

УДК 544.431.122

ЭФФЕКТ НЕПОЛНОГО ВОЗОБНОВЛЕНИЯ ОЗОНА В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА

А. А. Першин^{1,2}, А. П. Торбин^{1,2}, М. Хэвен^{2,3}, В. Н. Азязов^{1,2,3}

Представлены результаты измерений степени возобновления озона после импульсного УФ лазерного фотолиза смеси O_2-O_3-Ar с использованием времяразрешенной абсорбционной спектроскопии. Обнаружен эффект неполного возобновления озона в присутствии молекулярного синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta)$ и атомарного кислорода. Этот эффект обусловлен протеканием реакции между колебательно-возбужденной молекулой озона, образованной в результате рекомбинации, с атомарным кислородом. Коэффициент ветвления для химического канала продуктов реакции равен $\gamma_r = 0.81 \pm 0.13$.

Ключевые слова: колебательно-возбужденный озон, синглетный кислород, атомарный кислород, лазерный фотолиз, атмосфера.

Введение. Активные формы кислорода (АФК) играют важную роль в химических и энергообменных процессах в атмосфере [1–3], в лазерных средах [4], в кислородсодержащей плазме [5, 6] и в горении [7]. Одним из наиболее важных процессов в атмосфере является возобновление озона в реакции (1) (табл. 1). Известно [8–11], что в этом процессе образуется колебательно-возбужденная молекула $O_3(v)$ с общим числом квантов на колебательных модах до $v \approx 5$. Часть молекул $O_3(v)$ стабилизируется в VT процессах (3) и (5) (M – буферный газ). Другая часть $O_3(v)$ вступает в реакции с АФК: с молекулярным синглетным кислородом $O_2(a^1\Delta)$ и атомарным кислородом (процессы (2) и (4) соответственно).

Процесс (2) является доминирующим каналом потерь $O_2(a^1\Delta)$ на выходе электроразрядного генератора синглетного кислорода и он активно изучался в последнее время

¹ Самарский филиал Физического института им. П. Н. Лебедева РАН (СФ ФИАН); e-mail: azyazov@fian.smr.ru.

² Самарский государственный аэрокосмический университет (СГАУ).

³ Университет Эмори, Атланта, США.

[11–13]. Процесс $O_3(v) + O(^3P)$ протекает по химическому (4) или релаксационному (5) каналам. Соотношение между каналами продуктов реакции точно не известно. В [14] измерено значение суммарной константы скорости процесса $O_3(v = 1) + O(^3P)$, равной $k_O = k_4 + k_5 = 1.5 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$, и оценена верхняя граница коэффициента ветвления для химического канала продуктов реакции (табл. 1, процессы (4), (5)) $\gamma_r \leq 0.3$. В [8] сделано предположение, что доля химического канала продуктов реакции увеличивается с ростом v . В недавней работе [11] проведена регистрация временных концентрационных профилей озона после импульсного фотолиза смеси O_3 - O_2 -Ar- CO_2 . Обнаружено, что степень и темп возобновления озона зависят от состава смеси. Удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными временными зависимостями O_3 было получено при $\gamma_r \approx 0.8$ [11].

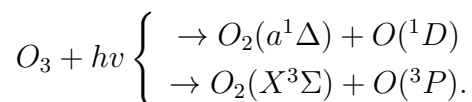
Т а б л и ц а 1

Процессы с участием активных форм кислорода, M – буферный газ

N	Реакция	Константы скоростей при $T = 300 \text{ K}$ [11]
1	$O(^3P) + O_2(X^3\Sigma) + M \rightarrow O_3(v \geq 2) + M$	$k_1^{O_2} = 6.0 \cdot 10^{-34} \text{ см}^6/\text{с}$ $k_1^{Ar} = 0.63k_1^{O_2}$ $k_1^{CO_2} = 1.5 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$
2	$O_2(a^1\Delta) + O_3(v \geq 2) \rightarrow 2O_2(X^3\Sigma) + O(^3P)$	$k_2 = 4.1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$
3	$O_3(v \geq 2) + M \rightarrow O_3 + M$	$k_3^{O_2} = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ $k_3^{Ar} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ $k_3^{CO_2} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$
4	$O_3(v \geq 2) + O(^3P) \rightarrow 2O_2(X^3\Sigma)$	$k_4 = \gamma_r k_O$
5	$O_3(v \geq 2) + O(^3P) \rightarrow O_3 + O(^3P)$	$k_5 = (1 - \gamma_r)k_O$
6	$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$	$k_6^{O_2} = 6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ $k_6^{Ar} = 8 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ $k_6^{CO_2} = 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$
7	$O(^1D) + O_2(X^3\Sigma) \rightarrow O(^3P) + O_2(a^1\Delta)$	$k_7 = 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$
8	$O(^1D) + O_2(X^3\Sigma) \rightarrow O(^3P) + O_2(b^1\Sigma)$	$k_8 = 3.2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$
9	$O_2(b^1\Sigma) + CO_2 \rightarrow O_2(a^1\Delta) + CO_2$	$k_9 = 6.1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$
10	$O_2(b^1\Sigma) + O_3 \rightarrow O_2(a^1\Delta) + O_3$	$k_{10} = 3.5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$
11	$O_2(b^1\Sigma) + O_3 \rightarrow O_3 + O_2(X^3\Sigma)$	$k_{11} = 3.5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$
12	$O_2(b^1\Sigma) + O_3 \rightarrow O(^3P) + 2O_2(X^3\Sigma)$	$k_{12} = 1.5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$

В данной работе приводятся дополнительные экспериментальные данные по степени возобновления озона после импульсного фотолиза смеси O_3-O_2-Ar на длине волны 266 нм. Из анализа полученных в данной работе и опубликованных ранее [11] экспериментальных данных определены коэффициенты ветвления каналов продуктов реакции $O_3(v) + O(^3P)$.

Эксперимент. Атомы кислорода $O(^3P)$ и молекулы $O_2(a^1\Delta)$ нарабатывались фотолизом озона УФ лазерными импульсами на длине волны 266 нм (4-я гармоника от твердотельного лазера LQ829-Solar Laser Systems, длительность импульса 10 нс) в процессе



Возбужденные атомы $O(^1D)$ дезактивируются в $O(^3P)$ в ходе столкновений с компонентами смеси в процессах (6)–(8). Лабораторный озонатор (А-с-ГОКСф-5-02-ОЗОН) использовался для наработки озона из чистого газообразного кислорода (99.998%). На выходе из озонатора к смеси O_2-O_3 подмешивались буферные газы Ar (99.998%) или CO_2 (99.99%). Полученная смесь газов транспортировалась в фотолизную ячейку, которая подробно описана в [11, 12].

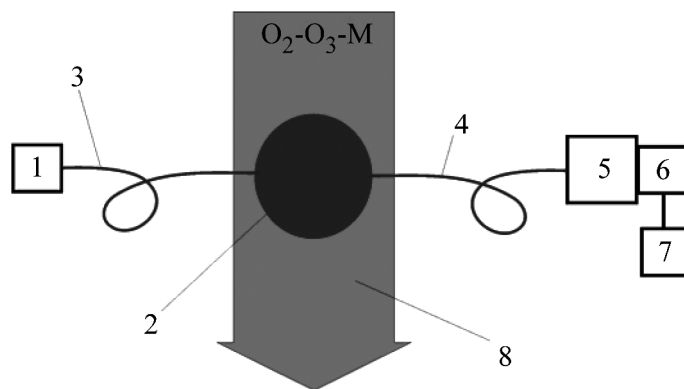


Рис. 1: Принципиальная схема системы измерения концентрации озона в фотолизной зоне на основе времязрешенной абсорбционной спектроскопии. 1 – УФ светодиод, 2 – фотолизная зона, 3 и 4 – световод, 5 – монохроматор, 6 – фотозумножитель, 7 – осциллограф, 8 – газовый поток, М – буферный газ.

На рис. 1 представлена принципиальная схема системы измерения концентрации озона в зоне фотолиза. Газовая смесь O_2-O_3-M прокачивалась по цилиндрическому каналу диаметром 10 мм. Лазерный пучок диаметром 8 мм распространялся перпен-

дикулярно газовому потоку. Концентрация озона измерялась по поглощению света в УФ-области спектра, где молекула O_3 имеет широкую и интенсивную полосу поглощения. Излучение от УФ источника света 1 (светодиод UVTOP255) доставлялось в зону фотолиза 2 световолокном 3 (диаметр 0.6 мм). Концы подводящего 3 и отводящего 4 световолокон располагались в непосредственной близости от фотолизной зоны. Длина поглощения равнялась диаметру поперечного сечения фотолизного лазерного пучка. Часть прошедшего сквозь фотолизную зону зондирующего излучения попадала на конец отводящего световолокна 4, по которому оно доставлялось на вход монохроматора (МДР 6). Монохроматором 5 выделялось излучение светодиода вблизи 258 нм. Прошедшее через монохроматор излучение регистрировалось фотоэлектронным умножителем 6 (Hamamatsu R636-10). Временное разрешение системы измерения концентрации озона составляло 1 мкс.

Контроль расхода газов осуществлялся с помощью расходомеров (Bronkhorst, Mass-View) и игольчатых натекателей. Откачка смеси осуществлялась ротационным насосом. Скорость откачки регулировалась с помощью натекателя, установленного на выходе из ячейки. Скорость потока газа в ячейке составляла несколько десятков сантиметров в секунду. Частота повторения лазерных импульсов составляла 10 Гц. При этом каждый лазерный импульс воздействовал на свежую смесь. Давление измерялось с помощью датчиков "МЕТРАН". Энергии лазерных импульсов измерялись с помощью прибора ORNIR-PE50BF-V2.

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 показан пример временных зависимостей концентраций озона после лазерного фотолиза смеси O_3-O_2-Ar излучением с длиной волны 266 нм для удельной энергии лазерного импульса $E = 70$ мДж/см², общего давления газа $P_{tot} = 712$ Торр, парциального давления озона $P_{O_3} = 0.85$ Торр. Температура газовой смеси составляла $T = 300$ К. Полное давление смеси и полный расход газов поддерживались постоянными. Парциальные давления аргона P_{Ar} и кислорода P_{O_2} варьировались так, чтобы выполнялось равенство: $P_{O_2} + P_{Ar} = P_{tot}$.

На рис. 2 значения концентраций озона при временах $t < 0$ соответствуют их начальным значениям $N_{O_3}^{in}$ до лазерного импульса. Под действием лазерного импульса более половины молекул озона диссоциирует до значений $N_{O_3}^0$. За время фотолиза озона образуются электронно-возбужденные атомы кислорода $O(^1D)$ с концентрацией N_D . Атомы $O(^1D)$ быстро дезактивируются в процессах (6)–(8) в основное состояние $O(^3P)$ за временной интервал около 10^{-8} сек. Электронно-возбужденный кислород $O_2(b^1\Sigma)$, образующийся в процессе (8), реагирует с молекулой озона с образованием атомарного

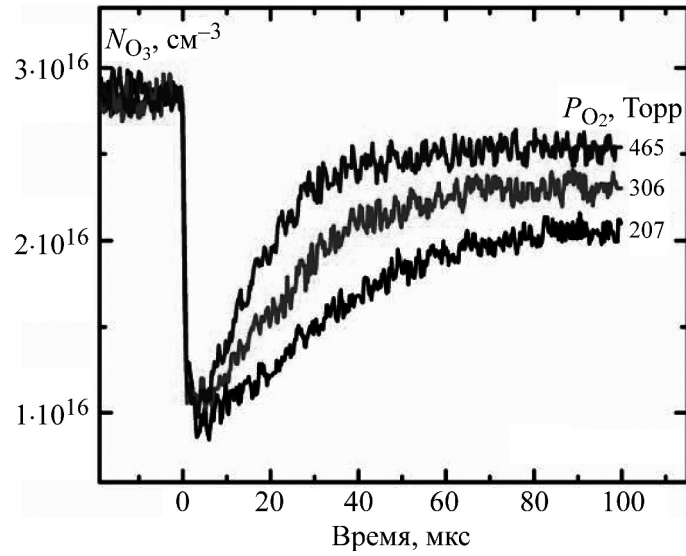


Рис. 2: Временные концентрационные профили O_3 после лазерного фотоллиза смеси O_3 - O_2 - Ar при $E = 70$ мДж/см², $P_{tot} = 712$ Торр, $T = 300$ К и разных давлениях O_2 .

кислорода в процессе (12). Как видно из рис. 2, в этой последовательности процессов происходит дополнительная диссоциация озона до значений $N_{O_3}^d$ за характерное время ≈ 5 мкс. Соответственно, происходит прирост концентрации атомов кислорода ΔN_O , определяемый из соотношения:

$$\Delta N_O \approx N_D \left[\frac{k_9 N_{CO_2}}{k_{12} N_{O_3}^0} + \frac{k_{10}}{k_{12}} + 1 \right]^{-1} \left[\frac{\sum_i k_{6i} M_i}{k_8 N_{O_2}} + \frac{k_7}{k_8} + 1 \right],$$

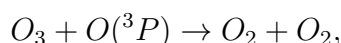
где k_i – константа скорости i -го процесса, N_{CO_2} и N_{O_2} – концентрации CO_2 и O_2 соответственно, M_i – концентрация i -го компонента. В зависимости от состава среды до 15% атомов кислорода дополнительно нарабатывается в последовательности процессов (8) и (12).

Как видно из рис. 2, а также рис. 3, представленного в [11], темп и степень возобновления озона сильно зависят от состава смеси. Из рисунков видно, что концентрации озона не достигают первоначальных значений и стремятся при $t \rightarrow \infty$ к некоторым значениям $N_{O_3}^\infty$. Чем выше давления кислорода и углекислого газа, тем выше степень восстановления озона, определяемая из выражения

$$\eta_{rec} = \frac{N_{O_3}^\infty - N_{O_3}^d}{N_{O_3}^{in} - N_{O_3}^d}.$$

Согласно кинетическим константам, представленными широко в различных базах данных, например, IUPAC [15], при избытке O_2 концентрация озона должна восстановиться практически до первоначального уровня. В некоторых экспериментах степень возобновления озона достигала только $\eta_{\text{rec}} \approx 60\%$ (нижняя кривая на рис. 2). Замена Ar на O_2 или CO_2 приводила к увеличению η_{rec} .

Представленные результаты свидетельствуют о том, что скорость удаления O или O_3 сравнима со скоростью процесса (1). Скорости известных процессов



намного меньше скорости протекания процесса (1) [15], и их вклад в убыль O и O_3 пренебрежительно мал в условиях нашего эксперимента. Неполное возобновление озона также не может быть объяснено падением плотности озона за счет нагрева газа в результате поглощения средой световой энергии. В предположении полной конвертации поглощенной световой энергии ($\approx 10\%$) в тепловую – максимальный подъем температуры не превысит $\Delta T = 15$ К. Падение плотности за счет увеличения температуры смеси не превышало 5%.

В целом ряде работ [3, 8–14] приведены данные, свидетельствующие о том, что колебательно-возбужденная молекула озона $O_3(v)$ эффективно вступает в реакции с АФК (процессы (2) и (4)). Уменьшение величины η_{rec} при замещении кислорода аргоном в смеси O_2 - O_3 -Ar (рис. 2) объясняется тем, что константа скорости релаксации $O_3(v)$ на Ar меньше чем на O_2 (табл. 1). С увеличением содержания аргона вклад процесса (4) в убыль $O_3(v)$ становится существенным. При избытке O_2 в смеси (верхняя кривая) скорость релаксации $O_3(v)$ в процессе (3) больше скорости процесса (4) и образующиеся колебательно-возбужденные молекулы озона в процессе (1) преимущественно стабилизируются.

В некоторых экспериментах степень возобновления озона составляла только 60%. Соответственно до 40% озона конвертировалось в молекулярный кислород. Процесс (2) задерживает время регенерации озона, но он не влияет на степень возобновления озона, так как его продуктом является атомарный кислород, который в последующем так или иначе может участвовать в образовании новой молекулы озона в процессе (1). Для количественного объяснения обнаруженного эффекта неполного возобновления озона кинетических констант недостаточно, а именно нет точных данных о коэффициенте ветвления γ_r .

Определим значение коэффициента γ_r из анализа полученных результатов по неполному возобновлению озона, подобных тем, которые представлены на рис. 2 и на рис. 3 из работы [11]. Скорости процессов (4) и (5) с $O_3(v=1)$ намного меньше, чем с $O_3(v \geq 2)$ [11], поэтому в своем анализе мы исключили из рассмотрения процессы с $v=1$. В [13] показано, что концентрация колебательно-возбужденного озона N_v с хорошей точностью находится из квазистационарного приближения:

$$N_v = \frac{N_O N_{O_2} \sum_i k_{li} M_i}{k_2 N_a + \sum_i k_{3i} M_i + k_O N_O},$$

где N_a – концентрация $O_2(a^1\Delta)$ и N_O – концентрация $O(^3P)$. С учетом этого, скоростные уравнения для $O(^3P)$ и O_3 будут иметь следующий вид:

$$\frac{dN_O}{dt} = - \frac{\left(\sum_i k_{3i} M_i + (2k_4 + k_5) N_O \right) N_O N_{O_2} \sum_i k_{li} M_i}{k_2 N_a + \sum_i k_{3i} M_i + k_O N_O},$$

$$\frac{dN_{O_3}}{dt} = - \frac{\left(\sum_i k_{3i} M_i + k_5 N_O \right) N_O N_{O_2} \sum_i k_{li} M_i}{k_2 N_a + \sum_i k_{3i} M_i + k_O N_O}.$$

Делением данных скоростных уравнений одно на другое можно получить дифференциальное уравнение для зависимости концентраций N_{O_3} от N_O , решение которого с учетом начальных условий имеет вид:

$$N_{O_3} = \frac{k_5}{2k_4 + k_5} (N_O^d - N_O) + \frac{2k_4 \sum_i k_{3i} M_i}{(2k_4 + k_5)^2} \ln \left[\frac{\sum_i k_{3i} M_i + (2k_4 + k_5) N_O^d}{\sum_i k_{3i} M_i + (2k_4 + k_5) N_O} \right] + N_{O_3}^d.$$

Конечная концентрация $N_{O_3}^\infty$ находится при $N_O = 0$:

$$N_{O_3}^\infty = \frac{k_5}{2k_4 + k_5} N_O^d + \frac{2k_4 \sum_i k_{3i} M_i}{(2k_4 + k_5)^2} \ln \left[\frac{\sum_i k_{3i} M_i + (2k_4 + k_5) N_O^d}{\sum_i k_{3i} M_i} \right] + N_{O_3}^d.$$

Подставляя данное соотношение в определение для степени возобновления озона η_{rec} и учитывая, что $k_O = k_4 + k_5$ и $N_O^d = N_{O_3}^{\text{in}} - \Delta N_O - N_{O_3}^0$, получим следующее выражение:

$$\eta_{\text{rec}} = \frac{1 - \gamma_r}{1 + \gamma_r} + \frac{2\gamma_r \sum_i k_{3i} M_i}{(1 + \gamma_r)^2 k_O N_O^d} \ln \left[1 + \frac{(1 + \gamma_r) k_O N_O^d}{\sum_i k_{3i} M_i} \right].$$

Из данного уравнения следует, что если скорость процесса (3) намного выше скоростей реакций (4) и (5), то степень возобновления озона близка к единице. Полученное соотношение было использовано для нахождения коэффициента ветвления γ_r с учетом измеренных в данной работе и в [11] значений η_{rec} , концентраций компонентов, а также известных из литературы [8–11, 14] значений констант скоростей процессов k_{3i} и k_O . Наблюдаемые в эксперименте степени возобновления озона η_{rec} объясняются, если коэффициент ветвления принять равным $\gamma_r = 0.81 \pm 0.13$. Данная величина намного больше определенной в [14] верхней границы для коэффициента ветвления химического канала продуктов реакции $O_3(v=1) + O(^3P)(\gamma_r \leq 0.3)$. Отметим, что в рекомбинационном процессе (1) образуется молекула озона с общим числом колебательных квантов $v > 1$, тогда как в работе [14] измерения проводились для $v = 1$. Согласно предположению, выдвинутому в [8, 11], коэффициент ветвления должен расти с v .

Заключение. В данной работе в лабораторных условиях обнаружен эффект неполного возобновления озона. В выбранных экспериментальных условиях степень возобновления озона меньше, чем это предсказывается на основе кинетической схемы без привлечения процессов с $O_3(v)$. Найдено, что степень возобновления озона зависит от состава среды. Добавление в смесь компонент, тушащих колебательно-возбужденный озон, увеличивает степень восстановления озона. Аг менее слабый релаксант для $O_3(v)$, чем O_2 и CO_2 , поэтому его добавление в смесь приводило к уменьшению степени возобновления O_3 . Эффект неполного восстановления озона обусловлен процессом $O_3(v) + O$ с коэффициентом ветвления для химического канала продуктов реакции равного $\gamma_r = 0.81 \pm 0.13$.

АФК являются ключевыми компонентами в атмосфере и в кислородосодержащей плазме, поэтому при моделировании концентрационных профилей $O_2(a^1\Delta)$ и O_3 в этих системах необходимо принимать во внимание процессы (2) и (4). Процесс (2) является основным каналом потерь $O_2(a^1\Delta)$ в электроразрядном кислородно-йодном лазере [13]. В (4) удаляются $O_3(v)$ и O , поэтому эта реакция существенно замедляет процесс возобновления O_3 в атмосфере на высотах вблизи 80–100 км [11].

Авторы признательны В. А. Богатыреву (ИОФАН) за предоставление кварцевых световодов. Работы, выполненные в СФ ФИАН, поддержаны РФФИ (грант № 14-05-97013), в СГАУ – Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания вузам в сфере организации и проведения научных исследований (№ 1358, № 3.161.2014/К).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] T. G. Slinger, *Science* **265**, 1817 (1994).
- [2] А. С. Кирилов, *Квантовая электроника* **42**, 653 (2012).
- [3] W. T. Rawlins, *J. Geophys. Res.* **90(A12)**, 12283 (1985).
- [4] M. C. Heaven, *Laser & Phot. Rev.* **4**, 671 (2010).
- [5] O. V. Braginsky, A. S. Kovalev, D. V. Lopaev, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 172008 (2008).
- [6] A. A. Ionin, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, R25 (2007).
- [7] V. E. Kozlov, A. M. Starik, and N. S. Titova, *Comb. expl. and shock waves* **44**, 371 (2008).
- [8] W. T. Rawlins, G. E. Caledonia, and R. A. Armstrong, *J. Chem. Phys.* **87**, 5209 (1987).
- [9] J. I. Steinfeld, S. M. Adler-Golden, and J. W. Gallagher, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 911 (1987).
- [10] C. W. Von Rosenberg and D.W. Trainor, *J. Chem. Phys.* **63**, 5348 (1975).
- [11] V. N. Azyazov and M. C. Heaven, *Int. J. Chem. Kinet.* **47**, 93 (2015).
- [12] V. N. Azyazov, P. A. Mikheyev, D. Postell, and M. C. Heaven, *Chem. Phys. Lett.* **482**, 56 (2009).
- [13] В. Н. Азязов, П. А. Михеев, А. А. Першин и др., *Квантовая электроника* **44**, 1083 (2014).
- [14] G. A. West, Jr. R. E. Weston, and G. W. Flynn, *Chem. Phys. Lett.* **56**, 429 (1978).
- [15] <http://iupac.pole-ether.fr/>.

Поступила в редакцию 11 марта 2015 г.