

**ФОТОКОНДЕНСАЦИЯ ВОДЯНЫХ ПАРОВ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ АТМОСФЕРНЫХ ПРИМЕСЕЙ**А.П. Перминов<sup>1</sup>, М.С. Дроздов<sup>1</sup>, С.И. Светличный<sup>1</sup>, А.Н. Морозов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе, Черноголовка, Российская Федерация  
e-mail: perminov@binep.ac.ru; drozdov@binep.ac.ru; svetl@binep.ac.ru

<sup>2</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация  
e-mail: amor59@mail.ru

*Продемонстрировано с помощью камеры Вильсона существенное каталитическое (ускоряющее) действие продуктов фотодиссоциации атмосферных примесей на конденсацию перенасыщенных водяных паров. Исследованы вещества CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S и NH<sub>3</sub>. Облучение веществ проводилось эксимерным ArF-лазером (193 нм). При фотодиссоциации этих примесей конденсация водяных паров наступает при гораздо меньших степенях перенасыщения, чем в отсутствие облучения. Таким образом, имеет место эффект сильного влияния свободных радикалов и атомов на конденсацию водяных паров. Дана трактовка наблюдаемых результатов при наличии и отсутствии облучения, также экспериментально показано и объяснено влияние начального давления водяных паров на процесс конденсации.*

**Ключевые слова:** газопаровые системы, конденсация водяных паров, кластеры воды, атмосферные примеси, фреоны, фотодиссоциация, камера Вильсона, ArF-лазер, радикал-индуцированная нуклеация, самоочищение атмосферы.

**PHOTOCONDENSATION OF WATER VAPOR IN THE PRESENCE OF SOME ATMOSPHERIC IMPURITY**А.Р. Perminov<sup>1</sup>, М.С. Drozdov<sup>1</sup>, С.И. Svetlichnyi<sup>1</sup>, А.Н. Morozov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics (Branch) of Russian Academy of Science, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation  
e-mail: perminov@binep.ac.ru; drozdov@binep.ac.ru; svetl@binep.ac.ru

<sup>2</sup>Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation  
e-mail: amor59@mail.ru

*By means of Wilson cloud chamber, the substantial catalytic (accelerating) influence of products of photodissociation of atmospheric impurity upon condensation of oversaturated water vapor is shown. The following substances are investigated: CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub>. Irradiation was made by the excimer ArF-laser (193 nm). At irradiation, the condensation of water vapor occurs at much lower extents of supersaturation than in the absence of radiation. Thus, the influence of free radicals and atoms on condensation of water vapor obviously takes place. The interpretation of observed results at existence and lack of irradiation is given; the influence of initial pressure of water vapor on condensation process is also experimentally shown and explained.*

**Keywords:** gas-steam systems, condensation of water vapors, water clusters, atmospheric impurity, photodissociation, Wilson cloud chamber, ArF-laser, radical-induced nucleation, atmosphere self-cleaning.

Одна из традиционных и по-прежнему актуальных проблем физики атмосферы — исследование образования дождевых туч и туманов в атмосфере Земли. Дожди, первой стадией зарождения которых является конденсация водяных паров в атмосфере, приносят на землю не только необходимую влагу, но и, нередко, вредные (“кислотные”) осадки. Однако в любом случае они очищают атмосферу от антропогенных и прочих загрязнений, поэтому изучение стадии их зарождения представляет собой важную научную задачу. Механизму конденсации водяных паров уделяется все большее и большее внимание в физике аэрозолей, физике и химии атмосферы и в других смежных науках [1–4]. Образование капель и их рост, туманы, в частности так называемые цветные туманы, представляют собой проблему при зондировании атмосферы для определения содержания в ней вредных или даже боевых отравляющих веществ [5–7]. Выяснение деталей процесса нуклеации в газопаровых системах — важное направление для современной науки и техники, о чем, в частности, свидетельствует обнаружение в последние годы детонационных волн конденсации [8].

Известно, что центрами конденсации обычно являются пылинки в воздухе, частицы аэрозолей и ионы. Последние много “поработали” в камерах Вильсона на ядерную физику [9]. Однако до настоящего времени не возникало вопроса о возможной роли в процессе конденсации таких реакционно-способных частиц, как свободные радикалы и атомы. Это тем более странно, что еще в классическом труде Х. Грина и В. Лейна [10] указывалось на возможность конденсации даже на обычных, но полярных, обладающих значительным дипольным моментом, молекулах: “Пар может конденсироваться на стенках сосуда, на частицах пыли или атмосферных ядрах конденсации, на ионах, содержащихся в паре или нейтральном газе, *на полярных молекулах*, например, серной кислоты, а при очень большом пересыщении — на молекулах или молекулярных агрегатах самого пара. Для конденсации на каждом типе этих ядер требуется различная степень пересыщения”.

Источником образования в атмосфере атомов и радикалов, обладающих высокой реакционной способностью, могут быть атмосферные примеси — поллютанты, способные диссоциировать под действием ультрафиолетового (УФ) крыла солнечного излучения, особенно в условиях обедненности озонового слоя [11, 12]. Если ионов относительно много только в ионосфере, то в тропосфере имеется всегда достаточное количество различных поллютантов с небольшими энергиями диссоциации (открытым, конечно, остается вопрос об их полосах поглощения). В связи с влиянием светового облучения на конденсацию необходимо вспомнить и известное с 1975 г. явление фотоконденсации паров йода [13].

Для изучения влияния фотодиссоциации некоторых атмосферных примесей на конденсацию водяных паров в работе [14] применена традиционная камера Вильсона. Облучение осуществлялось эксимерным ArF-лазером (длина волны излучения 193 нм). Результаты этого “пробного” исследования указывают на существенное влияние продуктов фотораспада соединений типа фреонов на процесс нуклеации. При наличии этих примесей и их фотодиссоциации конденсация водяных паров наступает при таких условиях, когда спонтанная конденсация (без облучения) не имеет места, т.е. при гораздо меньших степенях перенасыщения. В реальной атмосфере не реализуются такие степени перенасыщения, как в камере Вильсона, но в данном случае вопрос принципиальный: могут ли атомы и радикалы способствовать образованию капель воды, как это делают заряженные частицы — ионы?

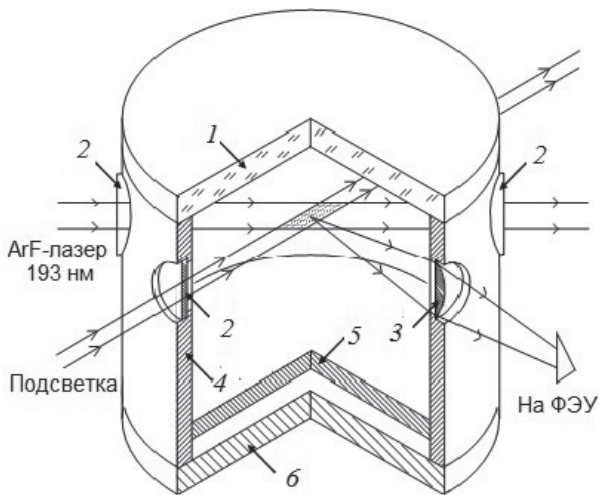
Проведенные эксперименты свидетельствуют одновременно о пригодности предложенной методики для подобных исследований. Вместе с тем в этих экспериментах выявились те особенности, которые необходимо учесть для успешного специализированного применения камеры Вильсона.

В настоящей работе с помощью модифицированной установки подтверждено катализирующее действие фотооблучения на другие атмосферные примеси, было установлено существенное влияние на процесс конденсации начального давления водяных паров, приведена трактовка экспериментальных результатов, а также некоторые соображения о возможном механизме наблюдаемой фотоконденсации.

**Экспериментальная установка.** Модифицированная камера Вильсона представляет собой цилиндр диаметром 80 мм с поршнем (рис. 1). Пространство над поршнем заполняется воздухом или азотом с известным содержанием влаги и малыми добавками (0,1... 0,01 %)  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{NH}_3$  при общем давлении смеси около 1 атм. В некоторый момент времени поршень резко опускается. Газ над поршнем расширяется и при этом охлаждается. Так достигаются условия существования перенасыщенного водяного пара в воздухе.

Следует отметить, что в рассматриваемом случае время движения поршня составляло около 50 мс, что при перемещении приблизительно 2 см соответствовало скорости 40 см/с и числу Рейнольдса  $\text{Re} \approx 1600$  (это меньше критического значения). Таким образом, течение газа за поршнем, скорее всего, не должно сильно отличаться от ламинарного.

Максимальный коэффициент расширения  $K = V_1/V_0 = 2,0$ . При увеличении объема в 2 раза температура воздуха снижалась на 70 °С: от комнатной температуры +20 до –50 °С. Если достигнутая температура ниже точки росы, то водяной пар находится в перенасыщенном



**Рис. 1. Схема экспериментальной установки с камерой Вильсона:**

1 — прозрачная верхняя крышка камеры; 2 — окна для лазерных лучей; 3 — линза; 4 — цилиндр; 5 — поршень; 6 — нижняя крышка камеры

состоянии. В момент достижения поршнем нижнего положения газовая смесь облучалась импульсом ( $\tau \approx 20$  нс) эксимерного ArF-лазера, длина волны которого  $\lambda = 193$  нм лежит вблизи максимумов полос поглощения веществ, используемых в качестве добавок.

В работе применялся широкий, нефокусированный лазерный луч с низкой плотностью энергии и мощностью, поэтому основным результатом действия лазерного излучения является фотодиссоциация примесей. Для образования ионов в процессах многоквантовой фотоионизации требуются более высокие плотности мощности и более низкие давления [15]. Конденсация водяного пара регистрировалась по интенсивности рассеянного под углом  $90^\circ$  света зондирующего луча, пересекающего луч эксимерного лазера под углом  $45^\circ$  в центре камеры. Верхняя крышка цилиндра была изготовлена из стеклянной пластины, что позволяло визуально наблюдать конденсацию и при необходимости снимать процесс на видеоаппаратуру.

Во всех конструкциях камер Вильсона прошлых лет внутри камеры устанавливали элемент, содержащий воду (мокрая ткань или желатин) и обеспечивающий давление водяного пара на момент расширения, равное давлению насыщенного пара при комнатной температуре. Однако в рассматриваемом случае от установки в камере каких-либо водосодержащих элементов отказались ввиду опасений, что они могут стать источниками неконтролируемых примесей. После откачки камеры до давления  $10^{-2}$  торр в камеру поступала заранее приготовленная смесь газов, содержащая известное количество воды.

В качестве источников света для зондирования применялись различные лазеры с длиной волны излучения в диапазоне значений

400...600 нм, но большая часть измерений была выполнена с помощью зеленого лазера (530 нм, мощность 200 мВт). Диафрагмы, установленные на входных окнах, ограничивают луч эксимерного лазера размерами 14×7 мм, диаметр луча подсветки 2 мм. Оптическая часть канала регистрации рассеянного света состояла из линзы, выполняющей одновременно роль окна камеры, диафрагмы, расположенной в месте изображения линзой области пересечения луча ArF-лазера и зондирующего луча, а также набора светофильтров, установленных перед фотоэлектронным умножителем (ФЭУ). Одновременно с регистрацией рассеянного под углом 90° света регистрировалось полное рассеяние света по изменению интенсивности проходящего света лазера подсветки.

Разброс энергии лазерного импульса у эксимерного ArF-лазера значителен, поэтому была установлена система контроля, позволяющая измерять энергию каждого импульса. Система калибровалась по калориметрическому измерителю излучения ИМО-2.

**Исследование “спонтанной” конденсации.** Изложим сначала экспериментальные результаты по конденсации водяных паров в воздухе в отсутствие добавок и без лазерного воздействия на них. Процессы конденсации воды в камере Вильсона обычно описываются с помощью так называемой капельной модели [9]. В рамках этой модели есть только один параметр — степень перенасыщения  $\varepsilon = P_r/P_\infty$ , который определяет возможность спонтанной конденсации ( $P_r$  — реальное давление водяных паров;  $P_\infty$  — давление насыщенного пара при данной температуре).

В экспериментах можно было независимо изменять как степень перенасыщения, так и начальную концентрацию молекул воды. В связи с этим установили следующее: степень перенасыщения, необходимая для спонтанной конденсации воды, очень сильно зависела от начальной концентрации молекул воды. Так, при температуре 20 °С и давлении водяных паров, равном давлению насыщенного пара 17,5 торр, для конденсации достаточна степень перенасыщения  $\varepsilon = 8,0$ , но при снижении давления водяных паров до 5 торр, требуется степень перенасыщения около 100.

Объяснить наблюдаемую картину можно только одним способом. При снижении исходной концентрации молекул воды, уменьшаются предельные размеры центров конденсации. По формуле Кельвина критический радиус  $r$  капли связан с пересыщением зависимостью вида

$$\ln P_r/P_\infty = 2\sigma M/(rRT\rho),$$

где  $\sigma$ ,  $M$ ,  $T$ ,  $\rho$  — поверхностное натяжение, молекулярный вес, температура и плотность жидкости;  $R$  — универсальная газовая постоянная. При степени перенасыщения 100 критический радиус капли равен

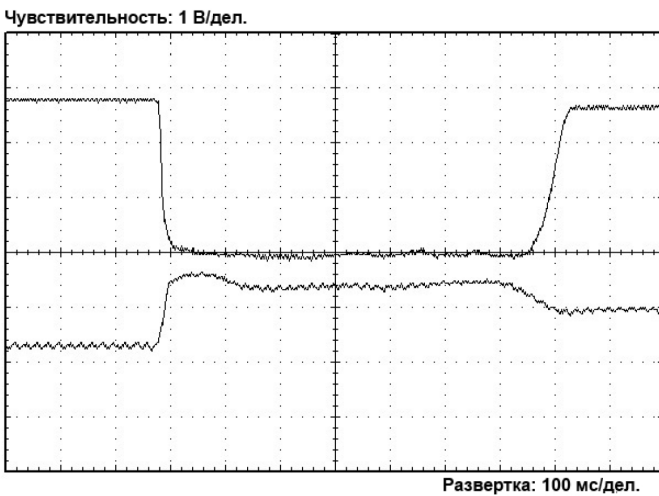
$2,4 \cdot 10^{-8}$  см. Капля таким радиусом содержит всего две молекулы воды, а молекулярное образование с двумя молекулами воды — это димер. Конечно, димер нельзя рассматривать как каплю воды и, следовательно, нельзя сделать вывод, что в рассматриваемом случае центрами конденсации являются именно димеры. Однако в данных условиях центры конденсации — малые кластеры воды.

До момента расширения существует некое равновесное распределение кластеров по размерам, которое зависит от температуры и концентрации воды, причем зависимость от концентрации молекул очень сильная: концентрация димеров пропорциональна квадрату концентрации воды, а концентрация, например, октамеров пропорциональна восьмой степени концентрации воды. Поэтому изменения концентрации молекул воды всего в 2–3 раза приводят к кардинальным изменениям распределения кластеров по размерам на момент начала расширения в камере Вильсона.

В процессе расширения температура падает, кластеры начинают возрастать, но до своего стационарного распределения они не успевают вырасти, в противном случае распределение кластеров по размерам, и, соответственно, возможность спонтанной конденсации определялись бы только конечным состоянием — температурой после расширения и концентрацией водяных паров, а в итоге — степенью перенасыщения после расширения. Возможность конденсации должна была определяться только конечным состоянием и не должна была зависеть от начального состояния. В эксперименте спонтанная конденсация зависит и от начальной концентрации, и от начальной температуры, что свидетельствует о нестационарном характере процесса.

Типичная осциллограмма поглощения и рассеяния света образующимся туманом при спонтанной конденсации водяного пара в чистом воздухе без лазерного излучения представлена на рис. 2. В таких условиях происходит быстрая и практически полная конденсация воды.

Интересен и важен вопрос о размере частиц тумана, на котором рассеивается зондирующий луч. Для выяснения были проведены специальные эксперименты по измерению коэффициента рассеяния на различных длинах волн излучения, для чего использовались твердотельные лазеры, излучающие в диапазоне значений 400...600 нм. Известно, что рэлеевское рассеяние на частицах размерами, меньшими длины волны рассеиваемого света, пропорционально  $\lambda^{-4}$ . Для сферических частиц размерами, большими, чем длина волны, теория Ми дает постоянное значение сечения рассеяния, вдвое превышающее значение геометрического, поперечного сечения частиц [16]. Измерения, в которых в качестве источников подсветки применялись различные



**Рис. 2.** Типичная осциллограмма поглощения и рассеяния света образующимся туманом при спонтанной конденсации водяного пара в чистом воздухе без лазерного излучения (нижний луч — интенсивность проходящего света, верхний луч — интенсивность рассеянного света; парциальное давление водяных паров до момента расширения 15 торр, что близко к давлению насыщенного пара 17,5 торр при температуре 20 °С; добавка отсутствует; степень перенасыщения около 100)

лазеры (от красного до фиолетового), показали, что коэффициент рассеяния не зависит от длины волны. В этом случае с помощью модели сферических частиц можно оценить и число частиц по полному коэффициенту рассеяния, который измеряется по ослаблению проходящего света лазера подсветки. В условиях эксперимента (см. рис. 1), в предположении полной конденсации воды, плотность частиц равна  $3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$ , а радиус частиц — 6 мкм. Такие частицы имеют место обычно в слабом тумане [5].

Передний фронт сигнала (см. рис. 1) составляет около 20 мс. Согласно классической теории конденсационного роста сферической капли (решение диффузионного уравнения при равенстве скорости конденсации числу столкновений молекул воды с поверхностью капли) [17], время роста капли до радиуса 6 мкм будет 60 мс, т.е. в 3 раза выше экспериментально наблюдаемого. Объяснение заключается в том, что в рассматриваемом случае имеются не капли, а льдинки — кристаллы льда, у которых поверхность больше, чем у сферической капли, поэтому льдинки увеличиваются быстрее.

Длительность сигнала рассеянного света определяется временем падения льдинок (временем, в течение которого все льдинки, которые находились в камере выше луча лазера подсветки, упадут ниже луча). Тогда скорость падения (см. рис. 1) будет равна приблизительно 4 см/с. Скорость падения для капли радиусом 6 мкм, вычисленная по формуле Стокса, — в 3 раза меньше. Задний фронт сигнала достаточно крутой.

Это означает, что льдинки в данных условиях близки по размерам и падают с близкими скоростями.

При снижении степени перенасыщения до 10 передний фронт сигнала рассеянного света становится пологим: рост кристаллов льда перестает быть лимитирующей стадией процесса конденсации, скорость конденсации определяется, прежде всего, образованием зародышей, т.е. достаточно больших кластеров. Этот экспериментальный факт — дополнительное подтверждение предположения, что после процесса расширения кластеры не успевают вырасти до своих стационарных величин.

При дальнейшем снижении перенасыщения до  $\varepsilon = 9$  (это порог конденсации при начальном давлении водяных паров 15 торр и температуре 20 °С, влажность 85 %) осциллограмма рассеянного света состоит из нескольких импульсов рассеянного света от отдельных льдинок (или небольших их групп), проходящих через луч лазера подсветки.

**Эксперименты с добавками и лазерным облучением.** В настоящей работе обнаружено влияние на конденсацию водяных паров продуктов фотодиссоциации добавленных в воздух аммиака и сероводорода, были также воспроизведены эксперименты с фреоном  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и четыреххлористым углеродом  $\text{CCl}_4$  [14]. Ранее процессы фотодиссоциации молекул  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$  (при их давлении около 1 торр) исследовались с помощью методики ЭПР, описанной в работе [18]. Плотности энергии излучения лазера были близки к плотностям, использованным в экспериментах с камерой Вильсона. Измеренные значения квантовых выходов атомов Cl и H с точностью эксперимента ( $\pm 15\%$ ) равны 1 (основные каналы гибели атомов Cl — реакция  $\text{Cl} + \text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl}_2$ , атомов H — реакция  $\text{H} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HS}$ ).

Экспериментально доказано, что добавки к воздуху даже нескольких процентов  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{NH}_3$  никак не влияют на процессы конденсации воды. Однако под действием лазерного излучения наблюдаемые картины конденсации кардинально меняются уже при концентрациях добавок около 0,01 %. Существует достаточно широкая область изменения значений параметров (количество влаги, давление, степень расширения), в которой конденсация наблюдается только в зоне лазерного излучения и только при наличии добавки.

В результате специальных исследований выяснено, что процессы конденсации водяных паров в воздухе и азоте не имеют существенных отличий, поэтому в большинстве экспериментов вместо воздуха использовался азот высокой чистоты. В этом случае нет необходимости учитывать возможные реакции радикалов, образующихся при



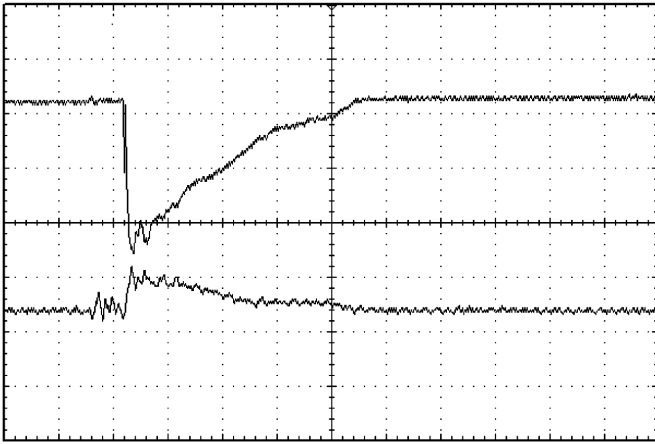
фотолизе добавок, с молекулярным кислородом. Одновременно “безразличие” процесса конденсации к кислороду означает, что влияют на процесс в рассматриваемых условиях именно сами продукты фотодиссоциации — свободные радикалы и атомы, а не продукты их взаимодействия с кислородом и не возбужденные состояния последнего (молекулы  $O_2$  в слабой степени, но поглощают излучение на длине волны 193 нм).

Оптимальное для экспериментов давление водяных паров в камере до расширения — 5...8 торр, что соответствует влажности воздуха приблизительно 30% при комнатной температуре. При таком давлении без лазерного УФ-излучения даже при степени перенасыщения 50 регистрируется лишь около десятка отдельных льдинок (или их сгустков), падающих через луч лазера подсветки. Под действием ArF-лазера при наличии малой добавки, например  $CCl_4$ , происходит практически полная конденсация водяных паров уже при степени перенасыщения 9, причем отношение интенсивностей рассеянного света при действии ArF-лазера и без его воздействия достигает значения  $10^4$ .

Для уменьшения влияния колебаний температуры и содержания водяных паров в смеси на размеры начальных кластеров воды и их концентрацию все эксперименты проводились методом сравнения. В двух одинаковых баках заранее составлялись смеси, содержащие одинаковое количество воды и азота, и отличающиеся только добавками ( $CF_2Cl_2$ ,  $CCl_4$ ,  $H_2S$  и  $NH_3$ ) или их количеством. В парах таких смесей регистрировалась (осциллографом или видеоаппаратурой) конденсация водяных паров при сильно различающихся степенях расширения. Осциллограммы регистрации конденсации воды в подобных смесях под действием излучения ArF-лазера (193 нм) на добавки сероводорода  $H_2S$  и аммиака  $NH_3$  приведены на рис. 3. Во всех случаях на лазере подсветки были установлены ослабители с общим коэффициентом ослабления 200 во избежание перегрузки ФЭУ и фотоаппаратуры рассеянным в тумане светом лазера подсветки.

Отметим, что в работе [9] для полной конденсации на ионах при сравнимых концентрациях достаточна степень перенасыщения 4. Это по упомянутой выше капельной модели соответствует критическому радиусу зародыша, состоящего из 70 молекул воды. При степени перенасыщения  $\varepsilon = 8$  критический радиус соответствует 20 молекулам воды. Кластеры подобных размеров могут существовать и без радикалов: если давление водяных паров до расширения равно давлению насыщения, то и спонтанная конденсация воды также происходит при  $\varepsilon = 8$ . Представляется, что действие ионов и свободных радикалов на процессы конденсации различно. Ион своим электрическим полем

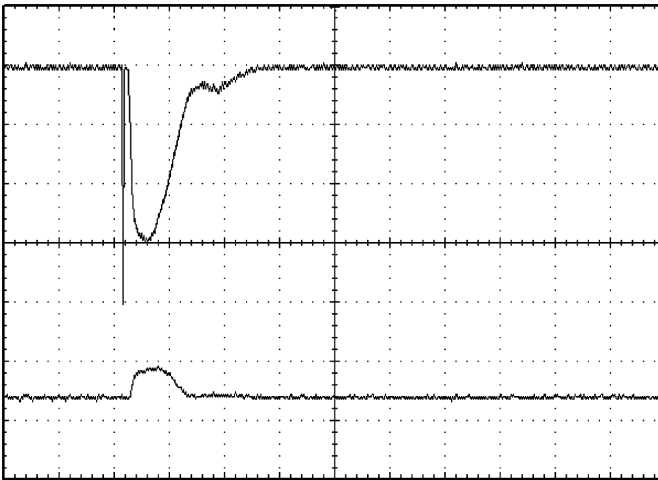
Чувствительность: 1 В/дел.



Развертка: 100 мс/дел.

*a*

Чувствительность: 1 В/дел.



Развертка: 100 мс/дел.

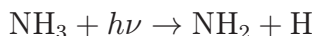
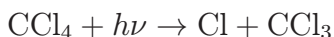
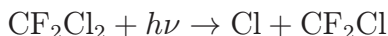
*б*

**Рис. 3. Осциллограммы регистрации процесса конденсации под действием лазерного излучения на добавки сероводорода 0,02 % (*a*) и аммиака 0,1 % (*б*) (парциальное давление водяных паров до момента расширения 7,5 торр; степень перенасыщения 9)**

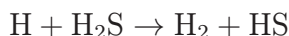
удерживает вокруг себя достаточно большое количество поляризованных молекул воды, что и является зародышем будущей капли. Радикалы вследствие химической активности ускоряют процессы “химического” роста кластеров до размеров, когда роль радикалов уже становится неважной.

**О возможном механизме влияния “фотоактивных” веществ на конденсацию.** Процессы фотодиссоциации в инертной среде (в лабораторных условиях кислород воздуха может быть заменен азотом)

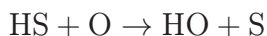
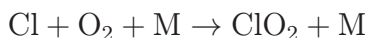
протекают по следующим схемам:



Возможны и вторичные реакции типа

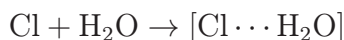
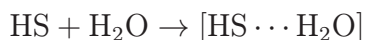
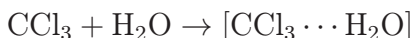


или в воздухе

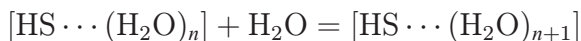
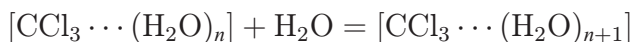


и т.п.

Время жизни атомов и радикалов относительно указанных процессов типа рекомбинации довольно значительны (часто порядка сотых долей секунд), поэтому весьма вероятно и “прилипание” (кратковременное или длительное) образовавшихся радикалов и атомов к молекулам воды (или их малым агрегатам), содержащимся в воздухе:



Кинетический анализ образования первоначальных центров конденсации (простейших кластеров воды) показывает следующее: именно слипание в кластеры, содержащие 2–4 молекулы, является лимитирующей стадией всего процесса конденсации. На этой стадии могут оказывать катализирующее влияние образующиеся при фотораспаде активные радикалы и атомы. На наш взгляд эти начальные комплексы играют важную роль в дальнейшем росте кластеров, которые и становятся, начиная с некоторого размера, центрами конденсации:



Пока невозможно судить о подробностях этого процесса, как и о способности разных радикалов образовывать такие комплексы. Степень влияния продуктов фотодиссоциации на конденсацию водяных

паров различна. В будущем, возможно, удастся подобрать для экспериментов значительные ряды веществ, “фотоосколки”, фрагменты которых после фотодиссоциации были бы одинаковыми. Тогда по эффективности таких веществ как фотоинициаторов конденсации можно было бы выявлять роль того или иного радикала или атома. Частично подобная ситуация имеет место и в парах  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 - \text{CCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{S} - \text{NH}_3$ . На этом основании уже можно попытаться выстроить ряд “активности” исследованных исходных веществ как инициаторов конденсации, имеющий пока больше качественный, а не количественный характер. Если в качестве критерия эффективности, выбрать концентрации радикалов, которые необходимы для полной конденсации, то самыми эффективными будут продукты фотолиза  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CCl}_4$ . В этом смысле эффективность продуктов фотолиза  $\text{NH}_3$  примерно в 3 раза ниже, а у  $\text{H}_2\text{S}$  приблизительно в 20 раз ниже, чем у фреонов.

Эффективность может быть связана как со значением сечения поглощения света (с последующей фотодиссоциацией), так и с активностью образующихся радикалов и атомов в формировании комплексов с  $\text{H}_2\text{O}$  и дальнейшего их роста (за счет присоединения добавочных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ). С учетом различия в значениях сечений поглощения из приведенной последовательности можно сделать несколько предварительных выводов, точнее — предположений. Хлорсодержащие радикалы (возможно и атомы хлора) явно лидируют, что связано с их размерами (по сравнению с  $\text{NH}_2$  и  $\text{HS}$ ). Отметим, что поляризуемость молекулы пропорциональна третьей степени ее размера, что естественно, сказывается на их комплексообразовательных свойствах (вандербальсовы комплексы). Наличие во второй паре одинакового атома (H) в качестве продукта может указывать на его малую роль, при этом больший по размерам радикал  $\text{HS}$  оказывается менее эффективным, чем остаток аммиака. Еще раз отметим, что это различие относится именно к способности комплексообразования (“сродство к  $\text{H}_2\text{O}$ ” по аналогии со сродством к электрону или протону), а не к заметно отличающимся сечениям поглощения света на длине волны 193 нм, что уже учтено.

Поскольку в общем случае энергия взаимодействия между молекулой и радикалом должна быть больше, чем при взаимодействии двух молекул, наличие радикала в кластере воды вполне может быть стабилизирующим фактором. Точно так же радикал может быть связующим звеном между двумя кластерами. В любом случае образующиеся при фоторазвале молекул-добавок свободные радикалы существенно ускоряют рост центров конденсации, сами по себе такими центрами (в отличие от ионов) не являясь. Энергию взаимодействия двух по крайней

мере одинаковых молекул можно оценить по теплоте испарения. Значение энергии взаимодействия радикала с молекулой можно получить только квантовохимическим расчетом. Этот вопрос чрезвычайно важен для количественного объяснения полученных экспериментальных результатов и построения соответствующей модели конденсации водяных паров. Для проверки этих предположений планируется провести теоретические расчеты по программе “Квантовохимическая динамика” химического средства ряда радикалов и атомов по отношению к молекулам воды, а также образовавшихся комплексов по отношению к “следующим”, добавочным молекулам воды. Только эти расчеты могут показать, насколько изложенные выше соображения верны.

**Заключение.** В результате проведенных экспериментов непосредственно показано, что загрязнители атмосферы, имеющие подходящие полосы поглощения в УФ-излучении, могут диссоциировать на продукты, которые влияют на конденсацию водяных паров. В лабораторных экспериментах использовались такие вещества-поллютанты как  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$ . Установлено, что фотохимия атмосферных примесей существенно ускоряет конденсацию водяного пара и что наиболее сильными “катализаторами” процесса конденсации являются продукты фотораспада  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CCl}_4$ .

В связи с полученными результатами встает вопрос о возможности фотодиссоциации примесей в тропосфере под действием излучения 300...350 нм. Если на высоте 1...2 км существует распад веществ-загрязнителей под действием коротковолновой составляющей солнечной радиации, то это может оказывать важное влияние на выседание влаги, образование тумана, а затем и дождя, что в свою очередь способствует выводу оставшихся поллютантов из атмосферы, т.е. ее самоочищению. Как уже было отмечено, условия проведенных экспериментов в камере Вильсона и в реальной атмосфере Земли несколько различаются, но принципиально ясно, что эффект влияния продуктов фотодиссоциации на конденсацию водяных паров есть и должен заметно воздействовать на атмосферные осадки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вольф А.А., Фоминых Е.Г., Анисимов М.П. Природа расхождения эмпирических данных по скорости нуклеации в парогазовых системах // Вестник НГУ. Сер. Физика. 2008. Т. 3. № 3. С. 46–51.
2. Дроздов С.В., Востриков А.А. Исследование столкновений кластеров воды // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 9. С. 90–95.
3. Сердюков В.И., Сеница Л.Н., Поплавский Ю.А. Регистрация спектров поглощения кластеров воды в атмосферных условиях // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. Вып. 1. С. 12–15.
4. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.

5. Морозов А.Н., Светличный С.И. Основы фурье-спектрорадиометрии. М.: Наука, 2006. 275 с.
6. Мониторинг открытой атмосферы с помощью фурье-спектрорадиометра / Глаголев К.В., Морозов А.Н., Назаренко Б.П. и др. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2005. № 3. С. 9–25.
7. Проблема идентификации и определения концентраций загрязняющих веществ с помощью фурье-спектрорадиометра / А.Ю. Бойко, А.А. Григорьев, С.К. Дворук, В.Н. Корниенко и др. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2004. № 1. С. 26–41.
8. Емельянов А.В., Еремин А.В., Макеич А.А., Фортвов В.Е. Формирование детонационной волны конденсации // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. № 9. С. 556–559.
9. Дас Гунта Н.Н., Гош С.К. Камера Вильсона и ее применение в физике // УФН. 1947. Т. 31. Вып. 4. С. 491–583.
10. Грин Х., Лейн В. Аэрозоли — пыли, дымы и туманы. Л.: Химия, 1972. С. 16.
11. Vaida V. Sunlight initiated atmospheric photochemical reactions // International Journal of Photoenergy. 2005. Vol. 7. No. 2. P. 61–70.
12. Okabe H. Photochemistry of small molecules. John Wiley & Sons Inc. 1978. 413 p.
13. Безуглый Б.А., Галашин Е.А., Дудкин Г.Я. О фотоконденсации йода // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 22. Вып. 2. С. 76–79.
14. Перминов А.П. Конденсация пересыщенного водяного пара продуктами фотодиссоциации  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  // Химическая физика. 2004. Т. 23. № 9. С. 89–93.
15. Летохов В.С. Лазерная фотоионизационная спектроскопия. М.: Наука, 1987. 110 с.
16. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами; пер. с англ. М.: Мир, 1986. 664 с.
17. Шишкин Н.С. Исследование процесса образования летних осадков и грозового электричества // УФН. 1951. Т. 45. Вып. 3. С. 313–356.
18. Изучение многофотонной диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  в поле импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера методом ЭПР-спектроскопии высокого временного разрешения / С.С. Алимпиев, С.И. Брусов, Е.Б. Гордон и др. // Химическая физика. 1990. Т. 9. № 7. С. 888.

## REFERENCES

- [1] Wolf A.A., Fominykh E.G., Anisimov M.P. The nature of the divergence of empirical data on nucleation speed in steam-gas systems. *Vestnik Novosib. Gos. Univ., Seriya Fizika* [Herald of the Novosibirsk State Univ., Series: Physics], 2008, vol. 3, no. 3, pp. 46–51 (in Russ.).
- [2] Drozdov S.V., Vostrikov A.A. Research of collisions of water clusters. *Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.* [Tech. Phys. Lett.], 2000, vol. 26, no. 9, pp. 90–95 (in Russ.).
- [3] Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Poplavskiy Yu. A. Absorption spectra of water clusters registration at atmospheric conditions. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* [JETP Lett.], 2009, vol. 89, no. 1, pp. 12–15 (in Russ.).
- [4] Petrov Yu.I. *Klastery i malye chastitsy* [Clusters and small particles]. Moscow, Nauka Publ., 1986. 368 p.
- [5] Morozov A.N., Svetlichnyy S.I. *Osnovy fur'e-spektroradiometrii* [The principles of Fourier-spektroradiometry]. Nauka Publ., 2006. 275 p.
- [6] Glagolev K.V., Morozov A.N., Nazarenko B.P. et al. Monitoring of the open atmosphere with the help of Fourier-spektroradiometer. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Bauman, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2005, no. 3, pp. 9–25 (in Russ.).
- [7] Boyko A.Yu., Grigor'ev A.A., Dvoruk S.K., Kornienko V.N. Problem of identification and determination of pollutant concentration with the help of fourier-spektroradiometer. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Bauman, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2004, no. 1, pp. 26–41 (in Russ.).

- [8] Emel'yanov A.V., Eremin A.V., Makeich A.A., Fortov V.E. Formation of a detonation wave of condensation. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* [JETP Lett.], 2008, vol. 87, no. 9, pp. 556–559 (in Russ.).
- [9] Das Gupta N.N., Gosh S.K. Wilson's Chamber and its application in physics. *Usp. Fiz. Nauk* [Sov. Phys.-Usp.], 1947, vol. 31, no. 4, pp. 491–583 (in Russ.).
- [10] Grin X., Leyn V. Aerozoli-pyli, dymy i tumany [Aerosols — dust, smoke and mists]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 16 p.
- [11] Vaida V. Sunlight initiated atmospheric photochemical reactions. *Int. J. Photoenergy*, 2005, vol. 7, no. 2, pp. 61–70.
- [12] Okabe H. Photochemistry of small molecules. New York, John Wiley & Sons Inc., 1978. 413 p.
- [13] Bezuglyy B.A., Galashin E.A., Dudkin G.Ya. About iodine photocondensation. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* [JETP Lett.], 1975, vol. 22, no. 2, pp. 76–79 (in Russ.).
- [14] Perminov A.P. Oversaturated water vapor's condensation by products of  $\text{CCl}_4$  and  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  photodissociation. *Khim. Fiz.* [Russ. J. Phys. Chem. B], 2004, vol. 23, no. 9, pp. 89–93 (in Russ.).
- [15] Letokhov V.S. Lazernaya fotoionizatsionnaya spektroskopiya [Laser photoionization spectroscopy]. Moscow, Nauka Publ., 1987. 110 p.
- [16] Boren C.F., Huffman P.R. Absorption and scattering of light by small particles. N.Y., Wiley, 1983. (Russ Ed.: Boren K., Khafimen D. Pogloshchenie i rasseyanie sveta malymi chastitsami. Moscow, Mir Publ., 1986. 664 p.).
- [17] Shishkin N.S. Research of the formation of summer precipitation and storm electricity. *Usp. Fiz. Nauk* [Sov. Phys.-Usp.], 1951, vol. 45, no. 3, pp. 313–356 (in Russ.).
- [18] Alimpiev S.S., Brusov S.I., Gordon E.B. et al. Multiphoton dissociation of  $\text{CF}_3\text{I}$  molecules studying in the field of pulsed  $\text{CO}_2$ -laser by the EPR-spectroscopy of high temporary resolution. *Khim. Fiz.* [Russ. J. Phys. Chem. B], 1990, vol. 9, no. 7, p. 945 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 27.11.2013

Александр Павлович Перминов — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник Филиала Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Гальрозе. Автор более 50 работ в области химической физики и ЭПР-спектроскопии.

Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Гальрозе, Российская Федерация, 142432, Черноголовка, Московская область, а/я 56.

A.P. Perminov — Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics (Branch) of the Russian Academy of Sciences. Author of more than 50 publications in the field of chemical physics and EPR spectroscopy.

Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics (Branch) of the Russian Academy of Sciences, P.O. Box 56, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russian Federation.

Михаил Сергеевич Дроздов — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник Филиала Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Гальрозе. Автор более 50 работ в области химической физики и спектроскопии.

Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Гальрозе, Российская Федерация, 142432, Черноголовка, Московская область, а/я 56.

M.S. Drozdov — Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics (Branch) of the Russian Academy of Sciences. Author of more than 50 publications in the field of chemical physics and spectroscopy. Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics (Branch) of the Russian Academy of Sciences, P.O. Box 56, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russian Federation.

Сергей Иванович Светличный — канд. физ.-мат. наук, директор Филиала Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе. Автор более 80 работ в области химической физики и спектроскопии.

Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе, Российская Федерация, 142432, Черноголовка, Московская область, а/я 56.

S.I. Svetlichnyi — Cand. Sci. (Phys.-Math.), director of the Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics (Branch) of the Russian Academy of Sciences. Author of more than 80 publications in the field of chemical physics and spectroscopy.

Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics (Branch) of the Russian Academy of Sciences, P.O. Box 56, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russian Federation.

Андрей Николаевич Морозов — д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой “Физика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 120 научных работ в области прецизионных измерений и физической кинетики.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

A.N. Morozov — Dr. Sci. (Phys.-Math.), professor, head of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 120 publications in the field of high precision measuring and physical kinetics.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.