

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫЙ ОЗОН В КИНЕТИКЕ
O/N/AR-СМЕСЕЙ ПОСЛЕ ФОТОЛИЗА ОЗОНА© 2023 г. Ю. А. Манкелевич^{а,*}, Т. В. Рахимова^а, Д. Г. Волошин^{а,**}, А. А. Чукаловский^а^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Москва, Россия

*e-mail: ymankelovich@mics.msu.su

**e-mail: dvoloshin@gw.mics.msu.su

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 03.11.2022 г.

Принята к публикации 11.11.2022 г.

Развитая кинетика колебательно-возбужденных состояний озона (с возбуждением вплоть до 5 колебательных квантов), встроенная в химическую кинетику O/N/Ar-смесей, использована для моделирования серии фотолизных экспериментов В.Н. Аязова с соавторами. Проведено сравнение экспериментальной и расчетной динамики O₃ и O₂(a¹Δ) в различных O₃/O₂/Ar-смесях. Рассмотрены динамика хемилюминесцентного излучения NO₂^{*} в методике титрования и проблема применимости этой методики для измерения динамики O-атомов в O₃/O₂/N₂O/Ar-смеси. Проведен детальный анализ динамики различных состояний O₃(v₁,v₂,v₃) после фотолиза озона. Рассмотрена роль этих состояний в ускорении химической конверсии кислородных компонентов и оксидов азота, происходящей в конкуренции с процессами релаксации колебаний озона.

Ключевые слова: колебательно-возбужденный озон, синглетный кислород, атомы кислорода, лазерный фотолиз, титрование

DOI: 10.31857/S0044453723050151, **EDN:** MSPKFI

1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы образования и гибели озона, в том числе и колебательно-возбужденного, активно изучаются в различных научных областях и приложениях, таких как атмосферная химия [1–3], химическая кинетика в экспериментах по фотолизу озона [3–6], разрядная плазма и послесвечение такой плазмы [7–13], барьерные разряды озонаторов [14–19]. Существует целый ряд указаний на важность колебательно-возбужденного озона для гибели нечетного кислорода и других конверсий кислородных компонент [3, 5, 11], в частности, в химически неравновесных условиях при температурах порядка комнатной и ниже. Множество экспериментальных результатов по быстрой гибели O₂(a¹Δ) и неполному восстановлению озона в фотолизных экспериментах [3–6], а также резкому росту концентраций озона в послесвечении разрядной плазмы [11] затруднительно (или вообще невозможно) объяснить без привлечения химических реакций с участием колебательно-возбужденного озона. Однако детальное понимание ускорения температурно-зависимых реакций с участием озона еще не достигнуто. Вопросы о том, какие ускорения химических реакций обес-

печиваются различными и какими именно колебательными состояниями O₃(v₁,v₂,v₃) в конкуренции с релаксацией колебательного возбуждения, остаются открытыми.

Трехчастичная реакция O(³P) + O₂(X³Σ) + M → O₃(v₁,v₂,v₃) + M является важнейшим процессом образования колебательно-возбужденного озона, который изучался в 1970-х и 1980-х годах. Различные исследования [20–22] указывают, что в этой экзотермической реакции производятся в основном колебательно-возбужденные молекулы O₃(v₁,v₂,v₃) с общим числом квантов v_c = v₁ + v₂ + v₃ в колебательных модах вплоть до как минимум v_c = 5. Неравновесное распределение этого источника O₃(v_c) нивелируется процессами колебательно-трансляционной (V–T) релаксации O₃(v_c) + M ↔ O₃(v_c – 1) + M, где M = O, O₂ и другие компоненты. Здесь и далее для простоты будут использоваться обозначения O и O₂ для основных состояний O(³P) и O₂(X³Σ). Реакции V–T-релаксации стремятся привести O₃(v_c) к равновесному с температурой газа распределению. Однако, возникающая и существующая неравновесность в колебательном распределении O₃(v_c) мо-

жет приводить к существенному ускорению гибели озона за счет реакций возбужденного $O_3(v_c)$ с атомами O и молекулами $O_2(a^1\Delta)$. Эффекты колебательно-возбужденных молекул $O_3(v_c)$ на кинетику процессов в различных условиях изучались экспериментально и теоретически. Такое изучение проводилось в основном в рамках сильно упрощенных моделей колебательной кинетики озона (например, с одним эффективным [3, 5, 7, 9, 19] или двумя-тремя нижними уровнями O_3 [8]). В работе [23] колебательная схема содержала больший набор состояний: $O_3(0,0,0)$, $O_3(0,1,0)$, $O_3(1,0,0)$, $O_3(1,0,1)$, $O_3(0,0,v_3 = 1-8)$, но далеко не полную схему процессов для них. Расчет отдельных высоко-возбужденных состояний в антисимметричной моде (без близких по энергии состояний в симметричной, изгибной и комбинированных модах) вряд ли может быть продуктивным.

В работах [4, 5] представлены результаты моделирования и измерений (с использованием времязрешенной абсорбционной спектроскопии) концентрации O_3 в фотолизных экспериментах в различных $O_3/O_2/Ar$ -смесьях. Озон производился лабораторным генератором озона. Исходная концентрация озона на входе фотолизной ячейки измерялась по поглощению света ртутной лампы вблизи 253 нм. Фотолиз озона в ячейке осуществлялся УФ-лазерными импульсами длительностью 10 нс на длине волны 266 нм твердотельного лазера при удельной энергии лазерного импульса $E = 70$ мДж/см². Полное давление составляло 705 Торр в $O_3/O_2/Ar$ -смесьях [4] с наработкой атомов кислорода ($O(^1D)$ и $O(^3P)$) и молекул $O_2(a^1\Delta)$. Динамика концентрации озона ($[O_3(0,0,0)](t)$) измерялась по поглощению излучения от УФ-источника света (светодиод UVTOP255). В этих лабораторных условиях обнаружены эффекты замедления темпа и неполного восстановления озона, особенно при высоких долях аргона (рассматривались смеси (0–74%) Ar/O_2). Эти эффекты авторы объясняли протеканием реакций колебательно-возбужденных молекул озона, образованных в результате трехчастичной рекомбинации, с молекулами синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta)$ и атомарным кислородом O . Было проведено моделирование [3, 5] кинетики процессов в фотолизной ячейке в рамках упрощенной схемы колебательного озона (с одним эффективным колебательным уровнем $O_3(v \geq 2)$). В других фотолизных экспериментах Аязов с соавторами [6] измеряли динамику излучения $O_2(a^1\Delta)$ на длине волны 1268 нм. Было показано быстрое уменьшение концентрации молекул $O_2(a^1\Delta)$, образующихся после лазерного фотолиза озона в начальных смесьях $O_2/O_3/Ar$ в фотолизной ячейке. Фото-

лиз осуществлялся с помощью Krf-лазера на длине волны 248 нм и с длительностью импульса 10 нс. Авторы [6] отмечают, что распад $O_2(a^1\Delta)$ коррелирует с динамикой концентрации атомов кислорода, также образующихся при фотолизе озона. Кроме того, авторы не исключали влияние колебательно-возбужденного озона на распад $O_2(a^1\Delta)$. Динамика ухода атомов O измерялась методом титрования (по NO_2^* хемилюминесцентному излучению $O + NO + M \rightarrow NO_2^* + M$ на длине волны 600 нм) в дополнительном эксперименте с добавкой N_2O . Однако, как будет показано ниже, при фотолизе в таких смесьях возможно искажение методики титрования за счет дополнительной хемилюминесценции, не пропорциональной концентрации атомов $O(^3P)$. В этой серии работ рассматривался также эффект добавок CO_2 на динамику неполного восстановления O_3 [3, 4].

В работе [11] более полная кинетическая схема для колебательно-возбужденных состояний озона $O_3(v_c)$ вплоть до $v_c = 5$ позволила описать измеренную методом многопроходного поглощения лазерного излучения (cavity ring down spectroscopy, CRDS) динамику концентрации озона в послесвечении разряда постоянного тока в трубке в кислороде при более низких давлениях ($p = 0.5-4$ Торр). Разработанная $1D(r)$ модель с этой кинетической схемой позволила также объяснить экспериментальные зависимости $O_3(0,0,0)$ при изменении разрядного тока и температуры стенки трубки [11]. Данная кинетическая схема тестировалась на результатах серии фотолизных экспериментов Аязова с соавторами [3–6]. Настоящая работа посвящена результатам этого тестирования. Проведено моделирование серии фотолизных экспериментов с детальным сравнением экспериментальной и расчетной динамики концентрации O_3 и $O_2(a^1\Delta)$ в различных $O_3/O_2/Ar$ -смесьях. Также рассмотрены динамика излучения NO_2^* в используемой методике титрования и проблема ее применимости для измерения концентрации атомов O в $O_3/O_2/N_2O/Ar$ -смеси в фотолизном эксперименте [6]. Для этого развитая кинетика колебательно-возбужденных состояний $O_3(v_1, v_2, v_3)$ была встроена в химическую кинетику кислород-аргоновых смесьей (разделы 2 и 3) и $O/N/Ar$ -смесьей (раздел 4).

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ С КИНЕТИКОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННОГО ОЗОНА

Разработана одномерная радиальная $1D(r)$ самосогласованная модель разряда постоянного тока и его послесвечения в длинной трубке в кислороде и смесьях O_2/Ar и O_2/N_2 . Указанная модель была протестирована на экспериментальных дан-

ных по концентрации $O(^3P)$ и $O_3(0,0,0)$, полученных методом CRDS в разрядной плазме и в ее распаде (послесвечении). В этих экспериментах для диапазона давлений от 0.5 до 4 Торр наблюдался резкий рост (на порядки) концентрации озона и биэкспоненциальный спад $[O(^3P)](t)$ [11]. Описание такой динамики частиц в послесвечении разряда потребовало добавления кинетики колебательно-возбужденного озона, а также процессов производства и гибели озона на поверхности [11] в уже имеющуюся схему плазмохимической и электронной кинетики [24, 25]. Одновременно кинетика колебательно-возбужденных состояний озона тестировалась в процессе моделирования экспериментов [26] в длинной газовой проточной трубе и серии фотолизных экспериментов В. Аязова с соавторами [3–6] для давлений порядка атмосферного и различных смесей $O_3/O_2/Ar/N_2O$. Результаты моделирования этой серии экспериментов – основной предмет данной работы.

Полная и детальная кинетическая схема для множества колебательных состояний озона с учетом различных химических реакций и релаксационных процессов для этих состояний трудно реализуема в отсутствие информации для большинства таких процессов, особенно для высоковозбужденных состояний $O_3(v_1, v_2, v_3)$ с числом колебательных квантов $vc = v_1 + v_2 + v_3$ больше 2. Поэтому мы разработали упрощенную кинетическую схему для основного состояния $O_3(0,0,0)$, нижнего возбужденного состояния $O_3(0,1,0)$ в изгибной (bending) моде, $O_3(vc = 1)$ (объединение нижних состояний в симметричной и антисимметричной моде $O_3(1,0,0) + O_3(0,0,1)$) и четырех эффективных состояний $O_3(vc)$ с числом колебательных квантов $2 \leq vc \leq 5$. Учет состояний с верхней границей $vc = 5$ числа колебательных квантов является минимально необходимым, поскольку такие состояния производятся в трехчастичной рекомбинации $O + O_2 + M \rightarrow O_3(vc \leq 5) + M$ [20–22].

На рис. 1 приведена использованная схема состояний озона (с уровнями энергии в Кельвинах) и важные процессы релаксации этих состояний. Для компактности на рисунке не показано эффективное состояние $O_3(vc = 5)$, а для $O_3(vc = 4)$ приведены только три энергетически нижних состояния, входящие в него. В рассматриваемых задачах (фотолизные эксперименты при околоатмосферном давлении, разрядная плазма и ее послесвечение при давлениях порядка и более 1 Торр) быстрое внутримодовое перемешивание на молекулах O_2 [1, 22] и атомах O [27] обеспечивает близкое к равновесному распределение внутри каждого эффективного состояния $O_3(vc \geq 2)$. При этом преобладает населенность нижних по энер-

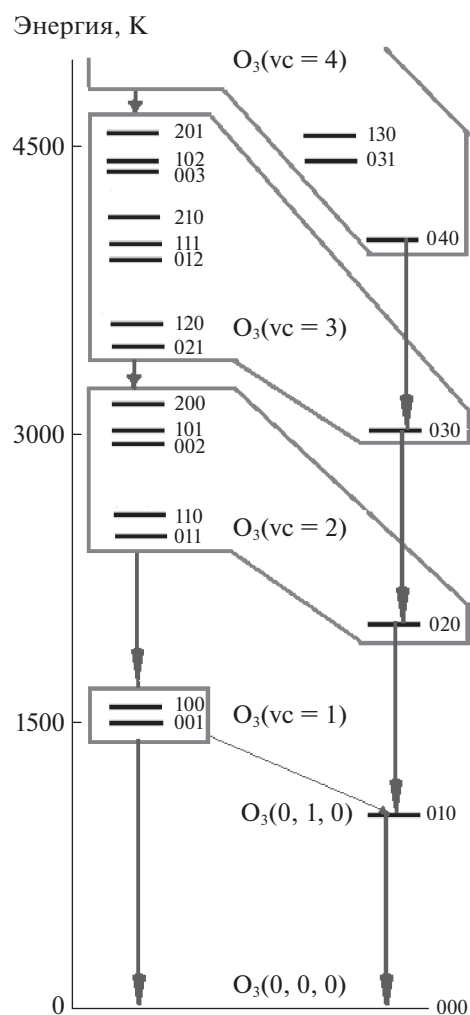
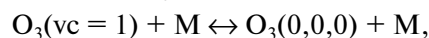
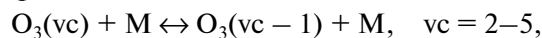


Рис. 1. Схема колебательных состояний озона $O_3(0,0,0)$, $O_3(0,1,0)$, $O_3(0,0,1)/O_3(1,0,0)$ и эффективных состояний $O_3(2 \leq vc \leq 5)$, включающих $O_3(v_1, v_2, v_3)$ -состояния с одинаковым числом колебательных квантов $vc = v_1 + v_2 + v_3$. Для простоты схемы здесь не приведены верхнее состояние ($O_3(vc = 5)$), а в $O_3(vc = 4)$ приведены только три нижних состояния.

гии состояний $O_3(0,vc,0)$ с долей $\sim 70\%$ от полной населенности соответствующего эффективного состояния $O_3(vc)$ при температуре газа $T = 293$ К. В свою очередь обмен между эффективными состояниями происходит за счет столкновительной V-T- релаксации:



$M = O_2$ [1], Ar [3, 5, 7] и O [27]. Наиболее важные V-T-процессы в рамках изгибной моды проиллюстрированы на рис. 1 вертикальными стрелками, а диагональная стрелка соответствует быстрому межмодовому (stretching-to-bending) обмену

Таблица 1. Механизм реакций колебательных состояний озона и константы скоростей прямых (k_d) и обратных (k_r) процессов

№	Реакция	k_d , см ³ /с, см ⁶ /с	k_r , см ³ /с	Ссылка
1a	$O(^3P) + 2O_2 \rightarrow O_3(v_c \geq 1) + O_2$	$5.6 \times 10^{-29}/T^2$		[28]
1b	$O(^3P) + O_2 + Ar \rightarrow O_3(v_c \geq 2) + Ar$	$3.53 \times 10^{-29}/T^2$		[7]
2	$O(^3P) + O_2 + O(^3P) \rightarrow O_3(v_c \geq 1) + O(^3P)$	$2.15 \times 10^{-34} \exp(345/T)$		[29]
3	$O_3(010) + O \leftrightarrow O_3(0,0,0) + O$	2.2×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1029/T)$	[27]
4	$O_3(010) + M \leftrightarrow O_3(0,0,0) + M$, $M = O_2, Ar^a)$	2.6×10^{-14} for $M = O_2$	$2.6 \times 10^{-14} \exp(-1029/T)$	[1]
5	$O_3(v_c = 1) + O \leftrightarrow O_3(0,1,0) + O$	9.0×10^{-12}	$1.8 \times 10^{-11} \exp(-560/T)$	[22] ^{б)}
6	$O_3(v_c = 1) + M \leftrightarrow O_3(0,1,0) + M$	2.5×10^{-14}	$5.0 \times 10^{-14} \exp(-560/T)$	[1]
7	$O_3(v_c = 1) + O \leftrightarrow O_3(0,0,0) + O$	4.0×10^{-13}	$8.0 \times 10^{-13} \exp(-1590/T)$	б)
8	$O_3(v_c = 1) + M \leftrightarrow O_3(0,0,0) + M$	2.5×10^{-15}	$5.0 \times 10^{-15} \exp(-1590/T)$	б)
9	$O_3(v_c = 2) + O \leftrightarrow O_3(0,1,0) + O$	1.54×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1029/T)$	б)
10	$O_3(v_c = 2) + M \leftrightarrow O_3(0,1,0) + M$	1.82×10^{-14}	$2.6 \times 10^{-14} \exp(-1029/T)$	б)
11	$O_3(v_c = 2) + O \leftrightarrow O_3(v_c = 1) + O$	$3.08 \times 10^{-12} \exp(-531/T)$	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1029/T)$	б)
12	$O_3(v_c = 2) + M \leftrightarrow O_3(v_c = 1) + M$	$3.64 \times 10^{-14} \exp(-531/T)$	$2.6 \times 10^{-14} \exp(-1029/T)$	б)
13	$O_3(v_c = 3) + O \leftrightarrow O_3(v_c = 2) + O$	2.07×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1029/T)$	б)
14	$O_3(v_c = 3) + M \leftrightarrow O_3(v_c = 2) + M$	2.44×10^{-14}	$2.6 \times 10^{-14} \exp(-1029/T)$	б)
15	$O_3(v_c = 4) + O \leftrightarrow O_3(v_c = 3) + O$	2.11×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1029/T)$	б)
16	$O_3(v_c = 4) + M \leftrightarrow O_3(v_c = 3) + M$	2.49×10^{-14}	$2.6 \times 10^{-14} \exp(-1029/T)$	б)
17	$O_3(v_c = 5) + O \leftrightarrow O_3(v_c = 4) + O$	2.15×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1029/T)$	б)
18	$O_3(v_c = 5) + M \leftrightarrow O_3(v_c = 4) + M$	2.54×10^{-14}	$2.6 \times 10^{-14} \exp(-1029/T)$	б)
19a	$O_3(v_c) + O = 2O_2$	$6 \times 10^{-12} \exp(-E_{19}(v_c)/T)$		[22] ^{б)}
19b	$O_3(v_c) + O = O_2(a^1\Delta) + O_2$	$2 \times 10^{-12} \exp(-E_{19}(v_c)/T)$		[22] ^{б)}
20	$O_3(v_c) + O_2(a^1\Delta) = O(^3P) + 2O_2$	$5.2 \times 10^{-11} \exp(-E_{20}(v_c)/T)$		б)
21	$O_3(v_c) + O_2(b^1\Sigma) = O(^3P) + 2O_2$	1.5×10^{-11}		[28]
22	$O_3(0,0,0) + O_2(b^1\Sigma) = O_3(v_c = 5) + O_2(a^1\Delta)$	7.0×10^{-12}		[28]

^{а)} Во всех прямых и обратных реакциях ($2 \times i$), $i = 2-9$, величины k_{Ar} для $M = Ar$ составляли ~20% [3, 5, 7, 30] от k_{O_2} для $M = O_2$; k_i (см⁶/с) для трехчастичных реакций (1),(2) и k_i (см³/с) – для остальных реакций.

^{б)} Константы получены из известных констант для подобных реакций.

($v_{1,3} \leftrightarrow v_2 = 1$) $O_3(v_c=1) + M \leftrightarrow O_3(0,1,0) + M$ [1]. Коэффициенты скоростей обратных релаксационных реакций озона выводились из условий детального баланса для обеспечения равновесного Больцмановского колебательного распределения озона в не реагирующих смесях $O_3/O_2/Ar$ с заданной температурой газа T .

В газовой фазе первичным источником колебательно-возбужденного озона являются трехчастичные реакции (1), (2) (здесь и далее номера реакций соответствуют номерам в табл. 1). Инфракрасное излучение с колебательных состояний озона вплоть до $O_3(0,0,5)$ наблюдалось в [21]. В работе [20] среднее число колебательных квантов в O_3 продукте реакции (1a) было 1.6 в симметричной и антисимметричной (v_1 и v_3) валентных (stretching) модах и 3.7 в изгибной моде (v_2). На основе экспериментальных данных и расчетов фотолизных экспериментов (проведенных в настоящей работе) и экспериментальных данных о

послесвечения плазмы разряда постоянного тока [11] было установлено распределение по состояниям колебательного возбуждения озона в реакциях (1a), (2): 25, 36, 21, 11 и 7% для $v_c = 1-5$ соответственно. Наиболее критичным для результатов расчетов было среднее число производимых колебательных квантов, и менее важно конкретное их распределение по состояниям озона. Используемые вероятности образования в состояниях $O_3(v_c = 1-5)$ в продуктах реакций (1a), (2), не сильно отличались от стартовых распределений на рис. 11 из работы [29].

Немного более “горячее” распределение источников $O_3(v_c)$ потребовалось для $M = Ar$ (1b): 27, 43, 21, 9% для $O_3(v_c = 2-5)$, соответственно, для использованной 25% эффективности [7] тушения на аргоне по сравнению с эффективностью тушения на O_2 в реакциях (4), (6), (8), (10), (12), (14), (16), (18). Для 35% эффективности тушения на $M = Ar$, как предполагалось в работе [5],

распределение источников $O_3(v_c)$ в реакции (1b) должно быть сдвинуто дальше в сторону более высоких значений v_c для описания неполного восстановления озона в различных $O_3/O_2/Ar$ -смесях [5].

После определения вероятностей образования на разных уровнях колебательного возбуждения v_c в реакциях (1), (2) и релаксационных процессов озона (реакции (3)–(18)) третьим важным (но слабо исследованным) аспектом при разработке колебательной кинетики озона является набор энергий активации $E_{19}(v_c)$ и $E_{20}(v_c)$ для констант скоростей ключевых реакций (19), (20) гибели озона при взаимодействии с O и $O_2(a^1\Delta)$. Еще одна важная реакция (21) гибели озона на $O_2(b^1\Sigma)$ является безбарьерной для основного состояния $O_3(0,0,0)$ и тем более для возбужденных состояний озона. Дополнительная реакция взаимодействия $O_3(0,0,0)$ с $O_2(b^1\Sigma)$ с образованием возбужденного $O_3(0,0,5)$ (22) добавлена по результатам работы [28]. Температурные зависимости реакций (19), (20) известны для основного состояния $O_3(0,0,0)$ [22, 31]:

$$k_{19}(0,0,0) = 8 \times 10^{-12} \exp(-2060/T),$$

$$k_{20}(0,0,0) = 5.2 \times 10^{-11} \exp(-2840/T).$$

Константы скоростей этих реакций увеличиваются для колебательно-возбужденного озона [22, 28, 32]. Значительное (более чем на порядок) увеличение k_{20} уже для самых нижних колебательных состояний по сравнению с k_{20} для $O_3(0,0,0)$ обнаружено в работе [32] при 298 К. Такое возрастание k_{20} для $O_3(v_c)$ можно попытаться описать соответствующим понижением энергий активации $E_{20}(v_c) = 2840 - f_{20}(E_{v_c})$ с фактором $f_{20}(E_{v_c})$ эффективности использования колебательной энергии [33]. По результатам наших расчетов упомянутых выше экспериментов с вариацией факторов $f_{20}(E_{v_c})$ и $f_{19}(E_{v_c})$ для $E_{19}(v_c) = 2060 - f_{19}(E_{v_c})$ были получены следующие наборы энергий активации:

$E_{20} = 1900$ К для $O_3(0,1,0)$ и $E_{20} = 1700, 1300, 0, 0$ К для $O_3(v_c = 1-5)$,

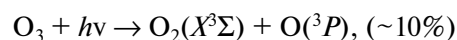
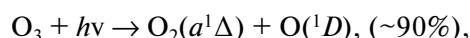
$E_{19} = 1400$ К для $O_3(0,1,0)$ и $E_{19} = 1200, 900, 0, 0$ К для $O_3(v_c = 1-5)$.

Основные реакционные механизмы конверсий в $O/N/Ar$ и взаимодействие $O_3(v_1, v_2, v_3)$ с оксидами азота приведены и обсуждаются в разделе 4 применительно к методике титрования и хемилюминесцентных источников излучения NO_2^* . Полная схема плазмохимической кинетики $1D(r)$ модели в кислороде без блока колебательно-возбужденного озона представлена в работах [24, 25] и здесь будут обсуждаться лишь отдельные реакции этой схемы по мере необходимости.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОЛИЗНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В $O_3/O_2/Ar$ -СМЕСЯХ

3.1. Динамика O_3 в основном и колебательно-возбужденных состояниях

В серии фотолизных экспериментов В. Аязова с соавторами [3–6] измерялась временная динамика концентраций O_3 , $O_2(a^1\Delta)$ и $O(^3P)$ в различных смесях $O_3/O_2/Ar$ и $O_3/O_2/Ar/N_2O$ околоатмосферного давления после воздействия лазерного импульса длительностью 10 нс на длине волны 248 нм эксимерного (KrF) лазера или 266 нм твердотельного лазера. Фотодиссоциация ~50% озона с начальной концентрацией $\sim 3 \times 10^{16}$ см⁻³ в реакциях [4]:



производит сильно неравновесную смесь. В этой смеси быстрые реакции с участием активного кислорода сопровождаются производством, химической конверсией и релаксацией колебательно-возбужденного озона. Начальная доля продуктов ($O_2(X^3\Sigma)$, $O_2(a^1\Delta)$, $O(^3P)$ и $O(^1D)$) разложения O_3 при его фотолизе в [5] практически одинакова для всех смесей $O_3/O_2/Ar$ с широкой вариацией доли аргона от 0 до 74%. Дальнейшая кинетика и эволюция этих смесей чувствительна к доле O_2 (рис. 2 и 3), а именно к распределению по колебательным состояниям $O_3(v_1, v_2, v_3)$ в реакциях (1), (2), релаксационным ((3)–(18), (22)) и реакционным ((19)–(21)) процессам колебательно-возбужденного озона. После фотолиза озона наиболее быстро релаксирует сверхравновесная концентрация $O(^1D)$, падая на ~5 порядков за ~15 нс ($c \sim 3 \times 10^{15}$ до $\sim 3 \times 10^{10}$ см⁻³ в условиях эксперимента [6] с начальной концентрацией озона $\sim 7.7 \times 10^{16}$ см⁻³). Такая быстрая релаксация происходит за счет реакции $O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2(b^1\Sigma)$ с константой скорости $\sim 3 \times 10^{-11}$ см³/с при $T = 300$ К. На временах микросекунд и десятков микросекунд концентрация $O(^1D)$ падает медленнее с характерными временами, сходными с характерными временами $O_2(b^1\Sigma)$, чья динамика приведена на рис. 3. Основные реакции производства и гибели $O_2(b^1\Sigma)$ анализируются в работе [24]. Существенно медленнее релаксируют другие продукты фотолиза и озон. При этом, как видно из рис. 3, измеренное и расчетное восстановление $O_3(0,0,0)$ далеко не полное, особенно при высоких долях аргона в смеси, так как часть нечетного кислорода гибнет в реакциях, главным образом, в реакции (19) атомов O с $O_3(v_1, v_2, v_3)$. Степень неисполнения исходной концентрации озона зависит от интегральной гибели нечетного кислорода, интегральной по всем колебательным уровням озона и по времени восстановления озона в трехчастичных реакциях ((1), (2)).

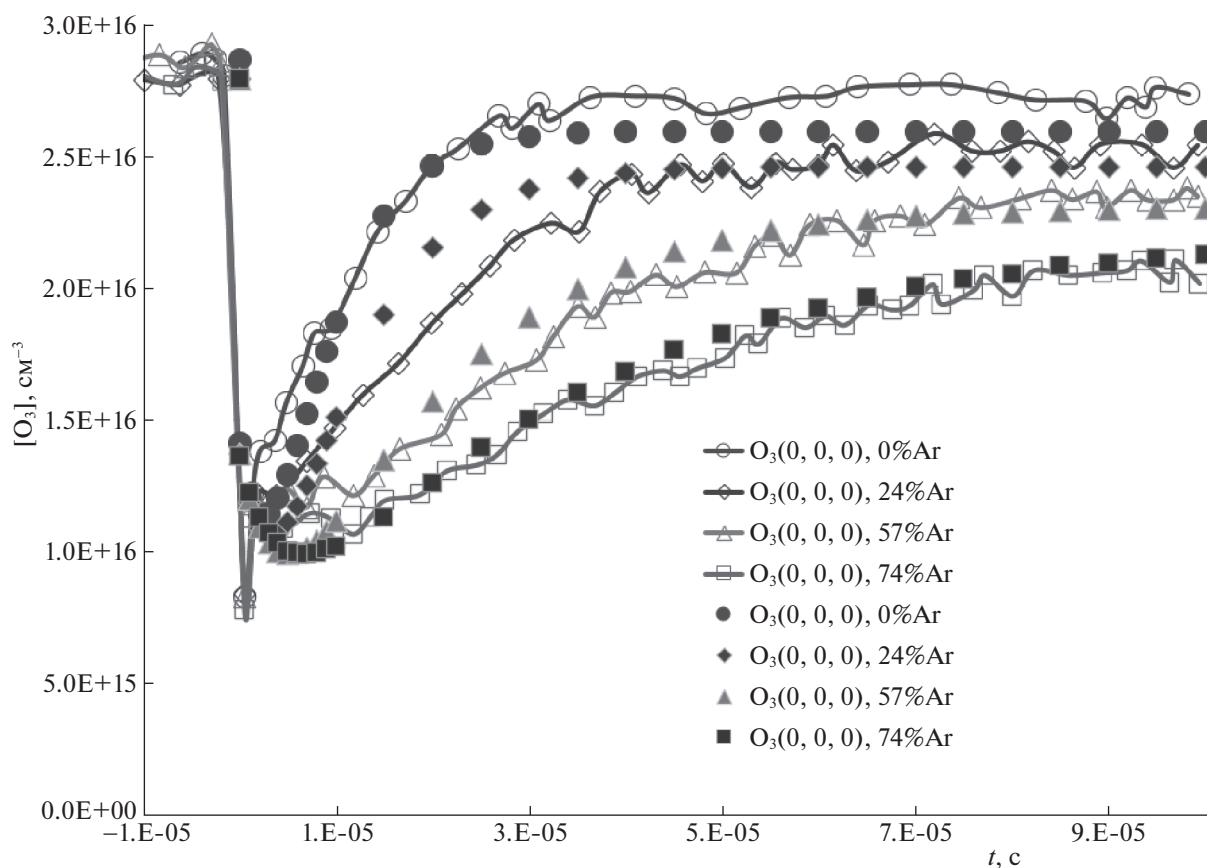


Рис. 2. Измеренная [2] (открытые символы) и расчетная (закрытые символы) динамика концентрации $O_3(0,0,0)$ до и после фотолиза озона в различных $O_2/O_3/Ar$ -смесьх. Полное давление $p = 705$ Торр, начальная газовая температура $T = 300$ К, начальная концентрация $[O_3] \sim 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Плотность лазерной энергии $E = 70$ мДж/см² в импульсе длительностью 10 нс на длине волны лазерного излучения 266 нм.

В табл. 1 приведен интегральный коэффициент скорости реакций (1a), (1b) для $M = O_2$ и $M = Ar$. Распределения по колебательным уровням $O_3(v_1, v_2, v_3)$ продуктов реакции (1b) для $M = Ar$ неизвестны и изначально брались такими же, как для $M = O_2$ и O . Но, как упоминалось выше, более близкую к эксперименту динамику концентрации $O_3(t)$ в основном колебательном состоянии давало немного более “горячее” распределение $O_3(v_1, v_2, v_3)$ для $M = Ar$ (раздел 2). Этот косвенный результат требует отдельного изучения и/или сложных сравнительных измерений степени возбуждения $O_3(v_1, v_2, v_3)$ для $M = O_2$ и Ar . Как указывалось в [4], определяющим фактором более высокой степени невосполнения исходной концентрации озона при увеличении доли Ar в смеси является значительное уменьшение скорости реакции (1) $\sum k_i(i)[O][O_2][M_i]$ при разбавлении аргоном (и соответствующем уменьшении концентрации $[O_2]$). Такое замедление реакции увеличивает время восстановления озона в ~ 4 раза при увеличении мольной доли X_{Ar} от 0 до 74%, как

видно из рис. 2; $\sim 25\%$ начального озона невосвратно гибнет за большее время $t \sim 0.1$ мс для $X_{Ar} = 74\%$ (рис. 2).

Детально механизм этой гибели озона иллюстрируют рис. 3а и 3б, где представлена динамика концентраций колебательно-возбужденного озона $O_3(v_c)$, $O(^3P)$ и $O_2(a^1\Delta)$ для $X_{Ar} = 0$ (рис. 3а) и 74% (рис. 3б). С учетом коэффициентов скорости реакции (19) для разных v_c наиболее эффективно и быстро гибель нечетного кислорода происходит в реакции (19) с участием высоко возбужденного озона $O_3(v_c = 3-5)$. При этом, как видно, распад $[O(^3P)](t)$ более глубокий для смеси с $X_{Ar} = 0$ (до $[O(^3P)] \sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$), чем для $X_{Ar} = 74\%$ ($[O(^3P)] > 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

Противоположный тренд демонстрирует распад $O_2(a^1\Delta)$. Падение $[O_2(a^1\Delta)]$ (после начального почти двукратного падения за первые 0.02 мс) почти прекращается для $X_{Ar} = 0$ в связи с быстрым уменьшением концентрации колебательно-возбужденного озона $O_3(v_c > 2)$ (рис. 3а). Напротив,

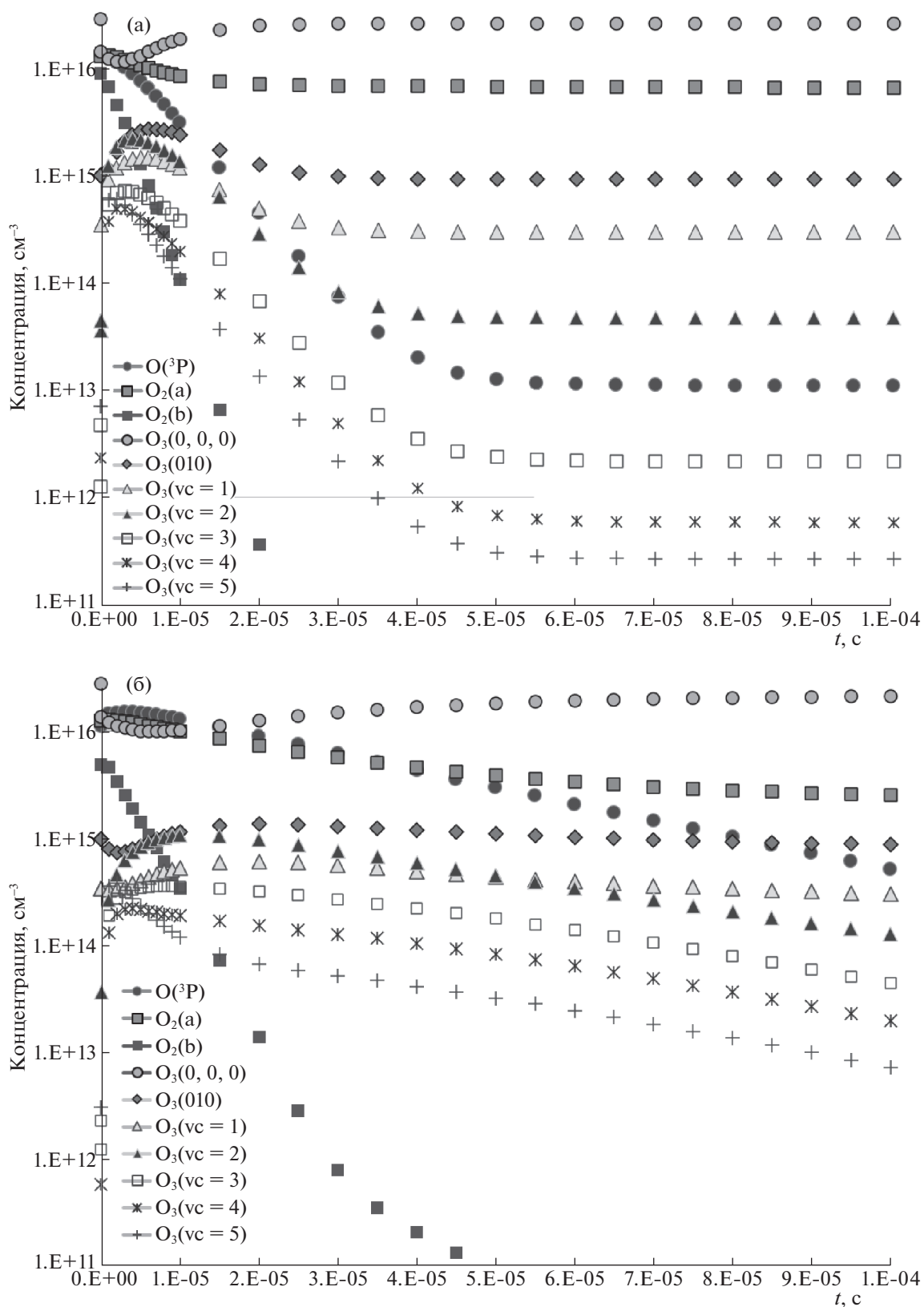


Рис. 3. Динамика концентраций колебательных состояний озона, $O(^3P)$ и $O_2(a^1\Delta)$ в $O_2/O_3/Ar$ -смесьях в экспериментальных условиях рис. 2 для $X_{Ar}=0$ (а) и 74%(б).

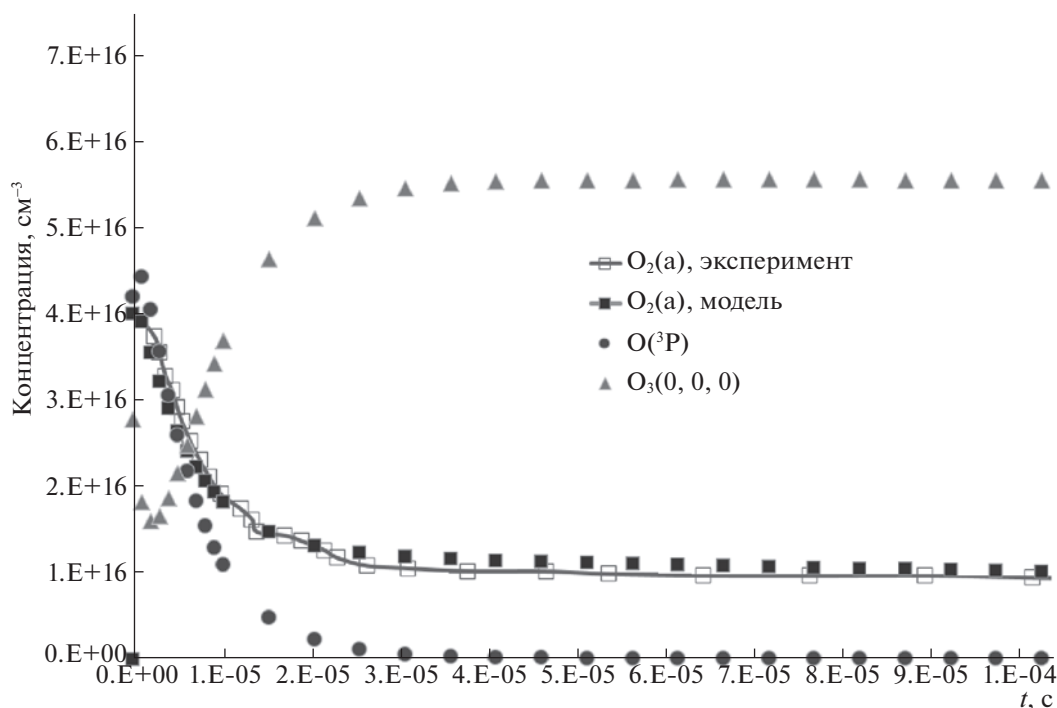


Рис. 4. Измеренная в [6] (открытые квадратные символы) интенсивность излучения $O_2(a^1\Delta)$ (произвольные единицы) и расчетная (сплошные символы) динамика концентраций $O_2(a^1\Delta)$, $O(^3P)$ и $O_3(0,0,0)$ до и после фотолиза озона КгF-лазером (248 нм) в смеси $O_2/O_3/Ar$ с парциальными давлениями $p_{O_2} = 680$, $p_{Ar} = 90$, $p_{O_3} = 2.4$ Торр, начальной газовой температурой $T = 300$ К и плотностью лазерной энергии $E = 80$ мДж/см² в импульсе длительностью 10 нс.

$[O_2(a^1\Delta)]$ падает значительно в смеси с $X_{Ar} = 74\%$, от максимальной концентрации $\sim 1.3 \times 10^{16}$ до 2.3×10^{15} см⁻³ (рис. 3б). Это вызвано реакциями с высоко возбужденным озоном, чей распад (как и атомов O) существенно замедлен для этой смеси за счет сохраняющейся его наработки в реакции (1). Более подробно динамика $O_2(a^1\Delta)$ и продукты реакции (19) будут рассмотрены в следующем разделе.

3.2. Динамика $O_2(a^1\Delta)$ и его реакции с колебательно-возбужденным озоном

В фотолизных экспериментах В. Аязова с соавторами в смесях $O_2/O_3/X$ ($X = Ar, CO_2, He$) измерялась также динамика интенсивности эмиссии $O_2(a^1\Delta)$ [3, 6, 7]. Были получены характерные динамические кривые поведения $O_2(a^1\Delta)$ после фотолиза O_3 с начальным быстрым распадом концентрации $O_2(a^1\Delta)$ и ее выходом на стационар на временах $t > 0.02$ мс. Характерная динамика измеренной интенсивности излучения $O_2(a^1\Delta)$ [6] в произвольных единицах и с масштабom, совмещенным с максимумом нашей расчетной концентрации $O_2(a^1\Delta)$, приведена на рис. 4. Эксперимент проводился в смеси $p_{O_2} = 680$ Торр, $p_{Ar} =$

$= 90$ Торр, $p_{O_3} = 2.4$ Торр, с плотностью лазерной энергии $E = 80$ мДж/см² в импульсе КгF-лазера на 248 нм и с начальной газовой температурой $T = 300$ К.

Как видно из рис. 4, на начальном ($t < 0.01$ мс) спаде полная частота гибели $O_2(a^1\Delta)$ в газофазных реакциях должна быть $\sim 10^5$ с⁻¹. На момент этого эксперимента [6] такие быстрые реакции с суммой частот $\sim 10^5$ с⁻¹ не были идентифицированы. Позднее В. Аязов с соавторами показали в своей модели [3], что реакции $O_2(a^1\Delta)$ с колебательно-возбужденным озоном (с двумя и более колебательными квантами $O_3(v \geq 2)$) могут обеспечить требуемые частоты гибели $O_2(a^1\Delta)$. Для этого в их упрощенной колебательной модели рассматривалось одно эффективное колебательное состояние $O_3(v \geq 2)$, а его безбарьерная реакция с $O_2(a^1\Delta)$ имела высокий коэффициент скорости $k = 4.1 \times 10^{-11}$ см³/с [3].

Наша модель с более детальной колебательной кинетикой в целом подтверждает этот результат, уточняя, что основной вклад в быстрый спад концентрации $O_2(a^1\Delta)$ вносят реакции $O_2(a^1\Delta)$ с колебательно-возбужденным озоном $O_3(v = 3-5)$ с 3–5 колебательными квантами, как видно из

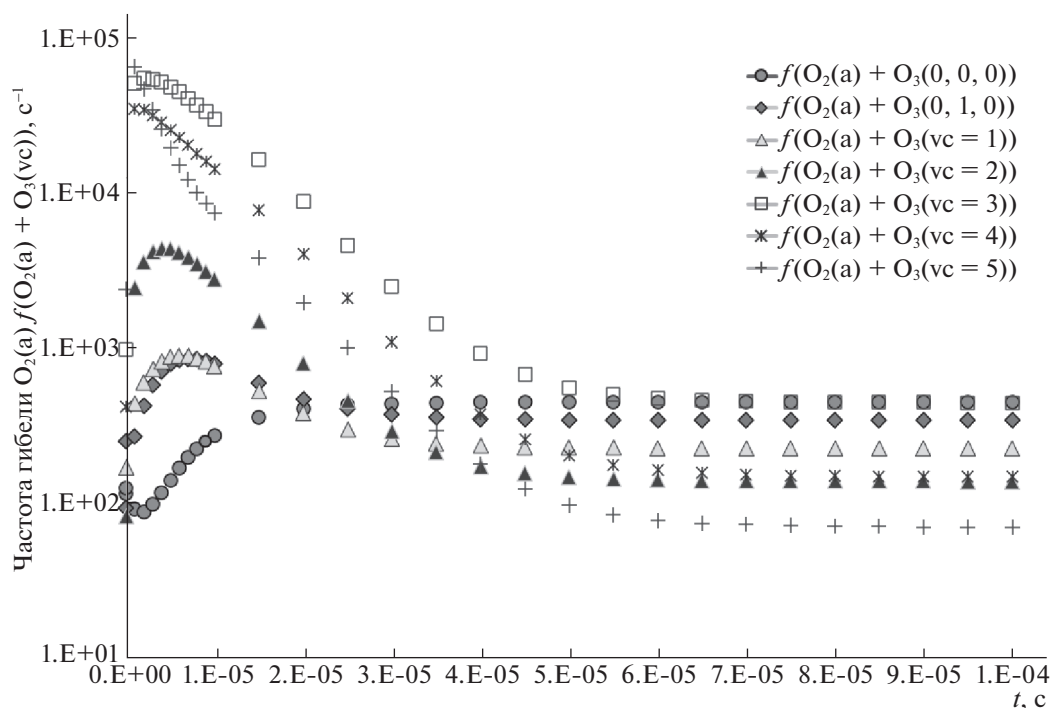
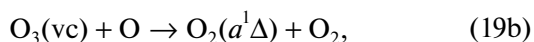
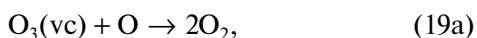


Рис. 5. Динамика частот гибели $O_2(a^1\Delta)$ в реакции $O_2(a^1\Delta) + O_3(v) = O(^3P) + 2O_2(X^3\Sigma)$ в экспериментальных условиях рис. 4.

рис. 5 для динамики частот гибели $O_2(a^1\Delta)$. При этом динамика всех колебательно-возбужденных состояний озона в условиях этого эксперимента очень близка к представленной на рис. 3а.

Следует отметить, что по сравнению с этими, наиболее важными и определяющими быстрый спад $O_2(a^1\Delta)$, реакциями другие реакции гибели и производства $O_2(a^1\Delta)$ имеют много меньшие скорости (на порядок и более). Тем не менее, здесь имеет смысл рассмотреть реакцию колебательно-возбужденного озона с атомами O (19) с двумя возможными каналами:



важную и для неполного восстановления озона, и для концентрации $O_2(a^1\Delta)$. Эта реакция влияет на концентрацию $O_2(a^1\Delta)$ как косвенным образом (посредством изменения концентраций $O_3(v) = 3-5$) и значит, скоростей гибели $O_2(a^1\Delta)$ в реакции (20), так и напрямую как возможный источник $O_2(a^1\Delta)$, если он присутствует в продуктах реакции — канал (19b).

Проблема продуктов реакции (19) мало исследована [34], и в большинстве моделей предполагается единственный канал (19a) с продуктами — двумя молекулами $O_2(X^3\Sigma)$. Предполагалось, что синглетного кислорода ($O_2(a^1\Delta)$ и $O_2(b^1\Sigma)$) не

должно быть в продуктах реакции (19) по косвенным результатам длинноволновых (>411 нм) фотолизоз озона [35]. В таких экспериментах $O(^1D)$ не может образовываться при фотодиссоциации озона, а наблюдаемый квантовый выход разрушения озона никогда не превышает 2 молекул/квант. При наличии $O_2(a^1\Delta)$ и/или $O_2(b^1\Sigma)$ в продуктах реакции (19) и, значит, дополнительного разрушения озона этот квантовый выход был бы больше двух [35]. Наш отдельный расчет таких условий красного (длинноволнового) фотолиза подтвердил эту аргументацию лишь для $O_2(b^1\Sigma)$, имеющего достаточно высокую константу скорости безбарьерной реакции (21) разрушения озона. Но для $O_2(a^1\Delta)$ с гораздо меньшей эффективностью разрушения озона такой вывод сделать нельзя, и канал (19b) с неизвестной долей продуктов $O_2(X^3\Sigma) + O_2(a^1\Delta)$ потенциально может существовать.

Более того, в более поздних, чем [35], работах по красному фотолизу был получен квантовый выход >2 (~ 2.3 молекул/квант) [34]. В этой монографии обсуждаются возможные механизмы, способные давать такие квантовые выходы при наличии в продуктах реакции (19) $O_2(a^1\Delta)$ и/или колебательно-возбужденных молекул $O_2(X^3\Sigma, v \geq 6)$ (и те, и другие способны давать дополнительное разложение озона). Авторы [34] считают бо-

лее реалистичным механизмом с $O_2(a^1\Delta)$ и показывают, что разложение озона в экспериментах по красному фотолизу можно описать с коэффициентом реакции (19b) $k_{19b} = (1 \pm 0.6) \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$, с долей 5–18% от полной константы реакции (19).

Мы попытались установить возможную долю этого канала, проведя двумерное моделирование (в рамках специально разработанной $2D(r, z)$ модели с учетом той же колебательной кинетики табл. 1) известных экспериментов [26]. В этих экспериментах изучалось производство $O_2(a^1\Delta)$ в длинной трубке с потоком газа O/N_2 (полученного добавлением NO в пострядную смесь N/N_2 при давлении несколько Торр), в который подмешиваются различные доли молекулярного кислорода $O_2(X^3\Sigma)$ (от 0 до 0.25 Торр). В работе [26] было обнаружено, что добавление $O_2(X^3\Sigma)$ вызывает резкий рост производства синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta)$ и изменения порядка m зависимости его образования от концентрации атомов O: от $m \sim 2$ в отсутствие добавления $O_2(X^3\Sigma)$ (соответствующего трехчастичной рекомбинации $2O + N_2 \rightarrow O_2(a^1\Delta) + N_2$) до $m \sim 1$ при увеличении доли $O_2(X^3\Sigma)$ в смеси до 3% и более. Предлагались различные объяснения влияния добавки $O_2(X^3\Sigma)$ на производство $O_2(a^1\Delta)$ [2, 26], однако конкретный механизм этого влияния нельзя считать окончательно установленным. Более того, наше нынешнее двумерное моделирование серии экспериментов [26] показало, что объяснить все эти экспериментальные результаты можно при наличии в реакции $O_3(v1, v2, v3)$ с атомом O канала производства $O_2(a^1\Delta)$ (19b) с долей $>10\%$. Как и в рассмотренной выше кинетике смесей и механизме быстрой гибели $O_2(a^1\Delta)$ после фотолиза озона, в условиях экспериментов [26] колебательно-возбужденный озон $O_3(v1, v2, v3)$ также играет важную роль, но только, наоборот, в ускорении производства $O_2(a^1\Delta)$ при добавлении $O_2(X^3\Sigma)$. Более подробно эти результаты будут представлены в отдельной работе.

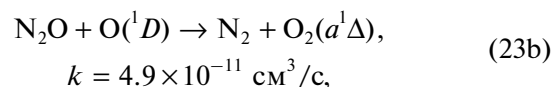
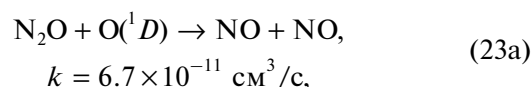
4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОЛИЗНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В $O_3/O_2/N_2O$ -СМЕСЯХ

Еще один интересный результат В. Аязова с соавторами в экспериментальном и теоретическом исследовании кинетики кислородных смесей после лазерного фотолиза озона касался измерения динамики атомарного кислорода методом титрования при добавлении N_2O в смесь $O_2/O_3/Ar$ (начальная температура $T = 300 \text{ К}$ и парциальные давления $p_{O_2} = 654 \text{ Торр}$, $p_{Ar} = 108 \text{ Торр}$, $p_{O_3} = 2.5 \text{ Торр}$, $p_{N_2O} = 2.8 \text{ Торр}$, плотность энергии в лазерном импульсе $E = 80 \text{ мДж/см}^2$) [6]. В этом

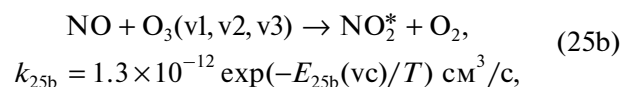
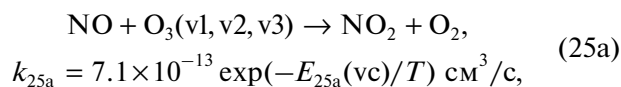
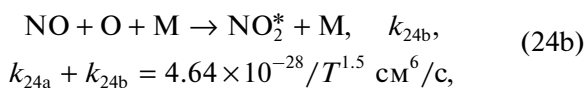
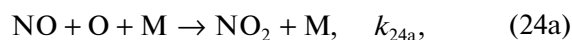
эксперименте измерялась динамика интенсивности $I(t, NO_2^*)$ хемилюминесцентного излучения NO_2^* на длине волны 600 нм. Относительная динамика $[O(^3P)](t)$ определялась в предположении, что эта эмиссия $I(t, NO_2^*) \sim [NO] \times [O(^3P)](t)$ генерируется только в реакции $O + NO + M \rightarrow NO_2^* + M$. При этом NO, формирующаяся как побочный продукт фотолиза озона в быстрой реакции $N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO$, сохраняет примерно постоянную концентрацию после окончания наработки NO (после расхода всего сверхравновесного $O(^1D)$).

Относительная динамика $[O](t)$, полученная В. Аязовым с соавторами из измеренной динамики $I(t, NO_2^*)$, при сравнении с их же модельными расчетами атомов оказалась медленнее спадающей во времени. Авторы работы [6] констатировали, что более приемлемое согласие можно получить при уменьшении классического коэффициента $k_{1a}(300 \text{ К})$ трехчастичной рекомбинации $O + 2O_2 \rightarrow O_3 + O_2$ в ~ 2 раза с 6×10^{-34} до $3.5 \times 10^{-34} \text{ см}^6/\text{с}$. Нам представляется, что такой подход вряд ли можно считать решением проблемы расхождения измеренных и расчетных результатов. Поэтому мы попытались рассмотреть другие возможности с помощью разработанной модели, в которую была добавлена N/O-химическая кинетика с коэффициентами скоростей реакций из [36–40] и с учетом реакций азотсодержащих компонентов с невозбужденным и колебательно-возбужденным озоном.

Сначала мы отметим наиболее важные реакции конверсии азот-содержащих компонентов после начального ограниченного ($<1\%$) разложения N_2O в реакциях:



с дальнейшими интерконверсиями в семействе NO_x ($x = 1-3$) в основных реакциях:



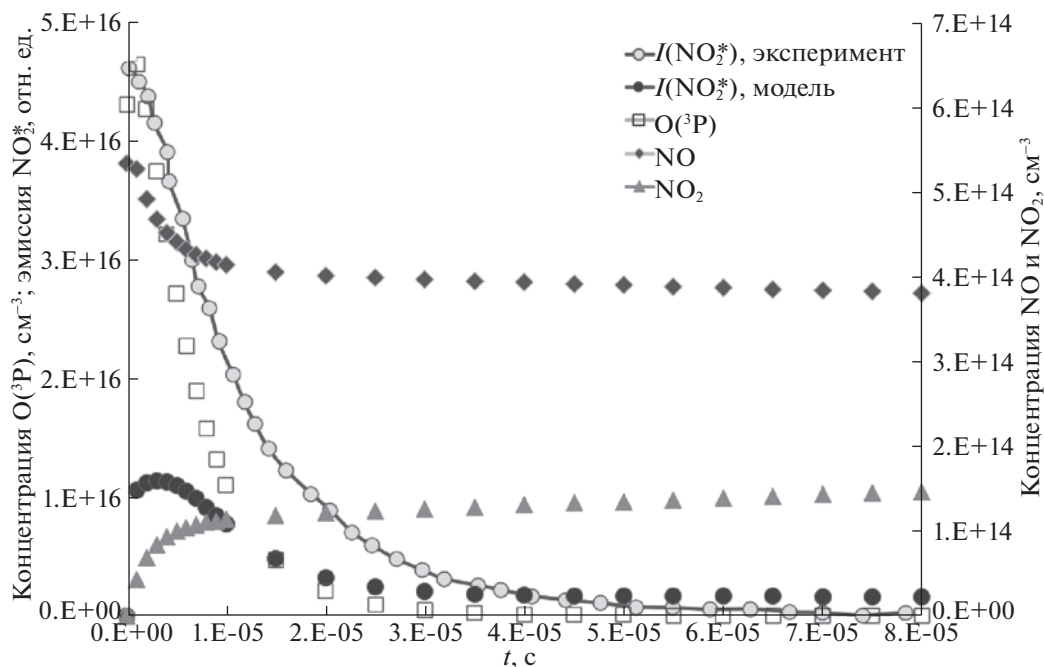
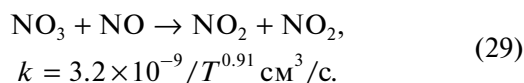
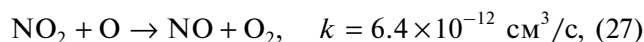
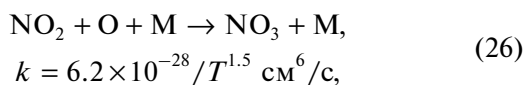


Рис. 6. Экспериментальная [6] и расчетная (обусловленная только реакцией (25b) динамика интенсивности излучения $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$, приведенные к максимуму расчетной концентрации $[\text{O}](t)$, и расчетная динамика концентраций O , NO и NO_2 после лазерного фотолиза смеси $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{Ar}/\text{N}_2\text{O}$ с начальными парциальными давлениями $p_{\text{O}_2} = 654 \text{ Торр}$, $p_{\text{Ar}} = 108 \text{ Торр}$, $p_{\text{O}_3} = 2.5 \text{ Торр}$, $p_{\text{N}_2\text{O}} = 2.8 \text{ Торр}$, температурой газа $T = 300 \text{ К}$ и плотностью лазерной энергии $E = 80 \text{ мДж/см}^2$.

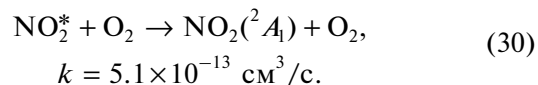


Здесь и ниже под NO_2 подразумевается основное состояние $\text{NO}_2(^2A_1)$.

Значительной конверсии в NO_3 (и другие более тяжелые компоненты) не происходит на рассматриваемых временах $t < 0.1 \text{ мс}$ ($[\text{NO}_3] < 2 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Начальная концентрация NO , нарабатанного в реакции (23a), не остается постоянной, а падает на $\sim 30\%$, накачивая главным образом NO_2 (рис. 6). Полный коэффициент скорости реакции (25) имеет более сложную, чем простую аррениусовскую, зависимость от температуры (как минимум, два канала с разными энергиями активации [39]).

Кроме основного электронного состояния $\text{NO}_2(^2A_1)$ в экзотермических реакциях (24a), (25a), в реакциях (24b), (25b) генерируются также виб-

ронные состояния NO_2^* (перемешанные уровни высоко возбужденных колебательных состояний $\text{NO}_2(^2A_{1,v})$ и нижнего электронного состояния $\text{NO}_2(^2B_2)$). Эмиссия с этих состояний и определяет хемилюминесценцию реакций (24b), (25b) [41]. Доля канала (25b) реакции $\text{O}_3(0,0,0)$ с NO оценивается в 12–18% [42]. При этом в рассматриваемых условиях около атмосферных давлений подавляющая доля NO_2^* тушится столкновительно [40]:



А оставшаяся доля высвечивается в виде широкополосного спектра хемилюминесценции NO_2^* .

Спектр хемилюминесценции реакции (24b) лежит в диапазоне 400–1400 нм с максимумом в области $\sim 600 \text{ нм}$ [43]. Спектр хемилюминесценции реакции (25b) (преимущественно с $\text{O}_3(0,0,0)$) простирается от 600 до 3100 нм с максимумом в области $\sim 1200 \text{ нм}$ [44], но в литературе есть также исследования, где коротковолновая граница хемилюминесценции смещена влево до 590 нм [45] и даже до 430 нм [46]. Можно ожидать, что для реакций NO с колебательно-возбужденным озоном коротковолновая граница будет смещаться далее

в коротковолновую область и вносить большой вклад в измеряемую интенсивность излучения NO_2^* на длине волны 600 нм в фотолизном эксперименте [6]. Но, как упоминалось выше, в методике титрования [6] предполагается, что единственным источником этого излучения NO_2^* является реакция (24b).

В наших модельных расчетах измеренную интенсивность излучения $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$ также нельзя объяснить только этим источником, интенсивность спадает заметно быстрее (пропорциональным произведению $[\text{O}](t)[\text{NO}](t)$ на рис. 6). Однако приблизиться к динамике экспериментальной интенсивности можно при добавлении второго хемилюминесцентного источника – реакций (25b) колебательно-возбужденного озона с NO . Возможные вклады в хемилюминесценцию (и, в частности, в интенсивность в области 600 нм) реакций колебательно-возбужденного озона $\text{O}_3(\nu \geq 1)$ с NO неизвестны так же, как неизвестны доля канала (24b) и его вклад в интенсивность $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$. Но наши расчеты и результаты эксперимента по титрованию [6] позволяют сделать вывод, что при сравнимых вкладах этих двух хемилюминесцентных реакций в интенсивность $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$ можно объяснить наблюдаемую разницу в динамике $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм}, t)$ и $[\text{O}](t)$.

Серии расчетов с различными вкладами реакций (25b) в $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$ в предположении их зависимости от колебательной энергии соответствующих состояний озона показали, что спад расчетной интенсивности $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$, обусловленной только реакцией (25b), получается заметно более медленным, чем спад источника излучения в реакции (24b), пропорциональный $\sim k_{24b}[\text{NO}] \times [\text{O}(^3P)](t)$ (рис. 6). В сумме вклады реакции (24b), (25b) могут обеспечить близкую к экспериментальной динамику эмиссии $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм}, t)$.

Колебательная энергия озона снижает энергию активаций реакций (25a), (25b) [40]. Для примера в расчете на рис. 6 эти энергии активаций были следующими: $E_{25a} = 1660, 600, 550, 500, 500, 500, 500 \text{ К}$ и $E_{25b} = 2590, 1550, 1450, 1350, 1200, 1100, 1000 \text{ К}$ для $\text{O}_3(0,0,0)$, $\text{O}_3(0,1,0)$ и $\text{O}_3(\nu = 1-5)$. Уточнение этих энергий и воспроизведение экспериментальной динамики эмиссии $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм}, t)$ вряд ли возможны без учета перемешивания вибронных состояний NO_2^* и в условиях неизвестности вкладов реакций (24b), (25b) в интенсивность $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во многих неравновесных условиях (например, при фотолизе озона или в послесвечении разрядной плазмы) колебательно-возбужденный озон $\text{O}_3(\nu)$ способен существенно (на порядки) увеличить конверсию нечетного кислорода в молекулярный кислород в реакциях $\text{O}_3(\nu)$ с атомами O (19) и разрушение озона в реакциях $\text{O}_3(\nu)$ с $\text{O}_2(a^1\Delta)$ (20). Увеличение скоростей реакций (19) и (20) происходит за счет уменьшения барьера этих реакций по сравнению с соответствующими барьерами реакций (~ 2060 и $\sim 2840 \text{ К}$) с невозбужденным озоном $\text{O}_3(0,0,0)$.

Роль этих эффектов и релаксацию колебаний озона необходимо учитывать в интерпретации многих экспериментальных результатов, особенно в условиях пониженных газовых температур. Однако до сих пор точно неизвестно, какие колебательные состояния озона являются ключевыми в этих эффектах и как снижаются барьеры реакций (19), (20) с увеличением числа ν колебательных квантов озона $\text{O}_3(\nu)$.

В данной работе для решения этой задачи была разработана кинетика колебательно-возбужденных состояний озона $\text{O}_3(\nu \leq 5)$, встроенная в химическую кинетику смесей $\text{O}/\text{N}/\text{Ar}$ и проведено моделирование различных фотолизных экспериментов.

Трехчастичные реакции (1), (2) – основные источники колебательно-возбужденного озона $\text{O}_3(\nu)$ вплоть до числа колебательных квантов $\nu = 5$ [21]. Результаты моделирования в данной работе указывают на важную роль высоко возбужденного озона ($\text{O}_3(\nu = 3-5)$) для динамики $\text{O}_2(a^1\Delta)$ и неполного восстановления озона в фотолизных экспериментах в смесях $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$. Показаны возможные проблемы титрования в смесях $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{N}_2\text{O}$ вследствие дополнительной хемилюминесценции NO_2^* реакции (25b) $\text{O}_3(\nu)$ с NO .

Разработанные модели с колебательной кинетикой озона позволили описать серию фотолизных экспериментов для различных смесей $\text{O}/\text{N}/\text{Ar}$ при газовых давлениях порядка атмосферного. Кроме того, измеренная методом CRDS динамика $\text{O}_3(0,0,0)$ в послесвечении разряда постоянного тока в трубке в кислороде при более низких давлениях ($p = 0.5-4 \text{ Торр}$), различных разрядных токах и температурах стенки трубки также хорошо воспроизводилась с использованием этой же схемы колебательной кинетики озона [11].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (РНФ № 21-72-10040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaufmann M., Gil-López S., López-Puertas M. et al. // Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics. 2006. V. 68. № 2. P. 202.
2. Vlasov M., Klopovsky K., Lopaev D. et al. // Cosmic Research. 1997. V. 35. № 3. P. 219.
3. Azyazov V.N., Heaven M.C. // International Journal of Chemical Kinetics. 2014. V. 47. № 2. P. 93.
4. Торбин А.П., Першин А.А., Азязов В.Н. // Физика и электроника. Изв. Самарск. научн. центра РАН. 2014. V. 16. № 4. P. 17.
5. Першин А.А., Торбин А.П., Хэвен М. и др. // Краткие сообщения по физике Физического института им. П.Н. Лебедева РАН. 2015. V. 12. P. 74.
6. Azyazov V.N., Mikheyev P., Postell D. et al. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 482. № 1–3. P. 56.
7. Torbin A.P., Mikheyev P.A., Pershin A.A. et al. // “Molecular Singlet Delta Oxygen Quenching Kinetics in the EOIL System” SPIE Proceedings 2015/02/03 2015
8. Lopaev D.V., Malykhin E.M., Zyryanov S.M. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2010. V. 44. № 1. P. 015202.
9. Marinov D., Guerra V., Guaitella O. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2013. V. 22. № 5. P. 055018.
10. Ellermann D., von Keudell A., Benedikt J. // Plasma Sources Science and Technology. 2012. V. 21. № 3. P. 034019.
11. Booth J.-P., Guaitella O., Baratte E. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. In print. 2022.
12. Klopovskii K., Kovalev A., Lopaev D. et al. // J. Exp. Theor. Phys. 1995. V. 80. P. 603.
13. Klopovskii K., Popov N., Proshina O. et al. // Plasma Physics Reports. 1997. V. 23. P. 165.
14. Kogelschatz U. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2003. V. 23. № 1. P. 1.
15. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989.
16. Mikheyev P.A., Demyanov A.V., Kochetov I.V. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2020. V. 29. № 1. P. 015012.
17. Зосимов А.В., Лунин В.В., Самойлович В.Г. и др. // Журн. физ. химии. 2016. V. 90. № 8. P. 1279.
18. Манкелевич Ю.А., Поройков А.Ю., Рахимова Т.В. и др. // Журн. физ. химии. 2016. V. 90. № 9. P. 1421.
19. Манкелевич Ю.А., Воронина Е.Н., Поройков А.Ю. и др. // Физика плазмы. 2016. V. 42. № 10. P. 912.
20. von Rosenberg C.W., Trainor D.W. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 6. P. 2442.
21. Rawlins W.T., Armstrong R.A. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 9. P. 5202.
22. Steinfeld J.I., Adler-Golden S.M., Gallagher J.W. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 4. P. 911.
23. Rawlins W.T. // J. Geophys. Res. 1985. V. 90. № A12. P. 12283.
24. Booth J.P., Chatterjee A., Guaitella O. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2022. V. 31. № 6. P. 065012.
25. Braginskii O.V., Vasilieva A.N., Klopovskiy K.S. et al. // J. Physics D: Applied Physics. 2005. V. 38. № 19. P. 3609.
26. Ali A.A., Ogryzlo E.A., Shen Y.Q. et al. // Canad. J. Physics. 1986. V. 64. № 12. P. 1614.
27. Castle K.J., Black L.A., Pedersen T.J. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 25. P. 4548.
28. Rawlins W.T., Caledonia G.E., Armstrong R.A. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 9. P. 5209.
29. Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F. et al. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1980. V. 9. № 2. P. 295.
30. Zeninari V., Tikhomirov B.A., Ponomarev Y.N. et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 4. P. 1835.
31. Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F. et al. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. № 4. P. 1259.
32. Kurylo M.J., Braun W., Kaldor A. et al. // J. Photochem. 1974. V. 3. № 1. P. 71.
33. Nikitin E.E., Umanskii S.Y. Theory of Slow Atomic Collisions. Springer Berlin Heidelberg, 1984.
34. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 478 с.
35. Ellis D.M., McGarvey J.J., McGrath W.D. // Nature Physical Science. 1971. V. 229. № 5. P. 153.
36. Manion J.A., Huie R.E., Levin R.D. et al. // NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2015.09: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320 2015.
37. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. № 3. P. 521.
38. Schurath U., Lippmann H.H., Jesser B. // Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie. 1981. V. 85. № 8. P. 807.
39. Savarino J., Bhattacharya S.K., Morin S. et al. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 19. P. 194303.
40. Hui K.K., Cool T.A. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 3. P. 1022.
41. Gudem M., Hazra A. // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 123. № 4. P. 715.
42. Adler-Golden S.M. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 2. P. 691.
43. Fontijn A., Meyer C.B., Schiff H.I. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 1. P. 64.
44. Clough P.N., Thrush B.A. // Trans. Farad. Soc. 1967. V. 63. P. 915.
45. Greaves J.C., Garvin D. // The Journal of Chemical Physics. 1959. V. 30. № 1. P. 348.
46. Tanaka Y., Shimayu M. // J. Sci. Research Inst. (Tokyo). 1949. V. 43. P. 241.