

С.Н. Дубцов, Е.Н. Чесноков, Л.Н. Красноперов*

Кинетика образования аэрозоля при 193-нм фотолизе смеси циклогексаниен-1,4 – NO – воздух

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск, Россия
* New Jersey Institute of Technology, Newark, NJ, USA

Поступила в редакцию 28.11.2001 г.

Описана новая экспериментальная методика прямого аэрозольного исследования кинетики аэрозолеобразования. Методика сочетает импульсный лазерный фотолиз и аэрозольно- и аэрозольное детектирование рассеянного аэрозольными частицами света высокочувствительной цифровой камерой. Регистрируются частицы диаметром более 45–50 нм в диапазоне концентраций примерно $3 \cdot 10^6 - 6 \cdot 10^6$ частиц/см³. Временной диапазон исследования кинетики аэрозолеобразования – от 10^{-2} до 10^{-3} с.

Исследована кинетика фотохимического аэрозолеобразования в системе циклогексаниен-1,4 – NO – воздух. Изучена зависимость сечевой концентрации, распределения частиц по размерам и интенсивности рассеянного света от времени после фотолизующего лазерного импульса. Измерен квантовый выход аэрозольных продуктов в этой системе, оказавшийся в диапазоне $10^{-2} - 2\%$, что сравнимо со значениями, характерными для органических аэрозолей.

Введение

В последние десятилетия все большее внимание уделяется исследованию процессов образования субмикронной фракции атмосферного аэрозоля (см., например, [1, 2]). Тем не менее многие стороны этой проблемы остаются слабо изученными. Органические соединения составляют в среднем 30–50% субмикронной фракции аэрозолей. Значительная часть органической компоненты образуется в результате фотоокисления непредельных и ароматических углеводородов в присутствии окислов азота NO_x. Образующиеся маломолекулярные продукты (альдегиды, моно- и дикарбоновые кислоты, нитроэфир, пероксидальканилаты и другие [3]) переходят в аэрозольную фазу. Эти процессы протекают на фоне многочисленных газофазных реакций. Доля продуктов, переходящих в аэрозоль, зависит от концентрации исходных реагентов и варьируется в пределах примерно от 10^{-2} до нескольких процентов от прореагировавших органических предшественников [3, 4].

Изучение механизмов фотохимического аэрозолеобразования в реальной атмосфере весьма затруднено, потому большая часть исследований фотолукализации органических соединений проводится в смывных камерах, в условиях, в той или иной степени имитирующих загрязненную атмосферу (см., например, [4]). Как правило, в подобных экспериментах детектируются частицы крупнее 0,1 мкм. Таким образом, информация о начальных стадиях аэрозолеобразования, наиболее чувствительных к предшествующим газофазным процессам, теряется. Предложенный в данной статье подход позволяет прямым методом определять концентрацию и размер нанометровых аэрозолей.

1. Экспериментальная часть

Экспериментальная установка для изучения кинетики фотохимического аэрозолеобразования состоит из следующих основных частей – фотолизующий ArF-лазер ($\lambda = 193$ нм, $t = 10$ нс, $E_{\text{имп}} = 40 - 80$ мДж), зондирующий KrF-лазер ($\lambda = 248$ нм, $t = 10$ нс, $E_{\text{имп}} = 10 - 18$ мДж), проточный микрореактор, высокочувствительная цифровая камера и газовая система для создания необходимых потоков реагентов (Model 5580E, Brooks). На рис. 1 схематически изображены аэрозольный микрореактор, геометрия фотолизующего и зондирующего лазерных лучей и регистрирующая система.

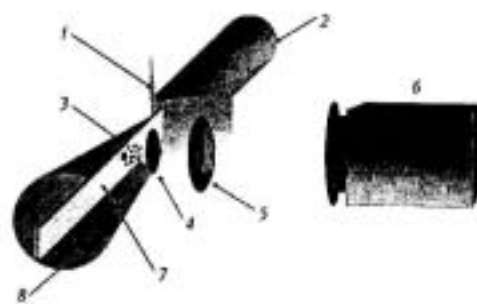


Рис. 1. Схематическое изображение центральной части аэрозольного реактора: 1 – прямоугольный пучок 150 × 20 мм; 2 – зондирующий пучок KrF-лазера ($\lambda = 248$ нм); 3 – светлый объем реактора; 4 – 2-я фокусирующая линза (диаметр = 25,4 мм; $f_{\text{фо}} = 200$ мм); 5 – высокочувствительная цифровая камера; 6 – 1-я фокусирующая линза (диаметр = 6,25 мм; $f_{\text{фо}} = 8,2$ мм); 7 – прямоугольный зондирующий пучок, вырезанный щелью; 8 – фотолизующий пучок ArF-лазера ($\lambda = 193$ нм)

Оптическая щель формирует тонкий прямоугольный пучок ($\approx 20 \times 150$ мкм) зондирующего луча, расположенный внутри большего конуса фотолизирующего луча. Счетный объем определяется толщиной слоя и полем зрения объектива. Величину объема варьировали в диапазоне $(1-3) \cdot 10^{-7}$ см³ изменением ширины щели. Объектив (коэффициент увеличения = 78 ± 5) переводит рассеянный свет в цифровую камеру. После каждого лазерного импульса изображение счетного объема (кадр) записывается в отдельный файл. Лазеры и камера запускаются задющим генератором импульсов, позволяющим закрывать задержку Δt между фотолизирующим и зондирующим импульсами от 10^{-7} до 10^{-2} с. Частота повторения фотолизирующего и зондирующего импульсов составляла 1 Гц.

Использование высокочувствительной телекамеры для детектирования субмикронных аэрозолей описано в работе [7] для непрерывного источника зондирующего света.

Был разработан специальный алгоритм, позволяющий выделить в кадре свет, рассеянный индивидуальными аэрозольными частицами. С помощью этого подхода определялись концентрация аэрозольных частиц, интенсивность рассеянного света, а также интегральное светорассеяние из всего счетного объема. Калибровка чувствительности регистрирующей системы проводилась до и после каждого эксперимента с помощью монодисперсных полистирольных латексных (ПСЛ) частиц. Рабочий раствор этих частиц распылялся атомизатором (TSI, 3079). Образующиеся аэрозольные частицы пропускались через реактор. Так как размер последующих частиц меньше длины волны зондирующего света, то диаметр аэрозольных частиц D_a определялся из простого соотношения $D_a = (I_p/I_{ПСЛ})^{1/6} \times 73$ нм, где I_p – интенсивность света, рассеянного частицей; $I_{ПСЛ}$ – интенсивность света, рассеянного латексной частицей диаметром 73 нм. Дополнительные эксперименты показали, что данная методика позволяет регистрировать частицы диаметром более 50 нм. Диапазон измеренных концентраций равен примерно $3 \cdot 10^6 - 6 \cdot 10^8$ частиц/см³. Минимальная концентрация частиц определяется величиной счетного объема и необходимостью накопления большого количества кадров. Максимальная концентрация ограничивается перекрытием частиц в кадре.

2. Результаты и обсуждение

Типичные концентрации реагентов в экспериментах имели следующие значения: циклогексадиен-1,4 [C_6H_8] = $1,30-2,50 \cdot 10^{17}$, [NO] = $0-9 \cdot 10^{17}$, [O₂] = $3,10 - 3,70 \cdot 10^{18}$ молекул/см³. Интенсивность фотолизирующего света в центре реактора варьировалась в пределах $2,2 \cdot 10^{16} - 3,0 \cdot 10^{16}$ фотонов/см², а зондирующего света – $(3,7 - 7,5) \cdot 10^{16}$ фотонов/см².

Исследована зависимость концентрации частиц и их распределения по размерам от величины задержки между фотолизирующим и зондирующим лазерными импульсами Δt . На рис. 2 показано типичное времен-

ное поведение распределения частиц по размерам. Типичным для всех экспериментов является то, что при малых Δt аэрозольных частиц нет, затем появляется небольшое количество мелких частиц, а после некоторого значения Δt – более крупные частицы. Концентрация этих частиц возрастает с увеличением Δt , а размер не растет. Частицы промежуточных размеров отсутствуют.

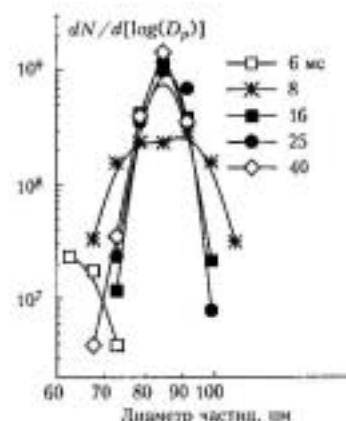


Рис. 2. Зависимость распределения частиц по размерам от времени после фотолизирующего импульса ArF-лазера: [C_6H_8] = $1,95 \cdot 10^{17}$; [NO] = $1,387 \cdot 10^{17}$; [O₂] = $3,163 \cdot 10^{18}$ молекул/см³. Интенсивность фотолизирующего импульса = $2,9 \cdot 10^{16}$ фотонов/см².

Аналогичное поведение распределения частиц по размерам наблюдалось ранее и для других органических систем – при импульсном фотохимическом иницировании окисления толуола [5], при непрерывном фотолизе хлорбензола в воздухе [6]. В работе [6] было установлено, что распределение фотоаэрозоля по размерам имеет две моды (модальные диаметры около 7 и 50 нм). Увеличение времени фотолиза приводит к возрастанию концентрации частиц и увеличению доли моды крупных частиц. При этом размер мод не изменяется. Наиболее вероятной причиной такого поведения может быть испарение частиц. Подобное влияние испарения на распределение частиц по размеру было показано в ряде численных расчетов (см., например, [8]).

На рис. 3 приведена типичная зависимость световой концентрации частиц от времени задержки. Интенсивность фотолизирующего света I_0 ($\lambda = 193$ нм) в этом эксперименте составляла $2,9 \cdot 10^{16}$ фотонов/см². Измеренное авторами сечение поглощения на длине волны σ_{193} для циклогексадиена-1,4 равнялось $3,66 \cdot 10^{-18}$ см². Таким образом, количество поглощенных квантов I_{abs} , вычисленное по формуле $I_{abs} = I_0 (1 - \exp(-N\sigma))$, где N – концентрация поглощающего вещества; σ – сечение поглощения; l – толщина поглощающего слоя, равнялась $(1,46-1,48) \cdot 10^{16}$ фотонов/см². При квантовом выходе фотолиза ($\lambda = 193$ нм) для подавляющего большинства олефинов, равном единице, получаем при каждом лазерном импульсе примерно $1,47 \cdot 10^{16}$ молекул/см³ продуктов фотолиза (N_{phot}). Предполагая, что молекуляр-

ный вес продуктов, формирующих аэрозоль (так называемых «мономеров»), равен 110 г/моль (сумма молекулярных весов C_6H_6 и NO), а плотность — 0,8 г/см³, получаем объем мономера $2,08 \cdot 10^{-22}$ см³.

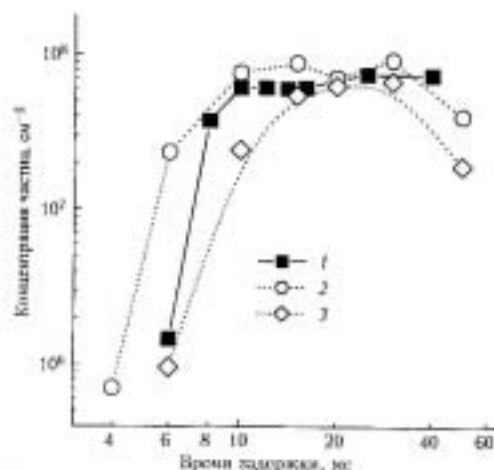


Рис. 3. Зависимость счетной концентрации аэрозоля от времени задержки: 1 — $[C_6H_6] = 1,910 \cdot 10^{17}$, $[NO] = 6,157 \cdot 10^{17}$, $[O_2] = 3,10 \cdot 10^{18}$ молекул/см³, N_2 — до 1 атм; 2 — $[C_6H_6] = 1,938 \cdot 10^{17}$, $[NO] = 2,973 \cdot 10^{17}$, $[O_2] = 3,144 \cdot 10^{18}$ молекул/см³, N_2 — до 1 атм; 3 — $[C_6H_6] = 1,93 \cdot 10^{17}$, $[NO] = 0$, $[O_2] = 3,163 \cdot 10^{18}$ молекул/см³, N_2 — до 1 атм

Используя это значение и зная распределение частиц по размерам и их концентрацию, можно рассчитать концентрацию мономеров в аэрозоле $N_{\text{мон}}$ и далее квантовый выход аэрозолеобразования $\Phi_a = N_{\text{мон}}/N_{\text{реак}}$. Для приведенных на рис. 3 данных величина Φ_a близка к 10^{-2} , что сравнимо с данными работы [3]. Для всего диапазона исследованных концентраций C_6H_6 и NO значение Φ_a определялось в пределах $5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$. Не было обнаружено никакой корреляции между величиной квантового выхода аэрозолеобразования и концентрацией реагентов.

Понимая динамику концентрации и спектра размеров частиц исследована зависимость интенсивности рассеянного света $I_{\text{расс}}$ от величины Δt (рис. 4). Вместо теоретически предсказываемой зависимости $I_{\text{расс}} \propto \Delta t^{6/5}$ (см., например, [9]) наблюдаемый показатель степени варьируется от 3 до 3,9 при малых величинах Δt . При величине Δt более 10 мс $I_{\text{расс}}$ практически не зависит от времени задержки. Как видно на рис. 4, во всем интервале времен экспериментальные данные не согласуются с теоретической зависимостью. Темными символами изображено полное светорассеяние, а светлыми — интенсивность света, рассеянного только аэрозольными частицами. Штриховая линия — теоретическая зависимость $I_{\text{расс}} \propto \Delta t^{6/5}$, сплошная — степенная зависимость $I_{\text{расс}} \propto \Delta t^{3,9}$.

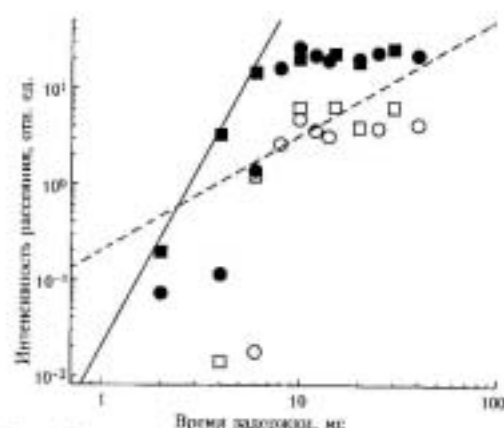


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеянного света от времени задержки. Квадратные символы: $[C_6H_6] = 1,910 \cdot 10^{17}$, $[NO] = 6,157 \cdot 10^{17}$, $[O_2] = 3,10 \cdot 10^{18}$ молекул/см³, N_2 — до 1 атм; окружности: $[C_6H_6] = 1,938 \cdot 10^{17}$, $[NO] = 2,973 \cdot 10^{17}$, $[O_2] = 3,144 \cdot 10^{18}$ молекул/см³, N_2 — до 1 атм; темные символы — интенсивность полного светорассеяния, светлые символы — интенсивность света, рассеянного только аэрозольными частицами. Штриховая линия — теоретическая зависимость $I_{\text{расс}} \propto \Delta t^{6/5}$, сплошная — степенная зависимость $I_{\text{расс}} \propto \Delta t^{3,9}$

Выводы

В работе сообщается о новой экспериментальной методике изучения кинетики фотохимического аэрозолеобразования. Регистрируются частицы диаметром более 45 — 50 нм, в диапазоне концентраций $3 \cdot 10^6 - 6 \cdot 10^8$ частиц/см³. Установка позволяет изучать кинетику аэрозолеобразования в диапазоне времен от 10^{-7} до 10^{-2} с.

Исследована кинетика аэрозолеобразования при импульсном лазерном фотолизе ($\lambda = 193$ нм) смесей циклоексадиена-1,4 — NO — воздух. Изучена зависимость счетной концентрации спектра размеров частиц от времени задержки между фотолизующим и зондирующим лазерными импульсами Δt . Определен квантовый выход аэрозолеобразования, варьирующийся в зависимости от концентрации реагентов в диапазоне $5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$.

Обнаружено необычное поведение интенсивности рассеянного света от величины Δt .

1. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Jr. *Atmosph. Chem.: Fundamentals and experimental technique*. NY: John Wiley, 1986. 1098 с.
2. Seinfeld J.H. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. NY: John Wiley, 1986. 738 с.
3. Grosjean D., Friedlander S.K. *Formation of organic aerosols from cyclic olefin and dioterfins // Character and Origin of Smog Aerosols / Ed. M. Hidy*. NY: John Wiley, 1979. P. 435-473.
4. McMurry P.H., Grosjean D. *Photochemical formation of organic aerosols: growth laws and mechanisms // Atmos. Environ.* 1985. V. 19. № 9. P. 1443-1451.
5. Carlsson R.S., Szente J.J., Ball J.C., Maricq M.M. *Homogeneous Aerosol Formation by Chlorine Atom Initiated*

- Oxidation of Toluene // *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105, № 1. P. 89-89.
6. Dubéau S.N., Kostromov E.P., Longin A.L., Skob-
nitskaya G.J. Photochemical Aerosol Formation of Ha-
loaromatics - Comparison between Theory and Experi-
ment // *J. Aerosol Sci.* 1985. V. 26, № 4. P. 705-716.
7. Мухомов Р.А., Ахмедов А.И., Кривошеин К.И. Использо-
вание телевизионной аппаратуры для исследования
неосветляемых аэрозолей // Докл. АН СССР.
1981. Т. 258, № 6. С. 1357-1359.
8. Nao N.P., McMurry P.H. Nucleation and Growth of
Aerosol in Chemically Reacting Systems. A theoretical
Study of the near Collision-controlled Regime // *Aerosol
Sci. Technology*. 1989. V. 11, № 1. P. 120-134.
9. Гран X., Ядов В. Аэрозоли - мал, мезо и туманы. Л.-
Павлов, 1965. 427 с.

S.N. Dubéau, E.N. Chesnov, L.N. Krivosheina. Kinetics of photochemically induced aerosol formation in the 1,4-cyclohexadiene - NO mixture.

A new experimental technique for direct time-resolved studies of aerosol formation kinetics have been developed. This approach is based on combination of excimer laser pulsed photolysis / monitoring and spatially and time resolved monitoring of the scattered light with a gated intensified CCD camera. The sensitivity of the set up was determined using standard 73 nm polystyrene latex aerosol particles. The experimental set-up allows detection of aerosol particles as small as 50 nm in diameter and concentration in the range $3 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^8$ particle/cm³. The time domain is from ca. 10^{-7} to 10^{-2} s.

Kinetics of the photochemically induced aerosol formation in 1,4-cyclohexadiene - NO - air system was studied. The evolution of the particles number concentration and size distribution as well as increase of the scattered light intensity with delay time after the photolyzing pulse was investigated. Quantum yield of aerosol products was estimated to be in the range from 10^{-2} to 25.