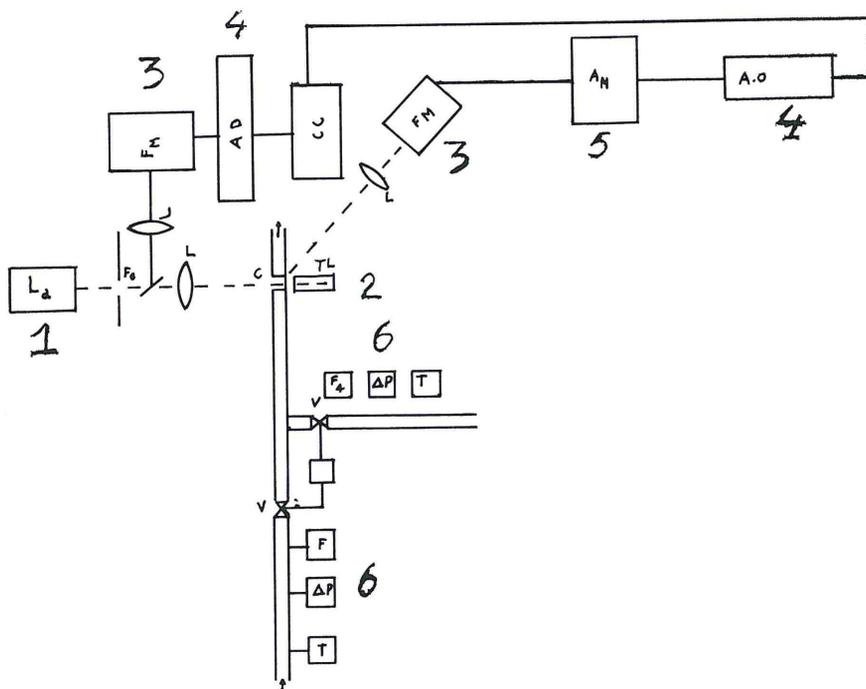


Fig. 1 - Apparato per la granulometria delle particelle.

- 1 - Laser. 2 - Trappola di luce. 3 - Fotomoltiplicatore. 4 - Analizzatore d'onda.
5 - Amplificatore. 6 - Strumenti di misura di flusso, di temperatura, di pressione.

energia luminosa è piccolo rispetto all'energia del fotone diffuso, in quello della luce laser, coerente, l'energia in giuoco è maggiore; la densità spettrale della luce di un singolo evento è funzione della differenza dei vettori d'onda, ed anche funzione della differenza di fase tra i campi incidente e diffuso.

Poiché lo spostamento di fase è condizionato dalla variazione di pressione causata da onde elastiche, e tale fenomeno nei gas rarefatti è poco rilevante, in questi il disturbo del mezzo è minore, e la misura di scattering da parte di particelle solide è più facile di quella già sperimentata in sospensioni liquide.

La luce diffusa è anch'essa polarizzata. Le particelle che costituiscono i centri di scattering sono dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda incidente.

Inoltre, per la coerenza temporale, la diffusione della luce laser produce uno spostamento nella fase del treno d'onda, che è fun-

zione delle dimensioni della particella e dell'angolo di diffrazione.

In definitiva, possono essere utilizzati tre metodi sperimentali:

- a) Distribuzione della frequenza, per angolo di scattering costante;
 - b) Distribuzione angolare dell'intensità;
 - c) Distribuzione dei fotocolpi.
- a) *Distribuzione della frequenza*

Mantenendo costante l'angolo da cui si misura la distribuzione dello sfasamento della luce, si nota che l'intensità dello sfasamento è funzione delle dimensioni delle particelle. Ed usando un analizzatore d'onda, si può dallo spettro di frequenza risalire, per ogni frequenza tipica, alle dimensioni delle particelle.

Infatti lo spettro dovuto alle particelle più piccole è più sparpagliato, mentre la frequenza dell'onda diffratta cresce col diminuire delle dimensioni della particella.

La distribuzione dello spettro della luce diffusa dalle particelle si rileva a sua volta dall'ampiezza dell'impulso che è funzione della radice quadrata della distribuzione spettrale.

b) *Distribuzione angolare dell'intensità*

L'intensità varia con il quadrato di $\sin \frac{1}{2} \varphi$ essendo φ proporzionale al quadrato del vettore campo elettrico dell'onda.

Il metodo presuppone di misurare l'intensità della luce laser diffusa ai vari angoli di diffrazione.

Il rapporto I/I_0 dipende dalla dimensione della particella e pertanto ne è una misura indiretta.

Per particelle grosse, il cui diametro è dell'ordine della lunghezza d'onda della luce incidente, quali le particelle presenti nei fumi freddi, si applica la legge di Mie, secondo la quale l'intensità della frangia di diffrazione di un pacchetto d'onde dipende dalle dimensioni della particella, epperò, la intensità stessa risulta diversa a seconda delle dimensioni delle particelle.

In base alla teoria di Mie, l'intensità della luce diffusa dipende un parametro proporzionale al rapporto fra la lunghezza d'onda

della radiazione e il diametro della particella e dall'indice di rifrazione delle sostanze costituenti le particelle relativo al mezzo disperdente, che è funzione della temperatura.

c) *Distribuzione dei fotocolpi*

Per particelle più piccole la diffusione luminosa avviene secondo la legge di Rayleigh; è questo il caso delle particelle carboniose che si trovano nella fiamma; di dimensioni dell'ordine di 100 Å (H. B. PALMER et Al. [1965], P. L. WALKER jr. [1963]).

In questo caso, ammettendo la sfericità delle particelle, la distribuzione angolare delle intensità è uniforme, ed una eventuale dissimetria dipende dalla dissimetria delle particelle.

F. T. ARECCHI et Al. [1967] ha mostrato la possibilità di applicare la tecnica self beat, che è valida se si ammette il carattere gaussiano del campo di luce diffusa.

Più precisamente si dimostra che per una data frequenza la densità spettrale è la somma di tutti gli impulsi dei componenti spettrali di frequenza ottica compresi nell'intervallo.

Per ogni tipo di particelle si possono costruire curve di taratura in funzione della distribuzione spettrale.

Le probabilità di moto browniano appaiono scarsa in relazione alle dimensioni delle particelle, sia pure per temperature elevate.

3. MISURA DELLA VELOCITÀ DI PARTICELLE

Le applicazioni dei laser allo studio della velocità dei fluidi ed in particolare dei liquidi sono abbastanza numerose (A. T. HJEMFELT et Al. [1966], R. J. GOLDSTEIN et Al. [1967], R. N. JAMES et Al. [1968], 9. J. GOLDSTEIN et Al. [1967], L. BLUM [1969]). sia per moti laminari sia per moti turbolenti.

Sono state effettuate anche misure del moto di particelle in liquidi.

J. W. FOREMAN Jr. et Al. [1965, 1966] ha applicato tali studi ai gas.

Dal conseguente studio dell'effetto Doppler si possono avere informazioni sul moto delle particelle.

L'apparato sperimentale è illustrato in fig. 2.

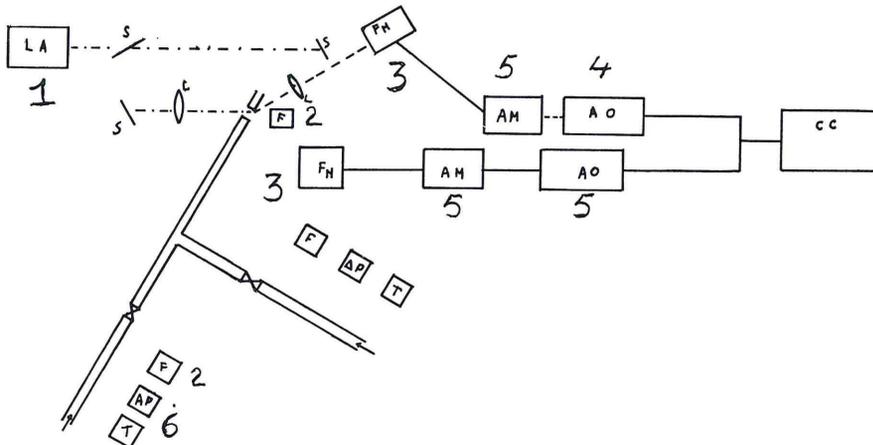


Fig. 2 - Apparato per la misura della velocità delle particelle.

1 - Laser. 2 - Misuratore di flusso. 3 - Fotomoltiplicatore. 4 - Analizzatore d'onda. 5 - Amplificatore. 6 - Strumenti di misura di temperatura e di pressione.

Esso presuppone, opportunamente adattata, l'utilizzazione della tecnica self beat di misura.

La sorgente luminosa è un laser gassoso al He-Ne di potenza 0,3 mW.

Il raggio è focalizzato mediante lente, passa poi attraverso un foro di 3 mm ed è inviato nella cella di diffusione; questa è ricavata da un tubo in cui fluisce a velocità laminare costante il fluido da analizzare.

Nella cella sono ricavate tre finestre trasparenti alla luce dei laser: in una giunge il raggio luminoso; in una seconda si raccoglie la luce diffratta che è focalizzata ed inviata all'apparato di conteggio e misura, o ad una trappola di luce; nella terza viene fatta passare la luce trasmessa che poi è raccolta da una trappola di luce, o da un apparato di misura.

Poiché la componente orizzontale della velocità è sempre trascurabile, disponendo il pickup in posizione verticale, si misura l'effetto Doppler dovuto allo scattering della luce sulle particelle in movimento verso la parte finale del bruciatore.

4. MISURA DELLA TEMPERATURA DELLE PARTICELLE

Accenniamo brevemente alla possibilità di misurare, mediante opportune tarature, sia la temperatura delle particelle sia quella del gas di combustione.

Dalla teoria di Landau e Placzek (L. LANDAU et Al. [1963]) è stata spiegata la presenza della riga centrale nel doppietto di Brillouin; il rapporto tra l'intensità I_c della riga centrale e l'intensità I_d di quelle laterali è dato da

$$\frac{I_c}{2 I_d} = \frac{C_p - C_v}{C_v}$$

I calori specifici in funzione della temperatura sono generalmente conosciuti ed in particolare lo sono per la grafite; quindi si può risalire ai valori medi della temperatura delle particelle sia pure previa taratura.

Nei gas la riga centrale è più intensa; se non che nel caso dei gas di combustione ci si trova in presenza di una miscela di gas, e l'effetto Landau può non essere facilmente individuato, perciò proponiamo un metodo empirico di indagine; quello illustrato in fig. 3.

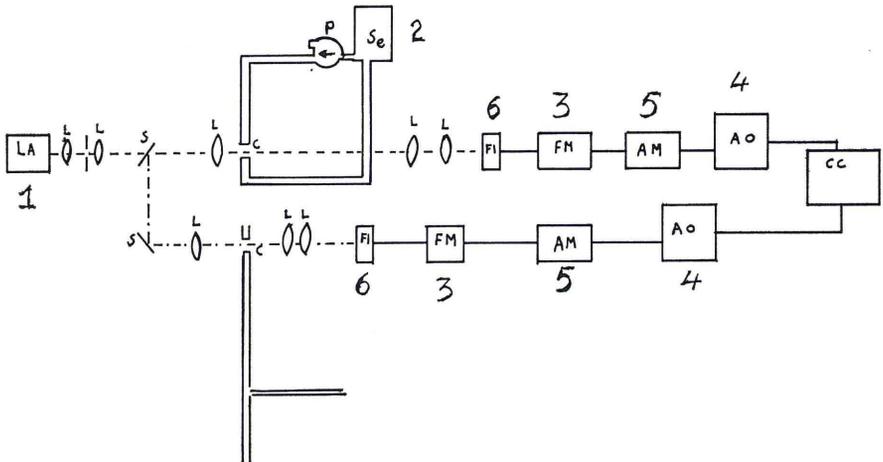


Fig. 3 - Apparato per la misura della temperatura delle particelle.

1 - Laser. 2 - Serbatoio aerosol carbonioso. 3 - Fotomoltiplicatore. 4 - Analizzatore d'onda. 5 - Amplificatore. 6 - Filtro.

Il raggio laser viene scomposto in due da uno specchio divisore e i due raggi sono inviati a due differenti celle: uno nella cella C_1 ove si trova, alla temperatura ambiente, una aerosol di caratteristiche simili a quello da studiare, proveniente da un apposito

serbatoio; l'altro nella cella C_2 ove si trova il gas con le particelle la cui temperatura deve essere misurata.

I due raggi sono poi inviati a due rivelatori, a due analizzatori d'onda e quindi a un circuito di coincidenza.

5. TEMPERATURA DEI GAS

Come è noto dalla teoria di Einstein, l'intensità della luce diffusa dipende dal quadrato del differenziale della costante dielettrica del mezzo; in un gas dipende fra l'altro dalla temperatura, e quindi, al variare di questa, varia l'indice di rifrazione del gas.

Le possibilità di valutare con dispositivo come in fig. 4 la temperatura del gas permette di effettuare calcoli senza intervenire sul sistema.

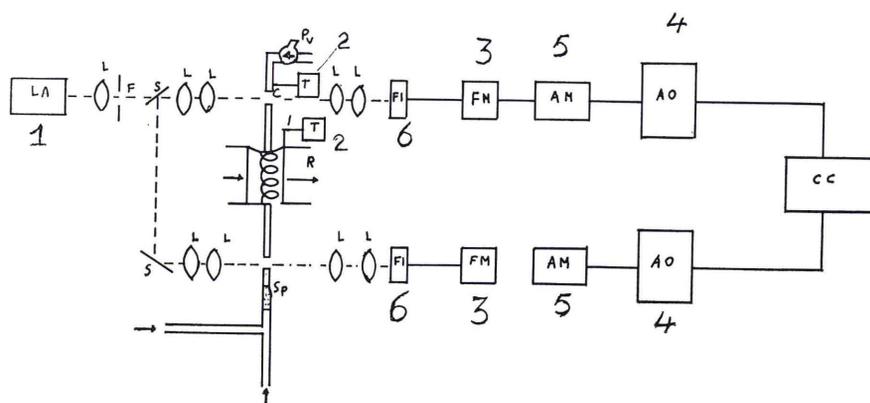


Fig. 4 - Apparato per la misura della temperatura dei gas.

1 - Laser. 2 - Elemento termometrico. 3 - Fotomoltiplicatore. 4 - Analizzatore d'onda. 5 - Amplificatore. 6 - Filtro.

Il raggio laser viene scomposto in due da uno specchio divisore e i due raggi sono inviati a due differenti celle: uno nella cella C_1 in cui si trova il gas della combustione dopo che è stato refrigerato ad una temperatura costante mediante uno scambiatore di calore, l'altro nella cella C_2 in cui circola il gas, la cui temperatura deve essere misurata dopo che è stato opportunamente filtrato.

Tale dispositivo tiene conto del fatto che, a differenza di altre misure analoghe effettuate ad alte temperature su gas o su plasm, in questo caso non siamo in presenza di un composto puro, ma di

una miscela di gas, (soprattutto H_2O , CO_2 , CO) per cui nasce l'esigenza di un sistema basato su un'autotaratura interna, effettuata con lo stesso gas combusto, portato bruscamente a temperatura più bassa e nota: il valore della curva di taratura ha quindi un significato puramente empirico.

BIBLIOGRAFIA

- ARECCHI F. T., GIGLIO M., TARTARI U. (1967) - Scattering of coherent light by a statistical medium. *Phys. Rev.*, **187**, pag. 163.
- BERTOLOTTI M., CROSIGNANI B., DI PORTO P., SETTE D. (1967) - Photostatics of light scattered by a liquid. *Phys. Rev.*, **157**, pag. 146.
- BLUM L. (1969) - Light scattering from multicomponent fluids. *J. Chem. Phys.*, **50**, pag. 17.
- DEBYE P. (1944) - Light scattering in solution. *J. Appl. Phys.*, **15**, pag. 338.
- FABELINSKI L. (1968) - Molecular scattering of light. *Plenum Press Inc.*, New York.
- FOREMAN J. W. Jr., GEORGE E. W., LEWIS R. D. (1965) - Measurement of gas flow. *Appl. Phys. Letts.*, **7**, pag. 72.
- FOREMAN J. W. Jr., LEWIS R. D., THORTON J. R., WATSON H. J. (1966) - Laser Doppler velocimeter for measurement of localized flow velocities. *Proc. IEEE*, **54**, p. 424.
- FRENKEL J. (1955) - Kinetic theory of liquids. Dover Publ. New York.
- GOLDSTEIN R. J., HAGEN F. W. (1967) - Turbulent flow measurement. *Phys. fluids*, **10**, pag. 1349.
- GOLDSTEIN R. J., KREID D. K. (1967) - Concentration fluctuation of binary mixture. *Trans. ASME, Serie E, J. Appl. Mech.*, **34**, pag. 813.
- HJEMFELT A. T., MOCKROS L. F. (1966) - Motion of discrete particles in turbulent fluid. *Appl. Sc. Res.*, **16**, pag. 149.
- JAMES R. N., BANBCK W. R., SEIFERT H. J. - Laser Doppler measurement of particles velocities. *J.A.I.A.A.*, **6**, pag. 160.
- LANDAU L., LIFSHITZ S. (1960) - Electrodynamics of continuous media. *Ed. Eddison, Wesley publ. Co. Inc. Reading Mass. USA.*
- PALMER H. B., CULLI C. F. (1965) - The formation of Carbon from gases. *Chem. and Phys. of Carbon*, Ed. by P. L. Walker Jr. Vol. I Marcel Dekker Inc. New York.
- PECORA R. (1964) - Doppler shifts in light scattering from pure liquids and polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, **40**, pag. 1604.
- PECORA R. (1965) - Doppler shifts in light scattering. **43**, pag. 1562.
- WALKER P. L. Jr. (1963) - Ultrafine particle. *Ed. I. Kuhn, Wiley & Son New York.*
- ZUEV V. E., KABANOV M. V., SAVELEV B. A. (1969) - Propagation of laser beams in scattering media. *Appl. Optics*, **8**, pag. 137.