

РЕЛАКСАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННОГО ОЗОНА НА СО

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

Представлены временные профили концентрации озона после импульсного УФ лазерного фотолиза в смеси O_2 - O_3 -Ar-CO, полученные с помощью времяразрешенной абсорбционной спектроскопии. Результаты экспериментов продемонстрировали доминирование стабилизационного канала над реакционным для процесса взаимодействия молекулы колебательно-возбужденного озона $O_3(v)$ с монооксидом углерода CO. Полученная в результате обработки экспериментальных данных методом кинетического моделирования константа скорости процесса $O_3(v) + CO \rightarrow O_3 + CO$ составила $(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-13}$ см³/с.

Ключевые слова: колебательно-возбужденный озон, синглетный кислород, атомарный кислород, лазерный фотолиз, монооксид углерода, рекомбинация, релаксация.

Введение. Существует ряд экспериментальных данных, свидетельствующих о высокой реакционной активности колебательно-возбужденного озона $O_3(v)$ [1–4], который в присутствии атомов O и избытка молекул O_2 (топливно-воздушные смеси, верхние слои атмосферы, кислородсодержащая плазма и т.д.) эффективно нарабатывается в рекомбинационном процессе



где M – третье тело [5, 6]. Образующийся $O_3(v)$ либо стабилизируется в энергообменных процессах, либо вступает в химическую реакцию. Соотношение между стабилизационным и релаксационным каналами продуктов зависит от сорта партнера по столкнове-

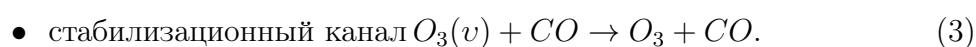
¹ Самарский филиал ФИАН, 443011 Россия, Самара, ул. Ново-Садовая, 221; e-mail: torbinalex@gmail.com.

² Самарский университет, 443086 Россия, Самара, Московское шоссе, 34.

³ Международный университет Флориды, Майами, США.

нию. Твердо установлено, что при столкновениях с электронно-возбужденной молекулой синглетного дельта-кислорода и атомарным кислородом превалирует реакционный канал [3, 4]. В столкновениях с инертными частицами в зависимости от температуры газа доминирует либо стабилизационный канал, либо диссоциационный (процесс, обратный (1)).

Реакция колебательно-возбужденного озона с монооксидом углерода при умеренных температурах может протекать по двум возможным каналам:



Кинетические данные по реакциям (2) и (3) в литературе отсутствуют [6]. В [7] приводится значение константы скорости химической реакции термализованной молекулы озона с монооксидом углерода $O_3 + CO \rightarrow CO_2 + O_2$, равной $1 \cdot 10^{-21}$ см³/с. Значения констант скоростей релаксации $O_3(v)$ на большом числе молекул находятся в диапазоне $10^{-12} - 10^{-14}$ см³/с [6].

В данной работе приводятся временные зависимости концентрации озона в после-фотолизной зоне в зависимости от содержания в исходной смеси O_2 - O_3 -Ar-CO монооксида углерода, полученные с использованием импульсной лазерной техники и метода времязрешенной эмиссионной спектроскопии. Анализ полученных данных проводится на основе кинетического моделирования.

Эксперимент. Исследование кинетики озона в присутствии молекул CO проводилось методом абсорбционной спектроскопии. Фотолиз озона осуществлялся УФ лазерными импульсами на длине волны 266 нм (излучение 4 гармоники от твердотельного лазера Solar Laser Systems, модель LQ829, длительность импульса 10 нс) в фотолизной ячейке. С детальным описанием экспериментальной установки, использованной в данной работе, и её калибровки можно ознакомиться в ранее опубликованных работах [3, 4].

На рис. 1 представлена принципиальная схема системы измерения концентрации озона в зоне фотолиза. Лазерный пучок диаметром 8 мм распространялся перпендикулярно потоку газовой смеси O_2 - O_3 -CO-Ar. 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 (светодиод UVTOP255) доставлялось в зону фотолиза световолокном (диаметр 0.6 мм). Концы световолокон располагались в непосредственной близости от фотолизной зоны точно друг напро-

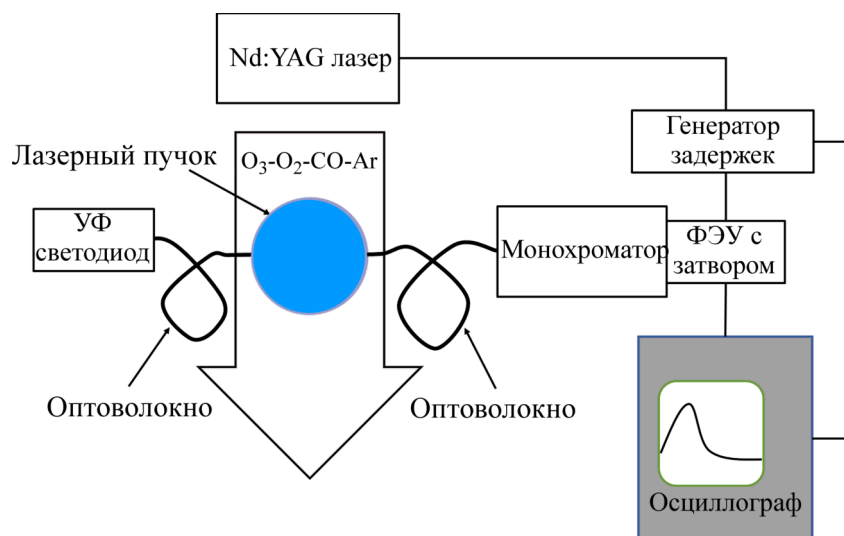


Рис. 1: Принципиальная схема системы измерения концентрации озона в фотолитической зоне на основе времязрешенной абсорбционной спектроскопии.

тив друга. Часть прошедшего сквозь фотолитическую зону зондирующего излучения направлялась на вход монохроматора (МДР 6), выделявшего свет в районе 258 нм, и регистрировалась фотоэлектронным умножителем с затвором (Hamamatsu H11526-01-NN). Рассеянное излучение от лазерного импульса с длиной волны 266 нм вносило существенные искажения в регистрируемые временные профили концентрации озона. В момент прохождения лазерного импульса электронный затвор блокировал работу ФЭУ в течение 200 нс, что существенно меньше временного разрешения регистрирующей системы (3 мкс). Синхронизация лазерного импульса, затвора ФЭУ и цифрового осциллографа (Agilent Technologies DSO1022A 200MHz) осуществлялась генератором задержек Stanford Research Systems DG645.

Результаты и анализ. На рис. 2 показаны типичные временные зависимости концентрации озона после лазерного фотолиза смеси $O_3-O_2-Ar-CO$ на длине волны 266 нм для удельной энергии лазерного импульса $E = 70$ мДж/см², общем давлении газа $P_{tot} = 720$ Торр, давлении кислорода $P_{O_2} = 180$ Торр, температуре газовой смеси $T = 300$ К и начальном давлении озона $P_{O_3} = 0.85$ Торр.

На рис. 2 значения концентраций озона при временах $t < 0$ соответствуют его начальным значениям $N_{O_3}^0$ до лазерного импульса. Очевидно, что концентрация озона восстанавливается не до первоначального уровня, а до некоторого значения $N_{O_3}^{inf}$. Ранее было показано [3, 4], что данное явление обусловлено протеканием реакции $O_3(v) +$

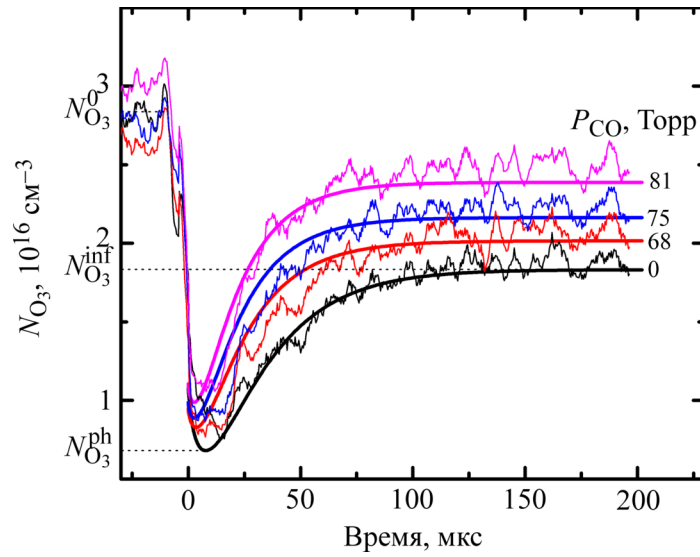


Рис. 2: Временные профили концентрации O_3 при $E = 70$ мДж/см², $P_{tot} = 720$ Торр, $P_{O_2} = 180$ Торр, $T = 300$ К и разных давлениях CO. Гладкие кривые – временные профили, рассчитанные в ходе кинетического моделирования.

$O \rightarrow O_2 + O_2$, приводящей к конвертации нечетных форм кислорода к четным. Этот феномен получил название – эффект неполного восстановления озона [3]. Из рис. 2 очевидно, что добавление в газовую смесь монооксида углерода приводит к увеличению скорости восстановления озона. Из данного наблюдения следует, что скорость протекания реакционного канала реакции колебательно-возбужденного озона с монооксидом углерода в процессе (2) существенно ниже скорости стабилизационного процесса (3). Реакционный канал должен приводить к замедлению скорости восстановления озона с ростом концентрации CO в результате удаления молекул O_3 в ходе реакции. В экспериментах наблюдался противоположный тренд, свидетельствующий о доминировании стабилизационного характера протекания реакции $O_3(v)$ с CO.

На рис. 3 представлена зависимость степени восстановления озона η_{rec} от парциального давления CO в смеси, которая определяется выражением

$$\eta_{rec} = \frac{N_{O_3}^{inf} - N_{O_3}^{ph}}{N_{O_3}^0 - N_{O_3}^{ph}},$$

где $N_{O_3}^{ph}$ – концентрация озона непосредственно после момента фотолиза. Экспериментальные результаты ясно свидетельствуют о том, что увеличение концентрации CO ведет к росту степени восстановления озона.

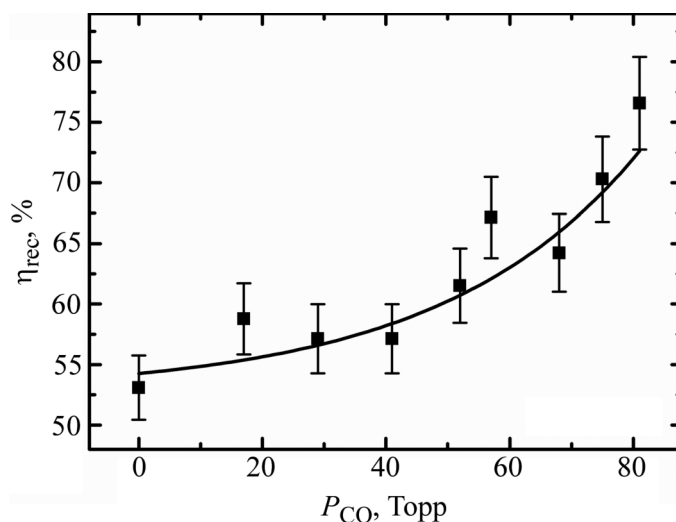


Рис. 3: Экспериментальная (символы) и теоретическая (кривая) зависимости степени восстановления озона $\eta_{вос}$ от парциального давления СО в смеси.

В работе было проведено кинетическое моделирование процессов, протекающих в фотолизной ячейке во время экспериментов. В качестве начальных условий для составления системы дифференциальных уравнений были условия, аналогичные принятым в работе [3] с учетом стабилизационного процесса (3). Система дифференциальных уравнений решалась численно посредством программного пакета MATLAB. На рис. 2 и 3 результаты моделирования представлены сплошными гладкими кривыми. Наилучшее согласие с экспериментально полученными данными было достигнуто при значении константы скорости процесса (3), равной $(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-13}$ см³/с.

Заключение. Увеличение содержания в исходной смеси O₂-O₃-Ar-CO монооксида углерода приводит к росту степени восстановления озона. Анализ экспериментально полученных временных концентрационных профилей, проведенный на основе численного моделирования, показал, что стабилизационный канал процесса O₃(ν) + CO доминирует над реакционным. Полученное значение константы скорости релаксации в процессе (3) составило $k_3 = (1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-13}$ см³/с. Используемый в данной работе метод не позволяет сделать точный вывод о вкладе реакционного канала в общую кинетику изменения концентрации O₃, за исключением оценки верхней границы константы скорости реакции (2), не превышающей 10^{-14} см³/с.

Работы в Самарском университете выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания вузам в сфере организации и проведения научных исследований (№ 3.5708.2017/6.7).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] W. T. Rawlins, J. Geophys. Res. **90**(A12), 12283 (1985).
- [2] W. T. Rawlins, G. E. Caledonia, and R. A. Armstrong, J. Chem. Phys. **87**, 5209 (1987).
- [3] А. А. Першин, А. П. Торбин, М. Хэвен, В. Н. Азязов, Краткие сообщения по физике ФИАН **42**(12), 74 (2015).
- [4] V. N. Azyazov and M. C. Heaven, Int. J. Chem. Kinet. **47**, 93 (2015).
- [5] C. W. Rosenberg and D. W. Trainor, J. Chem. Phys. **61**, 2442 (1974).
- [6] J. I. Steinfeld, S. M. Adler-Golden, and J. W. Gallagher, J. Phys. Chem. Ref. Data **16**, 911 (1987).
- [7] D. H. Stedman and H. Niki, Environmental Letters **4**(4), 303 (1973).

По материалам XV Всероссийского молодежного Самарского конкурса-конференции научных работ по оптике и лазерной физике.

Поступила в редакцию 29 января 2018 г.