

А. Барб\*, М.Р. Де Бэкер-Барильи\*, П. Вон-дер-Хайден\*, К. Томас\*,  
Ю.Н. Пономарев, В.В. Зуев

## Исследование влияния молекулярного водорода на концентрацию озона в их бинарной смеси

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск, Россия*

*\* Реймский университет, Франция*

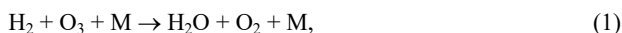
Поступила в редакцию 30.11.2000 г.

На прецизионном Фурье-спектрометре ИК-диапазона выполнены эксперименты по диагностике молекул  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , образующихся в газофазной реакции молекулярного водорода и  $^{18}\text{O}_3$ . Установлено, что в бинарной смеси  $\text{H}_2 + ^{18}\text{O}_3$ , при начальном давлении каждого из газов, равном 1 торр, происходит образование молекул  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  со скоростью  $\sim 0,06$  мторр/ч.

### Введение

Влияние молекулярного водорода, выделяемого литосферой, на тропосферный и стратосферный озон рассматривалось в [1, 2].

В [1] обсуждается гипотеза, согласно которой молекулярный водород может приводить к уменьшению концентрации озона вследствие осуществления газофазной реакции



где М – нейтральная молекула, например  $\text{N}_2$ .

В результате внутри озонового слоя образуется избыточная концентрация водяного пара, что способствует образованию облаков в стратосфере, в частности полярных стратосферных облаков.

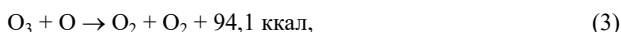
В модельных расчетах, выполненных в [2], показано, что вынос молекулярного водорода в верхнюю атмосферу приводит к его самовоспламенению на высотах  $\sim 120$  км и последующему, практически полному, выгоранию в диапазоне высот 165 – 200 км. При сгорании водорода также образуются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , которые конденсируются в слое на высоте около 85 км в льдинки, формирующие серебристые облака, и атомарный кислород, реагирующий с атмосферным  $\text{O}_2$  с образованием молекулы  $\text{O}_3$ .

Мощность этого источника  $\text{O}_3$ , по мнению авторов [2], пропорциональна концентрации водорода у поверхности Земли. Таким образом, выводы, сделанные в [1], о негативном воздействии литосферного водорода на содержание озона в атмосфере противоположны выводам авторов [2].

В системе цепных реакций, рассмотренной в [2], так же как и в [1], учитывается реакция разрушения озона



Скорость этой реакции не измерена, и авторы [2] в своих модельных расчетах используют константу скорости распада молекулы  $\text{O}_3$  при столкновениях с атомарным кислородом:



полагая, что константы в (2) и (3) могут иметь близкие значения из-за совпадения величин теплового эффекта реакции.

Для более детального обоснования выводов авторов работ [1, 2] представляется целесообразным экспериментальное исследование кинетики образования  $\text{H}_2\text{O}$  в бинарной смеси  $\text{H}_2 + \text{O}_3$  или тройной типа  $\text{H}_2 + \text{O}_3 + \text{M}$ .

Выполненные в [3] оценки скорости нарастания концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , в предположении, что константа реакции  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_3$  такая же, как и в [2], показали, что в тройной смеси  $\text{O}_3:\text{H}_2:\text{N}_2$  (1:1:10000) при общем давлении 760 торр концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  достигает значения  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$  уже через 3 с после начала взаимодействия  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_3$ . Для регистрации образования  $\text{H}_2\text{O}$  в смеси, содержащей по 1 торр  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_3$ , может быть использован любой абсорбционный спектрометр, который имеет чувствительность по коэффициенту поглощения не хуже  $10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

Целью настоящей работы является исследование кинетики концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  в смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_3$  на Фурье-спектрометре ИК-диапазона.

### Экспериментальная техника и методика измерений

Эксперименты по детектированию спектров поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_3$  высокой спектральной чистоты были выполнены на ИК Фурье-спектрометре лаборатории молекулярной и атмосферной спектроскопии университета г. Реймса (Франция). Все технические характеристики спектрометра и методика работы с озоном в деталях описаны в [4]. Оптическая часть спектрометра находилась в герметизированном корпусе, воздух из которого откачивался до давления  $\sim 10$  торр. Длина оптического пути внутри корпуса равняется 9 м. Исследуемая бинарная смесь  $\text{H}_2 + \text{O}_3$  заполняла измерительную кювету длиной 31,2 см. При давлении воздуха в корпусе Фурье-спектрометра  $\sim 10$  торр поглощение  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , находящейся в этом объеме на длине 9 м, существенно превышает поглощение  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , образующейся в из-

мерительной кювете в результате реакции (2) при исходных концентрациях  $\text{H}_2$  и  $^{18}\text{O}_3$  равных 1 торр.

С учетом этого обстоятельства мы использовали смесь  $\text{H}_2 + ^{18}\text{O}_3$ . В этом случае мы могли обнаружить концентрацию  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  в измерительной ячейке, начиная с уровня 0,0005 торр, так как содержание естественной примеси  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  в остальной части Фурье-спектрометра дает меньший вклад в поглощение.

После заполнения измерительной ячейки смесью  $^{18}\text{O}_3$  и  $\text{H}_2$  высокой спектральной чистоты при парциальном давлении каждого газа 1 торр производилась одновременная запись спектра поглощения  $^{18}\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , причем спектры записывались с интервалом в несколько часов в течение 5 сут при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены две записи участка спектра поглощения, на котором находятся две изолированные спектральные линии, одна принадлежит  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , а другая –  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ .

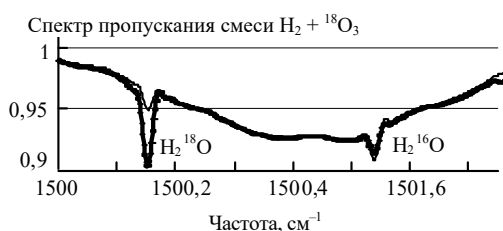


Рис. 1. Запись спектра поглощения на Фурье-спектрометре после заполнения измерительной ячейки смесью  $\text{H}_2 + ^{18}\text{O}_3$ : — – через 3 ч; --- – через 2 сут

Первый спектр записан сразу после заполнения измерительной ячейки смесью  $\text{H}_2 + ^{18}\text{O}_3$  (продолжительность записи спектра ~ 3 ч). Соотношение интенсивностей этих линий соответствует естественным концентрациям  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (с учетом сечения поглощения) в корпусе Фурье-спектрометра при длине оптического пути 9 м.

Второй спектр записан через 2 сут после нахождения смеси  $\text{H}_2 + ^{18}\text{O}_3$  в измерительной кювете. Отчетливо заметно значительное увеличение поглощения на линии  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  при практически неизменном поглощении  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ .

На рис. 2 построены графики изменения концентрации  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}_3$  в течение периода наблюдений (до 120 ч).

Монотонное возрастание концентрации  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  свидетельствует, на наш взгляд, о протекании реакции  $\text{H}_2 + ^{18}\text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2^{18}\text{O} + \text{O}_2$ . Увеличение концентрации  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  практически линейно по времени со скоростью ~ 0,06 мторр/ч. И эта скорость много меньше той, которая характеризует реакцию (2). Уменьшение концентрации  $\text{O}_3$  происходит в основном за счет естественной дегградации озона в ячейке и лишь малая доля молекул  $^{18}\text{O}_3$  при-

нимает участие в газофазной реакции с  $\text{H}_2$ . Однако в смеси  $\text{H}_2 + ^{18}\text{O}_3$  уменьшение концентрации озона происходит на ~ 5% быстрее, чем в смеси  $\text{N}_2 + ^{18}\text{O}_3$ , что было проверено в специальном эксперименте. Мы также установили, что при заполнении измерительной ячейки смесью спектрально чистого  $\text{N}_2$  и  $^{18}\text{O}_3$  соотношение регистрируемых в эксперименте линий поглощения  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  соответствует соотношению их естественных концентраций в воздухе, заполняющем корпус спектрометра.

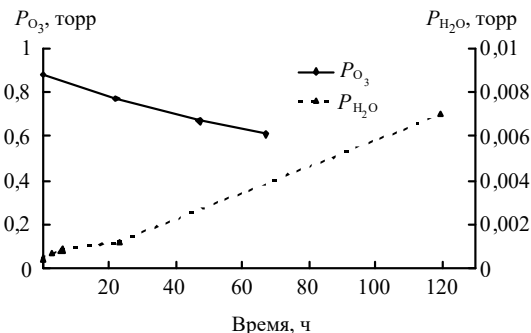


Рис. 2. Графики изменения концентрации в измерительной ячейке по данным измерений спектров поглощения смеси  $\text{H}_2 + ^{18}\text{O}_3$

Таким образом, мы можем констатировать, что в бинарной смеси  $\text{H}_2 + ^{18}\text{O}_3$ , где давление каждого из газов ~1 торр, происходит образование молекул  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , надежно регистрируемых методом Фурье-спектроскопии. Выход конечного продукта характеризуется скоростью ~ 0,06 мторр/ч, получаемая в результате реакции концентрация  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  даже после нескольких суток на два порядка меньше концентрации исходных веществ.

Ясно, что в реальной атмосфере, где  $\text{O}_3$  и  $\text{H}_2$  являются малыми примесями (как в тропосфере, так и стратосфере), количественный выход  $\text{H}_2\text{O}$  должен быть еще меньше, по крайней мере на порядки, хотя необратимость реакций (1) и (2) все-таки может быть причиной появления молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Участие в этой работе В.В. Зуева и Ю.Н. Пономарева поддержано грантом РФФИ, проект № 98-05-64267, руководителю которого академику В.Е. Зуеву авторы выражают признательность за внимание к работе и ее поддержку.

1. Сывороткин В.Л. // Природа. 1993. № 9. С. 35–45.
2. Николаев Ю.А., Фомин П.А. // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 4. С. 3–13.
3. Зуев В.В., Пономарев Ю.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1999. Т. 12. № 12. С. 1129–1131.
4. Plateaux J.J., Barbe A., Delahaigie A. // Spectrochimica Acta. 1995. 51A. № 7. P. 1153–1169.

*A. Barbe, M.-R. De Backer-Barilly, P. Von Der Heyden, X. Thomas, Yu.N. Ponomarev, V.V. Zuev. Study of the molecular hydrogen influence on ozone concentration in their binary mixture.*

Experiments on diagnostics of the  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  molecule, generated at the gas-phase reaction between molecular hydrogen and  $^{18}\text{O}_3$ , were conducted using the precision IR Fourier spectrometer. It was found that at the initial pressure of the gases equal to 1 Torr, the molecules  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  are generated in the binary mixture  $\text{H}_2 + ^{18}\text{O}_3$  with the rate ~ 0.06 mTorr per hour.