

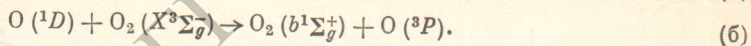
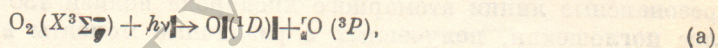
УДК 539.194 : 546.21

МЕХАНИЗМ ТУШЕНИЯ $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ АТОМАРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Дворников И. В., Кулагина Л. В.

Методом абсорбционной кинетической спектроскопии в вакуумной УФ области исследована дезактивация метастабильного уровня $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ продуктами импульсного фотолиза O_2 . Установлено, что тушителем является атомарный кислород, а конечный продукт тушения — метастабильное состояние $O_2(a^1\Delta_g)$. Предложен двухступенчатый механизм дезактивации, включающий образование промежуточного соединения O_3^* и последующую реакцию его с атомарным кислородом. Оценены некоторые кинетические параметры процесса дезактивации — константа скорости взаимодействия O_3^* с атомарным кислородом ($1.7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$) и верхняя температурная граница существования комплекса O_3^* (400 К).

Синглетное состояние $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ является одной из основных аэрономических метастабильных компонент, принимающей самое активное участие в различных физико-химических процессах в верхней атмосфере. Радиационный переход с этого состояния $O_2(b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ вносит существенный вклад в излучение полярных сияний и свечение неба. В результате лабораторных исследований, выполненных Янгом и Блеком [1], Ноксоном [2], Вельге и другими [3, 4], установлено, что в условиях ВУФ фотолиза кислорода уровень $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ заселяется за счет быстрой дезактивации молекулами кислорода возбужденного атома $O(^1D)$, образующегося при диссоциации O_2 :



Столкновительная дезактивация $O_2(b^1\Sigma)$ исследовалась различными методами на протяжении целого ряда лет [4-9]. Однако до сих пор в этом вопросе еще много неясного. Данные лабораторных и атмосферных измерений отличаются иногда в десятки раз. В первую очередь это относится к дезактивации $O_2(b^1\Sigma)$, нарабатываемого при импульсном фотолизе O_2 , когда в процессах тушения принимают участие не только продукты диссоциации кислорода, но и, возможно, частицы, образующиеся во вторичных реакциях.

Настоящее исследование продуктов ВУФ фотолиза кислорода методом абсорбционной спектроскопии предпринято с целью выявления механизма обнаруженной нами [10] быстрой дезактивации состояния $O_2(b^1\Sigma)$ продуктами импульсного фотолиза O_2 . Скорость этого тушения, наиболее отчетливо проявляющегося в течение первых 1 000 мкс, быстро убывает со временем. Дезактивация предположительно приписана тушащему воздействию атомарного кислорода, осуществляющемуся через промежуточные соединения — слабосвязанную молекулу $[O_2-O]^*$ (O_3^*). Кроме того, намечалось выяснить роль, которую играет в процессах дезактивации частица, обнаруженная в продуктах фотолиза по поглощению вблизи 161.1 нм [11].

Спектры поглощения продуктов фотолиза O_2 в различные моменты времени после фотолизирующей вспышки были получены на экспериментальной установке, аналогичной использованной ранее [11]. Единственное отличие состояло в замене спектрографа ВМС-1 на спектрограф ДФС-29, что позволило расширить спектральную область исследования до 120 нм и получать спектры со значительно лучшим разрешением. Спектры фотографировались с задержками от 0 до 1 100 мкс относительно начала фотолизирующей вспышки. Временное разрешение было на уровне 10 мкс. Фотолизу подвергались смеси O_2 : He с со-

отношением компонент от 1 : 4 до 1 : 120 при общем давлении от 0.005 до 0.24 атм.

В спектре, приведенном на рис. 1, в области 165—130 нм представлены переходы из состояний $b^1\Sigma_g^+$, $v=0$ и $a^1\Delta_g$, $v=0$ молекулы O_2 (полоса 161.1 нм,

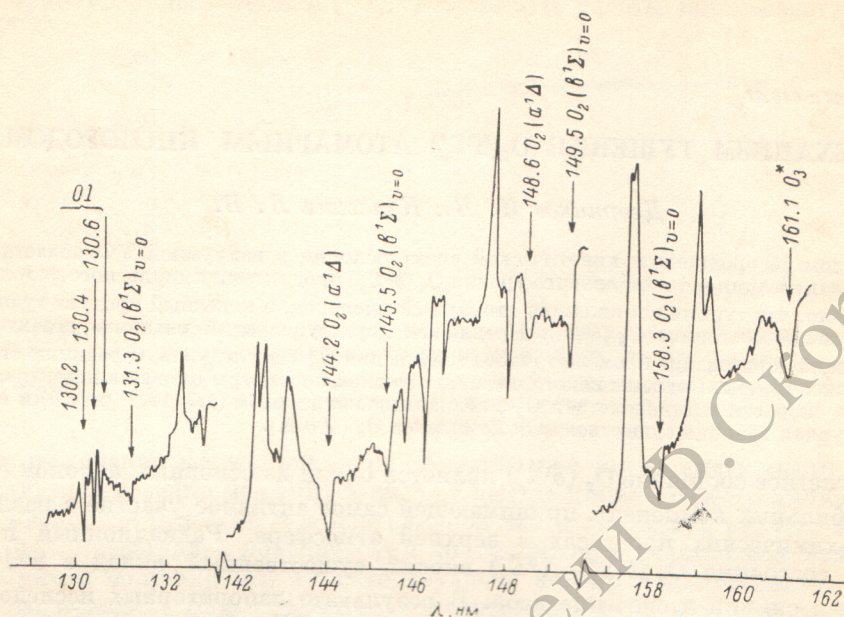


Рис. 1. Спектр поглощения продуктов ВУФ фотолиза O_2 в области 165—130 нм.

предположительно приписанная ранее [11] слабосвязанной молекуле $[O_3^*]$ и резонансные линии атомарного кислорода вблизи 130 нм. Интенсивности полос поглощения, полученных в различные моменты времени, измерялись на

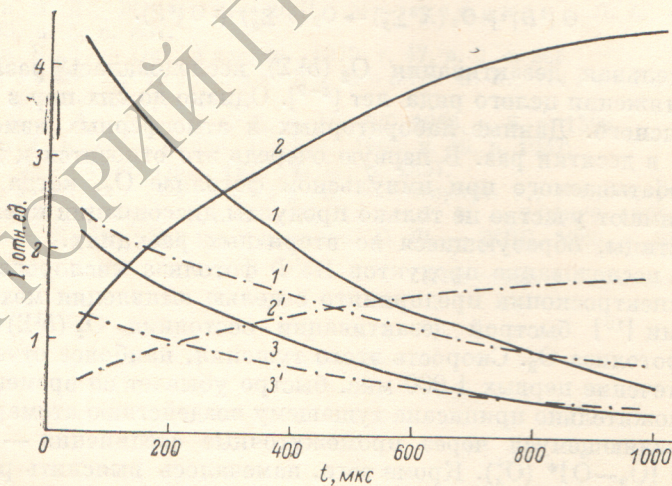


Рис. 2. Зависимость интенсивности полос поглощения от времени.

Смесь O_2 : $He=1 : 60$. 1, 2, 3 — интенсивности полос поглощения соответственно O_2 ($b^1\Sigma$) ($\lambda=149.5$ нм), O_2 ($a^1\Delta$) ($\lambda=148.6$ нм) и O_3^* ($\lambda=161.1$ нм) для давления 0.12 ата. 1', 2', 3' — интенсивности тех же полос для давления 0.05 ата.

микрофотометре ИФО-450. Результаты измерений интенсивности полос O_2 ($b^1\Sigma$) ($\lambda=149.5$ нм), O_2 ($a^1\Delta$) ($\lambda=148.6$ нм) и полосы 161.1 нм для различных смесей представлены на рис. 2, 3 и 4.

Детальное исследование временного хода изменения интенсивности поглощения в смесях различного состава показало следующее:

Уменьшение интенсивности полос $O_2(b^1\Sigma)$ и полосы 161.1 нм сопровождается увеличением интенсивности полос $O_2(a^1\Delta)$.

Поглощение атомарного кислорода убывает одновременно и приблизительно с той же скоростью, с какой уменьшаются интенсивности полос метастабильи $O_2(b^1\Sigma)$.

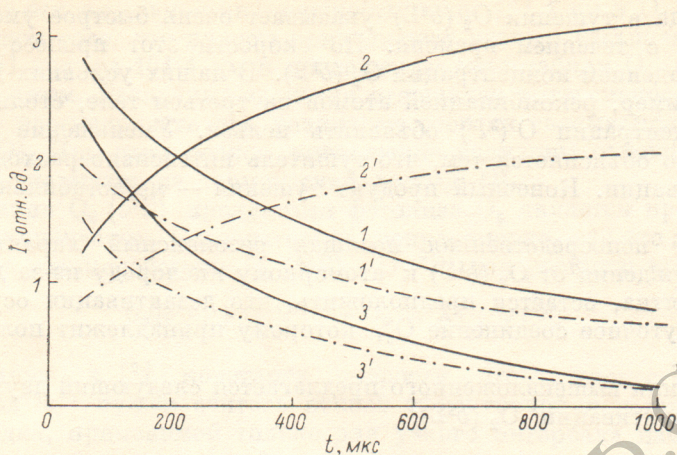


Рис. 3. Зависимость интенсивности полос поглощения от времени.

Смесь $O_2 : Ne = 1 : 20$. 1, 2, 3 — интенсивности полос поглощения $O_2(b^1\Sigma)$ ($\lambda = 149.5$ нм), $O_2(a^1\Delta)$ ($\lambda = 148.6$ нм) и O_2^* ($\lambda = 161.1$ нм) для давления 0.03 ата. 1', 2', 3' — интенсивности тех же полос для давления 0.02 ата.

Относительные интенсивности полос $O_2(b^1\Sigma)$ и полосы 161.1 нм зависят от состава смеси и от времени, прошедшего с момента фотолиза. Необходимо отметить, что с течением времени релаксационные процессы приводят к повышению температуры среды. Разогрев газа в разбавленных смесях (1 : 60, 1 : 120)

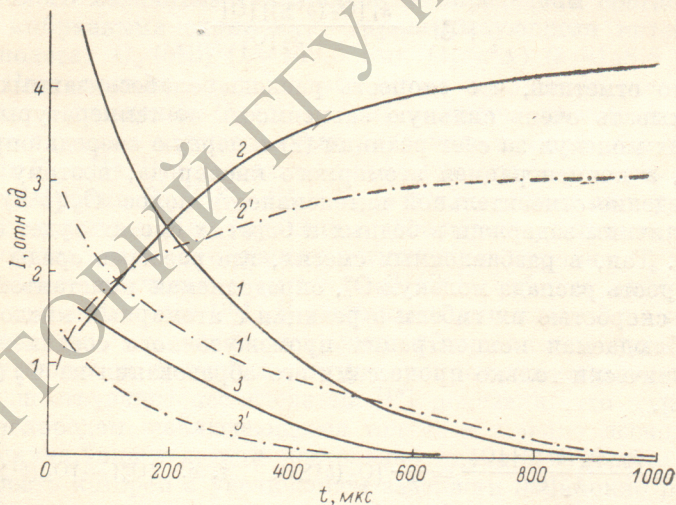


Рис. 4. Зависимость интенсивности полос поглощения от времени.

1, 2, 3 — интенсивности полос поглощения соответственно $O_2(b^1\Sigma)$ ($\lambda = 149.5$ нм), $O_2(a^1\Delta)$ ($\lambda = 148.6$ нм) и O_2^* ($\lambda = 161.1$ нм) для смеси $O_2 : Ne = 1 : 120$, давление 0.24 ата, 1', 2', 3' — интенсивности тех же полос для смеси $O_2 : Ne = 1 : 4$, давление — 0.005 ата.

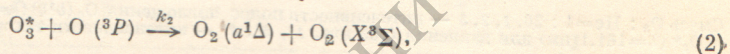
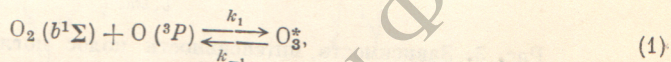
происходит относительно медленно, в то время как богатые кислородом смеси (1 : 4, 1 : 10) разогреваются до 400—500 К в процессе фотолиза, т. е. в течение первых 30 мкс. Отношение интенсивности полосы 161.1 нм и полос $O_2(b^1\Sigma)$ обнаруживает сложную температурную зависимость. Так, в сильно разбавленных смесях, характеризующихся относительно небольшим разогревом газа, наблюдается линейная зависимость интенсивности полосы 161.1 нм от интенсивности полос $O_2(b^1\Sigma)$ (рис. 2, кривые 1, 3). При этом коэффициент пропорциональности с увеличением температуры заметно растет. В богатых же сме-

сях, начиная с некоторого момента времени, наблюдается резкое падение интенсивности полосы 161.1 нм. Здесь отчетливо прослеживается квадратичная зависимость между интенсивностями (рис. 3, кривые 1, 3).

Анализ полученных результатов приводит к выводу, что тушителем является атомарный кислород. На непосредственное и активное участие атомарного кислорода в тушении $O_2(b^1\Sigma)$ указывает очень быстрое уменьшение его концентрации с течением времени. По скорости этот процесс практически совпадает с падением концентрации $O_2(b^1\Sigma)$. В наших условиях другими причинами, например, рекомбинацией атомов на третьем теле, столь быстрое изменение концентрации $O(^3P)$ объяснить нельзя. Уменьшение же скорости тушения легко объясняется тем, что тушитель интенсивно расходуется в процессе дезактивации. Конечный продукт тушения — метастабильный кислород $O_2(a^1\Delta)$.

Поскольку непосредственная носящая резонансный характер передача энергии возбуждения от $O_2(b^1\Sigma)$ к атомарному кислороду из-за дефекта энергии маловероятна, остается предположить, что дезактивация осуществляется через промежуточное соединение O_3^* , которому принадлежит полоса поглощения 161.1 нм.

На основании вышеизложенного предлагается следующий двухступенчатый механизм дезактивации $O_2(b^1\Sigma)$:



где k_1 — константа скорости образования O_3^* , k_{-1} — константа скорости обратного процесса (процесса распада O_3^*), k_2 — константа скорости реакции O_3^* с атомарным кислородом. Тогда наблюдаемая концентрация O_3^* определяется соотношением

$$[O_3^*] = \frac{k_1 [O_2(b^1\Sigma)] [O]}{k_{-1} + k_2 [O]}.$$

Необходимо отметить, что скорость распада слабосвязанных молекул O_3^* должна испытывать очень сильную зависимость от температуры, в то время как убыль этих молекул за счет реакции (2) в первую очередь определяется не температурой, а концентрацией атомарного кислорода, поэтому следует ожидать, что поведение относительной интенсивности полос $O_2(b^1\Sigma)$ и O_3^* в зависимости от величины задержки в бедных и богатых смесях будет иметь различный характер. Так, в разбавленных смесях, где разогрев среды относительно невелик и скорость распада молекул O_3^* , определяемая константой k_{-1} , мала по сравнению со скоростью их гибели в реакции с атомарным кислородом ($k_{-1} \ll k_2 [O]$), наблюдаемая концентрация промежуточного соединения O_3^* определяется практически только процессами его образования из $O_2(b^1\Sigma)$ и $O(^3P)$ и реакцией (2).

Тогда

$$[O_3^*] = \frac{k_1 [O_2(b^1\Sigma)] [O]}{k_2 [O]} = \frac{k_1}{k_2} [O_2(b^1\Sigma)], \quad \text{т. е. } [O_3^*] \sim [O_2(b^1\Sigma)].$$

В богатых же смесях, особенно в моменты времени, когда концентрация атомарного кислорода уже относительно невелика, $k_{-1} \gg k_2 [O]$, и равновесная концентрация O_3^* определяется скоростью образования и термическим распадом

$$[O_3^*] = \frac{k_1 [O_2(b^1\Sigma)] [O]}{k_{-1}}, \quad \text{т. е. } [O_3^*] \sim [O_2(b^1\Sigma)] [O].$$

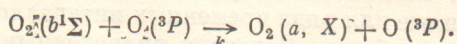
Но если учесть, что как в процессе наработки метастабилей при фотолизе O_2 (реакции а и б), так и при их дезактивации атомарным кислородом в любой момент времени $[O] \sim [O_2(b^1\Sigma)]$, то получим $[O_3^*] \sim [O_2(b^1\Sigma)]^2$.

Интенсивности полос 161.1 нм и $O_2(b^1\Sigma)_{t=0}$ обнаруживают именно такое поведение, какое следует из предложенного механизма дезактивации: пропорциональность интенсивностей в разбавленных смесях и квадратичная зависи-

мость между интенсивностями в богатых смесях. Этот факт подтверждает справедливость предположения того, что полоса 161.1 нм принадлежит промежуточному соединению O_3^* , что дезактивация происходит двухступенчатым путем, и что именно атомарный кислород, а не какая-либо другая частица, например O_3^* , является тушителем.

Изменение относительной интенсивности полос 161.1 нм и $O_2(b^1\Sigma)$ является доказательством того, что полосы принадлежат разным частицам, поэтому отнесение в [12] полосы 161.1 нм к поглощению метастабиль $O_2(b^1\Sigma)$ представляется ошибочным. Различные значения отношения интенсивностей указанных полос нужно рассматривать как различные степени связывания метастабилей в комплекс O_3^* . При этом резкое уменьшение величины отношения с ростом температуры указывает на термический распад O_3^* .

Дезактивация $O_2(b^1\Sigma)$ продуктами фотоллиза O_3 является процессом сложным и многоступенчатым. Следовательно, неправомерно, как это делается в [9], рассматривать взаимодействие $O_2(b^1\Sigma)$ с $O(^3P)$ как реакцию второго порядка



Определенную в [9] константу скорости этого процесса $k = (8 \pm 2) \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ мол}^{-1} \text{ с}^{-1}$ нужно считать некоей эффективной константой скорости второго порядка, применимой только для узкого интервала изменений внешних условий, в которых проходил эксперимент.

На основании полученных экспериментальных данных оказалось возможным оценить некоторые кинетические параметры процесса дезактивации $O_2(b^1\Sigma)$ атомарным кислородом: степень связывания метастабилей в комплекс O_3^* , константу скорости взаимодействия O_3^* с атомарным кислородом и верхнюю температурную границу существования O_3^* . Для этого потребовалось, используя данные о сечении поглощения $O_2(a^1\Delta)$, перейти от относительных интенсивностей полос поглощения к концентрациям реагентов. Сначала на основании предлагаемого механизма тушения были определены соотношения между произвольно выбранными единицами, характеризующими интенсивность поглощения в полосах $O_2(b^1\Sigma)$ ($\lambda = 149.5 \text{ нм}$), $O_2(a^1\Delta)$ ($\lambda = 148.6 \text{ нм}$) и O_3^* ($\lambda = 161.1 \text{ нм}$). Соотношения определялись путем анализа «перетекания» интенсивности полос поглощения $O_2(b^1\Sigma)$ и O_3^* в интенсивность полосы $O_2(a^1\Delta)$ в смесях с различными парциальными давлениями кислорода и различными соотношениями $O_2 : \text{He}$. Это позволило для каждого момента времени вычислить значения концентраций $O_2(b^1\Sigma)$, O_3^* и $O_2(a^1\Delta)$, выраженные в одних и тех же относительных единицах. Для перехода к абсолютным единицам концентраций были использованы данные о сечении поглощения с уровня $O_2(a^1\Delta)$ (в расчетах использовалось значение сечения $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ для диффузной полосы $\lambda = 148.6 \text{ нм}$), приведенные в [13]. В результате для каждой из исследованных смесей было получено изменение во времени абсолютных концентраций исходных, промежуточных и конечных продуктов процесса дезактивации.

Наши предшествующие исследования [10] показали, что тушение $O_2(b^1\Sigma)$ атомарным кислородом, наблюдающееся только в течение нескольких первых сотен микросекунд, впоследствии постепенно сменяется другим видом дезактивации, скорость которой с увеличением задержки неуклонно растет. Эта дезактивация была приписана тушащему воздействию озона, образующемуся с течением времени в продуктах фотоллиза кислорода, поэтому для оценки константы скорости взаимодействия O_3^* и O были выбраны только те смеси, где тушение атомарным кислородом проявляется вполне отчетливо и вместе с тем по условиям эксперимента образование заметных концентраций озона затруднено. Необходимые для расчетов значения концентраций $O_2(b^1\Sigma)$, $O_2(a^1\Delta)$ и O_3^* , как указывалось выше, были получены непосредственно из результатов спектроскопических исследований. Концентрация же атомарного кислорода рассчитывалась исходя из предлагаемого механизма дезактивации, поскольку достаточно надежными спектроскопическими данными для ее определения мы не располагали. Тушение буферным газом учитывалось на основании константы скорости $k_{\text{He}} = 1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, приведенной в [4]. При этом предполагалось, что продукт дезактивации $O_2(b^1\Sigma)$ гелием — состояние $O_2(a^1\Delta)$. Дезактивация

на стенке в расчетах не учитывалась, так как в подавляющем большинстве случаев общее давление превышало 20 Тор.

Вычисления показали, что около 15% концентрации $O_2(a^1\Delta)$ образуется не в результате дезактивации $O_2(b^1\Sigma)$, а непосредственно при фотолизе O_2 . Иными словами, вероятности образования $O_2(b^1\Sigma)$ и $O_2(a^1\Delta)$ при дезактивации $O(^1D)$ кислородом (реакция б) составляют соответственно 0.85 и 0.15. Приведенный в обзоре Шофильда [14] довольно широкий интервал (0.5÷1.0) рекомендуемых значений для вероятности образования $O_2(b^1\Sigma)$ в реакции (б) указывает не только на существенное расхождение результатов различных авторов, но и на то, что некоторые из них вообще не нашли подтверждения образования $O_2(a^1\Delta)$ в этой реакции. Полученное нами значение вероятности образования $O_2(b^1\Sigma)$ — 0.85 ± 0.05 совпадает с оценкой Снеллинга и Готье [15] и незначительно отличается от результата недавнего исследования Сленджера и Ли — 0.77 ± 0.2 [16].

Результаты оценок константы скорости взаимодействия O_3^* с атомарным кислородом k_2 , полученные для ряда временных интервалов в смесях различного состава, представлены в таблице. Согласно приведенным данным, среднее значение k_2 составляет $(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

Константа скорости k_2 ($10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$)

Смесь	Давление, ата	Интервал времени, мкс						
		50—100	100—150	150—200	200—250	250—300	300—350	350—400
1 : 20	0.02	2.04	1.85	2.3	1.98	2.14	1.98	2.01
	0.03	1.54	1.48	1.44	1.41	1.47	1.54	1.44
1 : 40	0.04	2.05	1.62	1.82	1.84	1.87	1.91	2.03
	0.06	1.55	1.5	1.73	1.68	1.52	1.49	1.49
1 : 60	0.05	1.77	1.8	1.67	1.66	1.74	1.55	1.74
	0.12	1.57	1.57	1.55	1.57	1.36	1.45	1.65

Верхняя температурная граница существования комплекса O_3^* определялась посредством расчета разогрева среды к моменту, когда начинает проявляться квадратичная зависимость между концентрациями свободных и связанных в комплекс метастабилей $O_2(b^1\Sigma)$, что свидетельствует о начале интенсивного термического распада O_3^* . В расчетах учитывался энергетический вклад как во время фотолиза, так и в результате реакций (1) и (2). Эта грубая оценка показала, что термический распад комплекса начинается при 400 К.

Относительно небольшие отклонения от среднего ($\sim 20\%$) значений константы k_2 , наблюдающиеся при довольно значительном (в несколько раз) изменении начальных концентраций O_2 и еще более широком диапазоне изменения концентраций O_3^* , указывают на то, что численные результаты подтверждают правильность двухступенчатой модели процесса дезактивации $O_2(b^1\Sigma)$, предложенной первоначально [10] на основании лишь качественного рассмотрения этого явления.

Литература

- [1] Young R., Black G. — J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 2311.
- [2] Noxon J. F. — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1852.
- [3] Stuhl F., Welge K. H. — Can. J. Chem., 1969, v. 47, p. 1870.
- [4] Filseth S. V., Zia A., Welge K. H. — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 5502.
- [5] Izod T. P. J., Wayne R. P. — Proc. Roy. Soc., 1968, v. A308, p. 81.
- [6] Bryen R. J. O. Jr, Myers G. H. — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3832.
- [7] Kear K., Abrahamson E. W. — J. Photochem., 1975, v. 3, p. 409.
- [8] Lawton S. A., Novick S. E., Broida H. P., Phelps A. V. — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1381.
- [9] Slinger T., Black G. — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 3434.
- [10] Дворников И. В., Мелехин В. Г. — Опт. и спектр., 1981, т. 51, в. 4, с. 616.

- [11] Дворников И. В., Колпаков Ю. Н., Мелехин В. Г. — Опт. и спектр., 1977, т. 43, в. 6, с. 1009.
[12] Katayama D. H., Ogawa S., Ogawa M., Tanaka Y. — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 2132.
[13] Ogawa S., Ogawa M. — Can. J. Phys., 1975, v. 53, p. 1845.
[14] Schofield K. — J. Photochem., 1978, v. 9, p. 55.
[15] Snelling D. R., Gauthier M. — Chem. Phys. Lett., 1971, v. 9, p. 254.
[16] Lee L. C., Slinger T. G. — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 4053.

Поступило в Редакцию 15 марта 1983 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.Скорини