ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 5, с. 747–759

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

УДК 544.51

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫЙ ОЗОН В КИНЕТИКЕ O/N/AR-СМЕСЕЙ ПОСЛЕ ФОТОЛИЗА ОЗОНА

© 2023 г. Ю. А. Манкелевич[a,*], Т. В. Рахимова[a], Д. Г. Волошин[a,], А. А. Чукаловский[a]**

[a] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Москва, Россия*

**e-mail: ymankelevich@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. Азязова с соавторами. Проведено сравнение экспериментальной и расчетной динамики O_3 и $O_2(a^1\Delta)$ в различных $O_3/O_2/Ar$-смесях. Рассмотрены динамика хемилюминесцентного излучения NO_2^* в методике титрования и проблема применимости этой методики для измерения динамики O-атомов в $O_3/O_2/N_2O/Ar$-смеси. Проведен детальный анализ динамики различных состояний $O_3(v1,v2,v3)$ 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 $O_2(a^1\Delta)$ 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 обеспечиваются различными и какими именно колебательными состояниями $O_3(v1,v2,v3)$ в конкуренции с релаксацией колебательного возбуждения, остаются открытыми.

Трехчастичная реакция $O(^3P) + O_2(X^3\Sigma) + M \rightarrow$ $\rightarrow O_3(v1,v2,v3) + M$ 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 $O_3(v1,v2,v3)$ с общим числом квантов $vc = v1 + v2 + v3$ в колебательных модах вплоть до как минимум $vc = 5$. Неравновесное распределение этого источника $O_3(vc)$ нивелируется процессами колебательно-трансляционной (V–T) релаксации $O_3(vc) + M \leftrightarrow O_3(vc - 1) + M$, где M = O, O_2 и другие компоненты. Здесь и далее для простоты будут использоваться обозначения O и O_2 для основных состояний $O(^3P)$ и $O_2(X^3\Sigma)$. Реакции V–T-релаксации стремятся привести $O_3(vc)$ к равновесному с температурой газа распределению. Однако, возникающая и существующая неравновесность в колебательном распределении $O_3(vc)$ мо-

жет приводить к существенному ускорению гибели озона за счет реакций возбужденного O_3(vc) с атомами O и молекулами $O_2(a^1\Delta)$. Эффекты колебательно-возбужденных молекул O_3(vc) 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: $O_3(0,0,0)$, $O_3(0,1,0)$, $O_3(1,0,0)$, $O_3(1,0,1)$, $O_3(0,0,v3 = 1–8)$, 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 времяразрешенной абсорбционной спектроскопии) концентрации O_3 в фотолизных экспериментах в различных $O_3/O_2/Ar$-смесях. 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/см^2. Полное давление составляло 705 Торр в $O_3/O_2/Ar$-смесях [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 Азязов 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 смесях $O_2/O_3/Ar$ в фотолизной ячейке. Фотолиз 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 $O + NO + M \rightarrow \rightarrow NO_2^* + M$ на длине волны 600 нм) в дополнительном эксперименте с добавкой N_2O. Однако, как будет показано ниже, при фотолизе в таких смесях 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(vc) вплоть до vc = 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 Азязова 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 $O_3/O_2/Ar$-смесях. 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(v1,v2,v3) была встроена в химическую кинетику кислород-аргоновых смесей (разделы 2 и 3) и O/N/Ar-смесей (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 смесях 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. Азязова 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 $O_3(v1,v2,v3)$ с числом колебательных квантов $vc = v1 + v2 + v3$ 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 vc колебательных квантов $2 \le vc \le 5$. Учет состояний с верхней границей $vc = 5$ числа колебательных квантов является минимально необходимым, поскольку такие состояния производятся в трехчастичной рекомбинации $O + O_2 + M \rightarrow O_3(vc \le 5) + M$ [20–22].

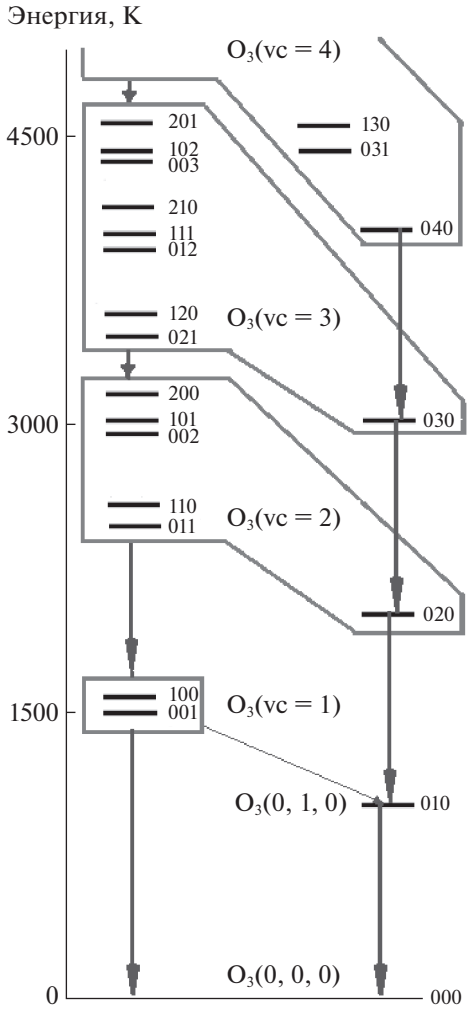

Рис. 1. Схема колебательных состояний озона $O_3(0,0,0)$, $O_3(0,1,0)$, $O_3(0,0,1)/O_3(1,0,0)$ и эффективных состояний $O_3(2 \le vc \le 5)$, включающих $O_3(v1,v2,v3)$-состояния с одинаковым числом колебательных квантов $vc = v1 + v2 + v3$. Для простоты схемы здесь не приведены верхнее состояние ($O_3(vc = 5)$), а в $O_3(vc = 4)$ приведены только три нижних состояния.

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 $O_3(vc \ge 2)$. При этом преобладает населенность нижних по энергии состояний $O_3(0,vc,0)$ с долей ~70% от полной населенности соответствующего эффективного состояния $O_3(vc)$ при температуре газа $T = 293$ K. В свою очередь обмен между эффективными состояниями происходит за счет столкновительной V-T- релаксации:

$$O_3(vc) + M \leftrightarrow O_3(vc - 1) + M, \quad vc = 2–5,$$

$$O_3(vc = 1) + M \leftrightarrow O_3(0,0,0) + M,$$

$$O_3(0,1,0) + M \leftrightarrow O_3(0,0,0) + M,$$

$M = O_2$ [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	$O(^3P) + 2O_2 \rightarrow O_3(vc \geq 1) + O_2$	$5.6 \times 10^{-29}/T^2$		[28]
1b	$O(^3P) + O_2 + Ar \rightarrow O_3(vc \geq 2) + Ar$	$3.53 \times 10^{-29}/T^2$		[7]
2	$O(^3P) + O_2 + O(^3P) \rightarrow O_3(vc \geq 1) + O(^3P)$	$2.15 \times 10^{-34}\exp(345/T)$		[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[а]	2.6×10^{-14} for $M = O_2$	$2.6 \times 10^{-14}\exp(-1029/T)$	[1]
5	$O_3(vc = 1) + O \leftrightarrow O_3(0,1,0) + O$	9.0×10^{-12}	$1.8 \times 10^{-11}\exp(-560/T)$	[22][б]
6	$O_3(vc = 1) + M \leftrightarrow O_3(0,1,0) + M$	2.5×10^{-14}	$5.0 \times 10^{-14}\exp(-560/T)$	[1]
7	$O_3(vc = 1) + O \leftrightarrow O_3(0,0,0) + O$	4.0×10^{-13}	$8.0 \times 10^{-13}\exp(-1590/T)$	[б]
8	$O_3(vc = 1) + M \leftrightarrow O_3(0,0,0) + M$	2.5×10^{-15}	$5.0 \times 10^{-15}\exp(-1590/T)$	[б]
9	$O_3(vc = 2) + O \leftrightarrow O_3(0,1,0) + O$	1.54×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12}\exp(-1029/T)$	[б]
10	$O_3(vc = 2) + M \leftrightarrow O_3(0,1,0) + M$	1.82×10^{-14}	$2.6 \times 10^{-14}\exp(-1029/T)$	[б]
11	$O_3(vc = 2) + O \leftrightarrow O_3(vc = 1) + O$	$3.08 \times 10^{-12}\exp(-531/T)$	$2.2 \times 10^{-12}\exp(-1029/T)$	[б]
12	$O_3(vc = 2) + M \leftrightarrow O_3(vc = 1) + M$	$3.64 \times 10^{-14}\exp(-531/T)$	$2.6 \times 10^{-14}\exp(-1029/T)$	[б]
13	$O_3(vc = 3) + O \leftrightarrow O_3(vc = 2) + O$	2.07×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12}\exp(-1029/T)$	[б]
14	$O_3(vc = 3) + M \leftrightarrow O_3(vc = 2) + M$	2.44×10^{-14}	$2.6 \times 10^{-14}\exp(-1029/T)$	[б]
15	$O_3(vc = 4) + O \leftrightarrow O_3(vc = 3) + O$	2.11×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12}\exp(-1029/T)$	[б]
16	$O_3(vc = 4) + M \leftrightarrow O_3(vc = 3) + M$	2.49×10^{-14}	$2.6 \times 10^{-14}\exp(-1029/T)$	[б]
17	$O_3(vc = 5) + O \leftrightarrow O_3(vc = 4) + O$	2.15×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12}\exp(-1029/T)$	[б]
18	$O_3(vc = 5) + M \leftrightarrow O_3(vc = 4) + M$	2.54×10^{-14}	$2.6 \times 10^{-14}\exp(-1029/T)$	[б]
19a	$O_3(vc) + O = 2O_2$	$6 \times 10^{-12}\exp(-E_{19}(vc)/T)$		[22][б]
19b	$O_3(vc) + O = O_2(a^1\Delta) + O_2$	$2 \times 10^{-12}\exp(-E_{19}(vc)/T)$		[22][б]
20	$O_3(vc) + O_2(a^1\Delta) = O(^3P) + 2O_2$	$5.2 \times 10^{-11}\exp(-E_{20}(vc)/T)$		[б]
21	$O_3(vc) + O_2(b^1\Sigma) = O(^3P) + 2O_2$	1.5×10^{-11}		[28]
22	$O_3(0,0,0) + O_2(b^1\Sigma) = O_3(vc = 5) + O_2(a^1\Delta)$	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 (см^6/с) для трехчастичных реакций (1),(2) и k_i (см^3/с) – для остальных реакций.
[б] Константы получены из известных констант для подобных реакций.

($v_{1,3} \leftrightarrow v_2 = 1$) $O_3(vc=1) + M \leftrightarrow O_3(0,1,0) + M$ [1]. Коэффициенты скоростей обратных релаксационных реакций озона выводились из условий детального баланса для обеспечения равновесного больцмановского колебательного распределения озона в нереагирующих 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 соответсвуют 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 (1а) было 1.6 в симметричной и антисимметричной (v1 и v3) валентных (stretching) модах и 3.7 в изгибной моде (v2). На основе экспериментальных данных и расчетов фотолизных экспериментов (проведенных в настоящей работе) и экспериментальных данных о послесвечении плазмы разряда постоянного тока [11] было установлено распределение по состояниям колебательного возбуждения озона в реакциях (1а), (2): 25, 36, 21, 11 и 7% для vc = 1–5 соответственно. Наиболее критичным для результатов расчетов было среднее число производимых колебательных квантов, и менее важно конкретное их распределение по состояниям озона. Использованные вероятности образования в состояниях $O_3(vc = 1–5)$ в продуктах реакций (1а), (2), не сильно отличались от стартовых распределений на рис. 11 из работы [29].

Немного более “горячее” распределение источников $O_3(vc)$ потребовалось для M = Ar (1b): 27, 43, 21, 9% для $O_3(vc = 2–5)$, 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(vc) в реакции (1b) должно быть сдвинуто дальше в сторону более высоких значений vc для описания неполного восстановления озона в различных O_3/O_2/Ar-смесях [5].

После определения вероятностей образования на разных уровнях колебательного возбуждения vc 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}(vc) и E_{20}(vc) 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 K. Такое возрастание k_{20} для O_3(vc) можно попытаться описать соответствующим понижением энергий активации E_{20}(vc) = 2840 $-f_{20}(E_{vc})$ с фактором $f_{20}(E_{vc})$ эффективности использования колебательной энергии [33]. По результатам наших расчетов упомянутых выше экспериментов с вариацией факторов $f_{20}(E_{vc})$ и $f_{19}(E_{vc})$ для E_{19}(vc)=2060–$f_{19}(E_{vc})$ были получены следующие наборы энергий активации:

E_{20} = 1900 K для O_3(0,1,0) и E_{20} = 1700, 1300, 0, 0, 0 K для O_3(vc = 1–5),

E_{19} = 1400 K для O_3(0,1,0) и E_{19} = 1200, 900, 0, 0, 0 K для O_3(vc = 1–5).

Основные реакционные механизмы конверсий в O/N/Ar и взаимодействие O_3(v1,v2,v3) 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. Азязова 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 ~3 × 10^{16} см$^{-3}$ в реакциях [4]:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2(a^1\Delta) + O(^1D), (\sim 90\%),$$

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2(X^3\Sigma) + O(^3P), (\sim 10\%)$$

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(v1,v2,v3) 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 (с ~3 × 10^{15} до ~3 × 10^{10} см$^{-3}$ в условиях эксперимента [6] с начальной концентрацией озона ~7.7 × 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 ~3 × 10^{-11} см^3/с при T = 300 K. 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(v1,v2,v3). Степень невосполнения 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)).

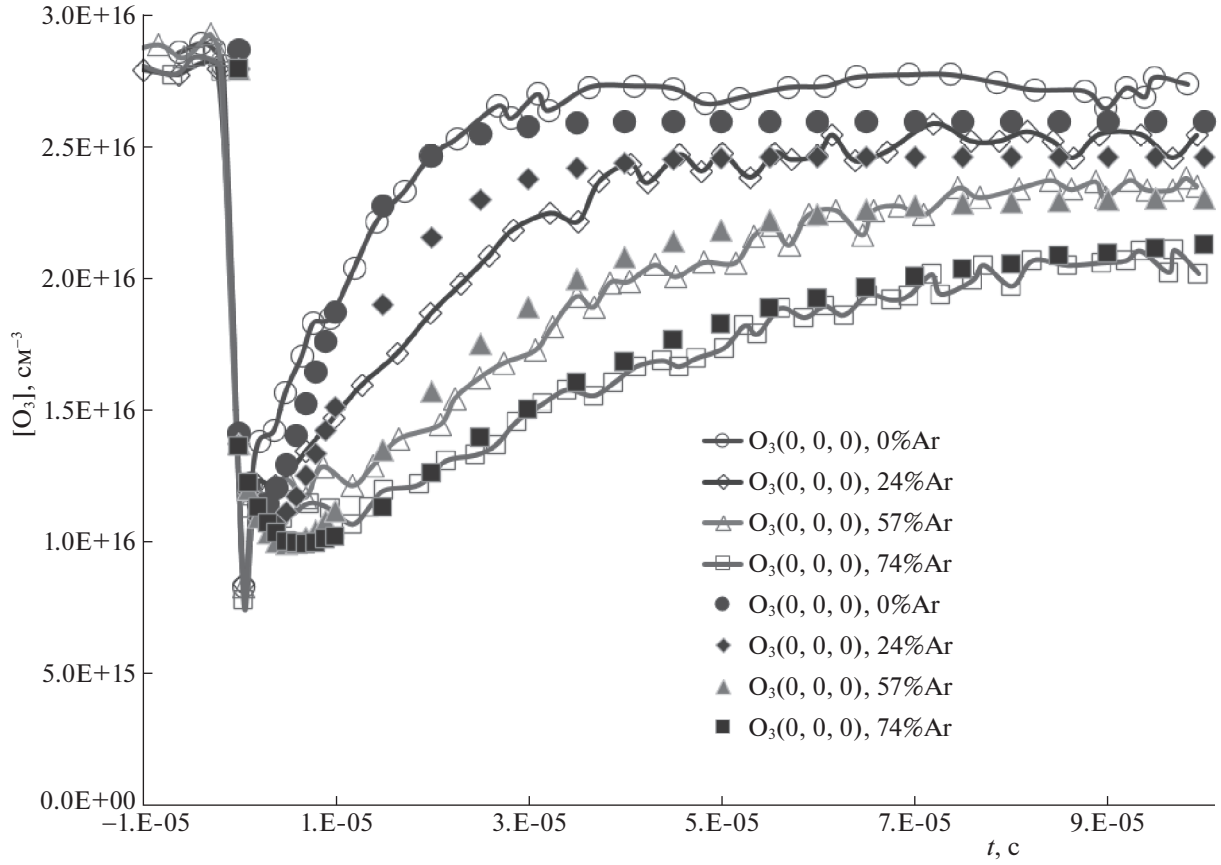

Рис. 2. Измеренная [2] (открытые символы) и расчетная (закрытые символы) динамика концентрации $O_3(0,0,0)$ до и после фотолиза озона в различных $O_2/O_3/Ar$-смесях. Полное давление p = 705 Торр, начальная газовая температура T = 300 K, начальная концентрация $[O_3]\sim 3 \times 10^{16}$ см$^{-3}$. Плотность лазерной энергии E = 70 мДж/см^2 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(v1,v2,v3) 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(v1,v2,v3) для M = Ar (раздел 2). Этот косвенный результат требует отдельного изучения и/или сложных сравнительных измерений степени возбуждения O_3(v1,v2,v3) 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) $\Sigma k_1(i)[O][O_2][M_i]$ 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; ~25% начального озона невозвратно 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(vc), $O(^3P)$ и $O_2(a^1\Delta)$ для $X_{Ar} = 0$ (рис. 3а) и 74% (рис. 3б). С учетом коэффициентов скорости реакции (19) для разных vc наиболее эффективно и быстро гибель нечетного кислорода происходит в реакции (19) с участием высоко возбужденного озона O_3(vc = 3–5). При этом, как видно, распад $[O(^3P)](t)$ более глубокий для смеси с $X_{Ar} = 0$ (до $[O(^3P)] \sim 10^{13}$ см$^{-3}$), чем для X_{Ar} = 74% ($[O(^3P)] > > 10^{14}$ 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(vc > 2) (рис. 3а). Напротив,

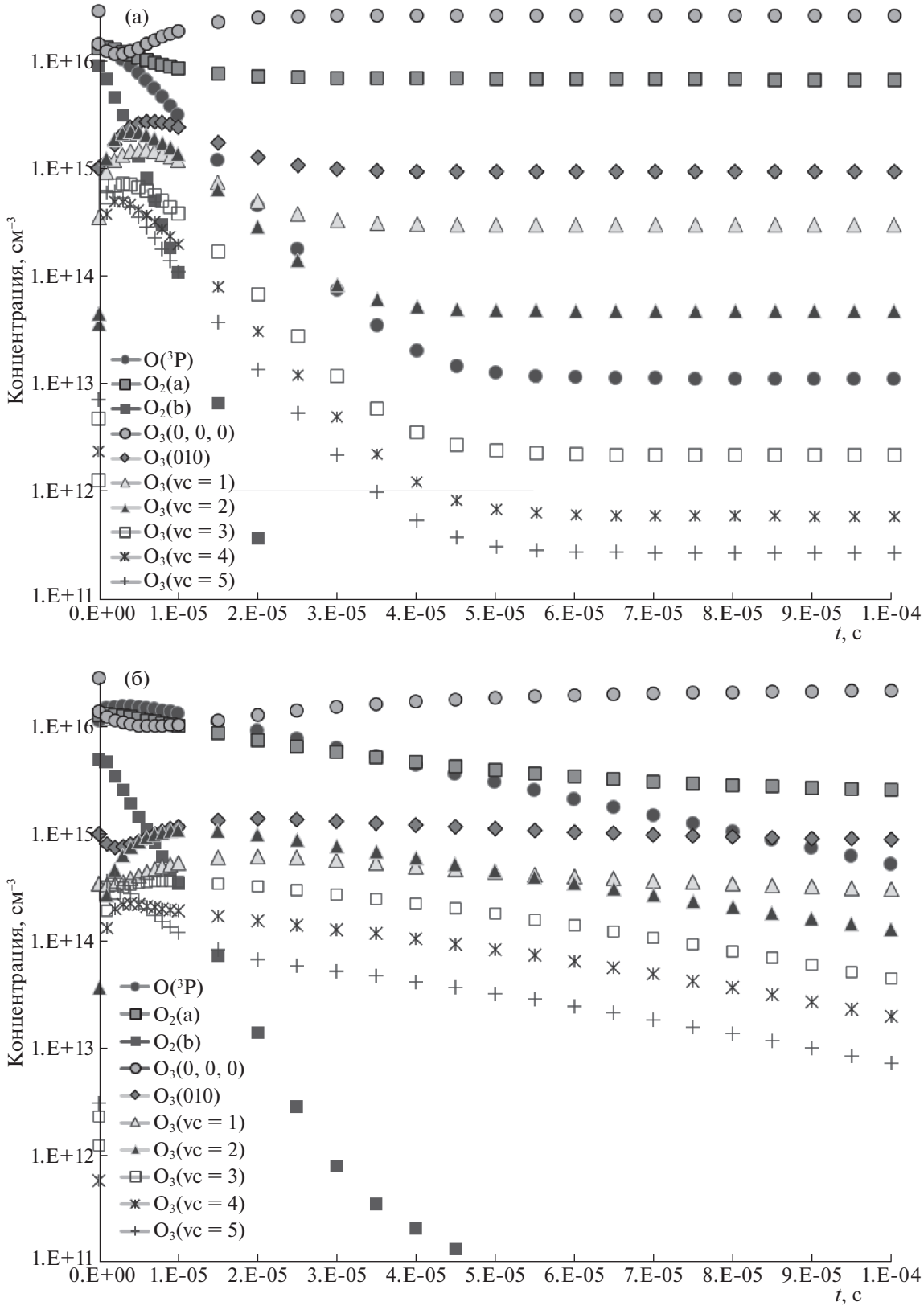

Рис. 3. Динамика концентраций колебательных состояний озона, O(^3P) и $O_2(a^1\Delta)$ в O_2/O_3/Ar-смесях в экспериментальных условиях рис. 2 для X_{Ar}=0(а) и 74%(б).

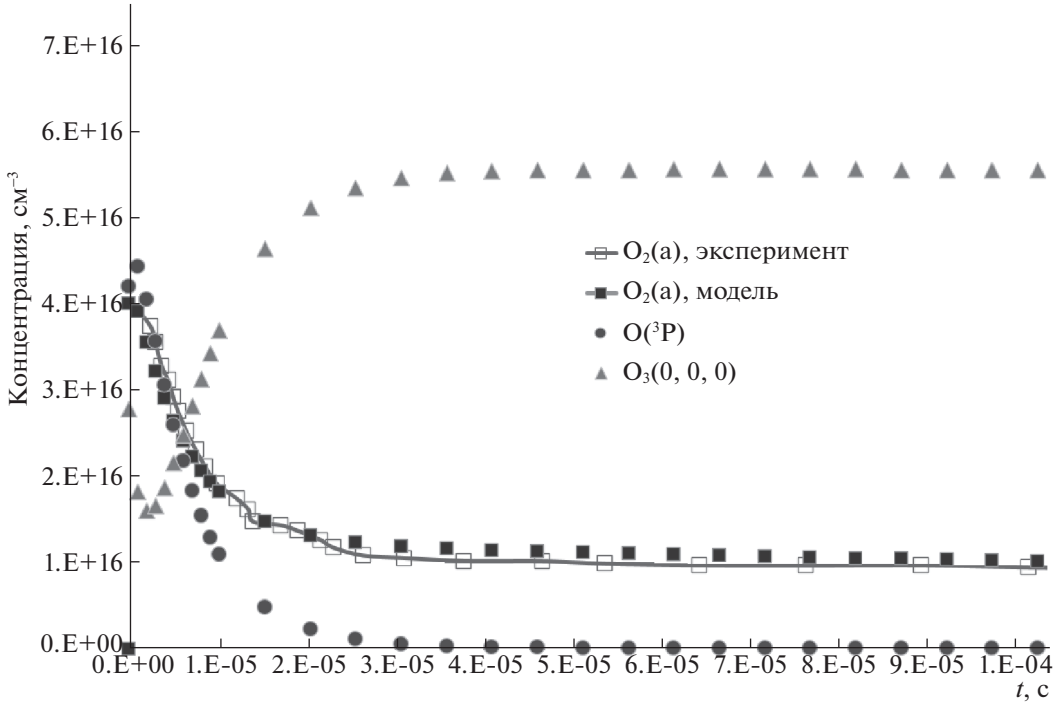

Рис. 4. Измеренная в [6] (открытые квадратные символы) интенсивность излучения $O_2(a^1\Delta)$ (произвольные единицы) и расчетная (сплошные символы) динамика концентраций $O_2(a^1\Delta)$, $O(^3P)$ и $O_3(0,0,0)$ до и после фотолиза озона KrF-лазером (248 нм) в смеси $O_2/O_3/Ar$ с парциальными давлениями $p_{O_2} = 680$, $p_{Ar} = 90$, $p_{O_3} = 2.4$ Торр, начальной газовой температурой $T = 300$ K и плотностью лазерной энергии $E = 80$ мДж/см^2 в импульсе длительностью 10 нс.

$[O_2(a^1\Delta)]$ падает значительнее 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. Азязова 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 масштабом, 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/см^2 в импульсе KrF-лазера на 248 нм и с начальной газовой температурой $T = 300$ K.

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. Азязов с соавторами показали в своей модели [3], что реакции $O_2(a^1\Delta)$ с колебательно-возбужденным озоном (с двумя и более колебательными квантами $O_3(vc \geq 2)$) могут обеспечить требуемые частоты гибели $O_2(a^1\Delta)$. Для этого в их упрощенной колебательной модели рассматривалось одно эффективное колебательное состояние $O_3(vc \geq 2)$, а его безбарьерная реакция с $O_2(a^1\Delta)$ имела высокий коэффициент скорости $k = 4.1 \times 10^{-11}$ см^3/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 $O_3(vc = 3–5)$ с 3–5 колебательными квантами, как видно из

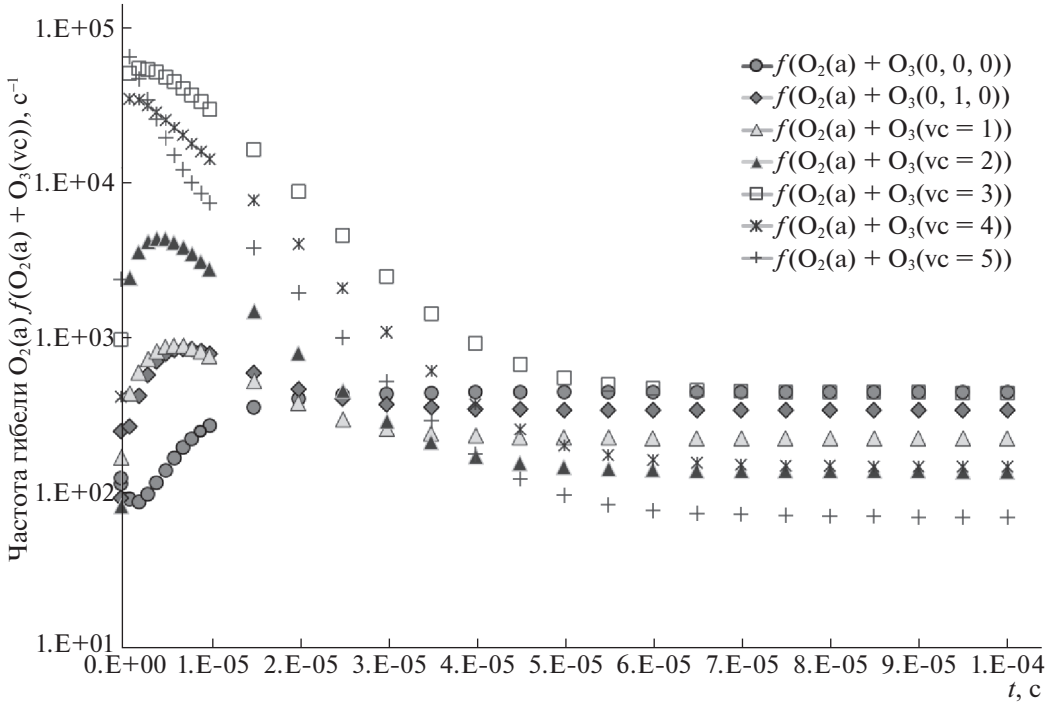

Рис. 5. Динамика частот гибели $O_2(a^1\Delta)$ в реакции $O_2(a^1\Delta) + O_3(vc) = O(^3P) + 2O_2(X^3\Sigma)$ в экспериментальных условиях рис. 4.

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:

$$O_3(vc) + O \rightarrow 2O_2, \qquad (19a)$$

$$O_3(vc) + O \rightarrow O_2(a^1\Delta) + O_2, \qquad (19b)$$

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 $O_3(vc = 3–5)$ 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) фотолизов озона [35]. В таких экспериментах $O(^1D)$ не может образовываться при фотодисоциации 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 механизм с $O_2(a^1\Delta)$ и показывают, что разложение озона в экспериментах по красному фотолизу можно описать с коэффициентом реакции (19b) $k_{19b} = (1 \pm 0.6) \times 10^{-15}$ см^3/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 постразрядную 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(vc = 3–5) 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. Азязова 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 (начальные температура $T = 300$ K и парциальные давления $p_{O_2} = 654$ Торр, $p_{Ar} = 108$ Торр, $p_{O_3} = 2.5$ Торр, $p_{N_2O} = 2.8$ Торр, плотность энергии в лазерном импульсе $E = 80$ 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. Азязовым 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 $k_{1a}(300\ K)$ трехчастичной рекомбинации $O + 2O_2 \rightarrow O_3 + O_2$ в ~2 раза с 6×10^{-34} до 3.5×10^{-34} см^6/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:

$$N_2O + O(^1D) \rightarrow NO + NO, \quad k = 6.7 \times 10^{-11}\ \text{см}^3/\text{с}, \tag{23a}$$

$$N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2(a^1\Delta), \quad k = 4.9 \times 10^{-11}\ \text{см}^3/\text{с}, \tag{23b}$$

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

$$NO + O + M \rightarrow NO_2 + M, \quad k_{24a}, \tag{24a}$$

$$NO + O + M \rightarrow NO_2^* + M, \quad k_{24b}, \quad k_{24a} + k_{24b} = 4.64 \times 10^{-28}/T^{1.5}\ \text{см}^6/\text{с}, \tag{24b}$$

$$NO + O_3(v1, v2, v3) \rightarrow NO_2 + O_2, \quad k_{25a} = 7.1 \times 10^{-13} \exp(-E_{25a}(vc)/T)\ \text{см}^3/\text{с}, \tag{25a}$$

$$NO + O_3(v1, v2, v3) \rightarrow NO_2^* + O_2, \quad k_{25b} = 1.3 \times 10^{-12} \exp(-E_{25b}(vc)/T)\ \text{см}^3/\text{с}, \tag{25b}$$

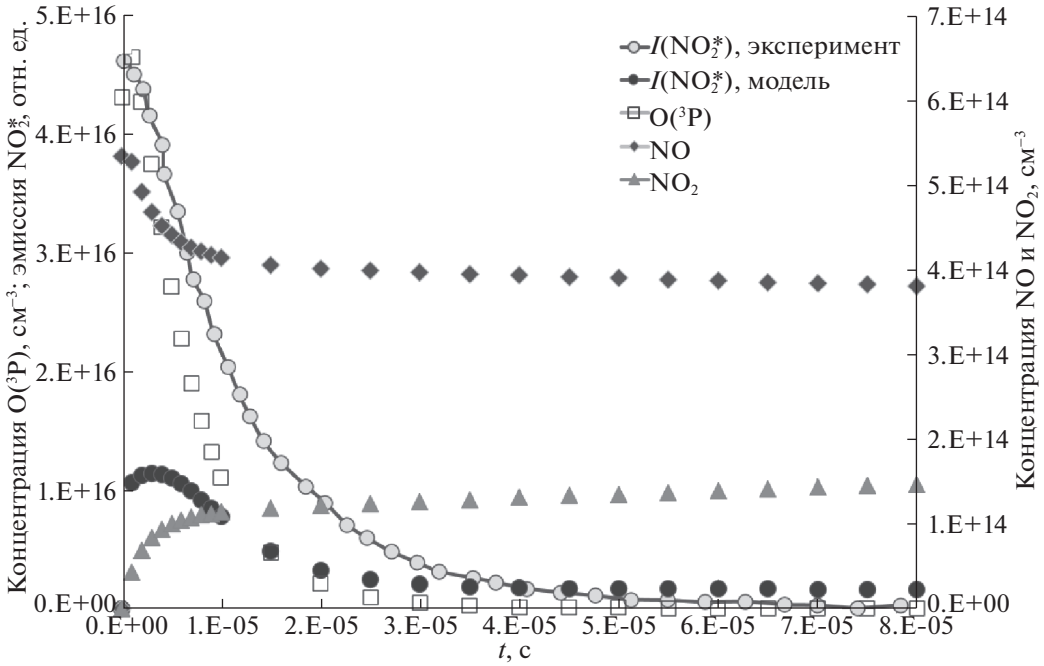

Рис. 6. Экспериментальная [6] и расчетная (обусловленная только реакцией (25b) динамика интенсивности излучения $I(NO_2^*$, 600 нм), приведенные к максимуму расчетной концентрации [O](t), и расчетная динамика концентраций O, NO и NO_2 после лазерного фотолиза смеси $O_2/O_3/Ar/N_2O$ с начальными парциальными давлениями p_{O_2} = 654 Торр, p_{Ar} = 108 Торр, p_{O_3} = 2.5 Торр, p_{N_2O} = 2.8 Торр, температурой газа T = 300 K и плотностью лазерной энергии E = = 80 мДж/см^2.

$$NO_2 + O + M \rightarrow NO_3 + M, \quad k = 6.2\times10^{-28}/T^{1.5}\ \text{см}^6/\text{с}, \tag{26}$$

$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2, \quad k = 6.4\times10^{-12}\ \text{см}^3/\text{с}, \tag{27}$$

$$NO_3 + O \rightarrow NO_2 + O_2, \quad k = 1.3\times10^{-11}\ \text{см}^3/\text{с}, \tag{28}$$

$$NO_3 + NO \rightarrow NO_2 + NO_2, \quad k = 3.2\times10^{-9}/T^{0.91}\ \text{см}^3/\text{с}. \tag{29}$$

Здесь и ниже под NO_2 подразумевается основное состояние $NO_2(^2A_1)$.

Значительной конверсии в NO_3 (и другие более тяжелые компоненты) не происходит на рассматриваемых временах t < 0.1 мс ([NO_3] <2 × × 10^{13} см$^{-3}$). Начальная концентрация NO, наработанного в реакции (23a), не остается постоянной, а падает на ~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 $NO_2(^2A_1)$ в экзотермических реакциях (24a), (25a), в реакциях (24b), (25b) генерируются также вибронные состояния NO_2^* (перемешанные уровни высоко возбужденных колебательных состояний $NO_2(^2A_1$,v) и нижнего электронного состояния $NO_2(^2B_2)$). Эмиссия с этих состояний и определяет хемилюминесценцию реакций (24b), (25b) [41]. Доля канала (25b) реакции 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]:

$$NO_2^* + O_2 \rightarrow NO_2(^2A_1) + O_2, \quad k = 5.1\times10^{-13}\ \text{см}^3/\text{с}. \tag{30}$$

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 ~600 нм [43]. Спектр хемилюминесценции реакции (25b) (преимущественно с O_3(0,0,0)) простирается от 600 до 3100 нм с максимумом в области ~1200 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 больший 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 $I(NO_2^*, 600\text{ нм})$ также нельзя объяснить только этим источником, интенсивность спадает заметно быстрее (пропорциональным произведению $[O](t)[NO](t)$ 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 $O_3(vc \geq 1)$ с NO неизвестны так же, как неизвестны доля канала (24b) и его вклад в интенсивность $I(NO_2^*, 600\text{ нм})$. Но наши расчеты и результаты эксперимента по титрованию [6] позволяют сделать вывод, что при сравнимых вкладах этих двух хемилюминесцентных реакций в интенсивность $I(NO_2^*, 600\text{ нм})$ можно объяснить наблюдаемую разницу в динамике $I(NO_2^*, 600\text{ нм}, t)$ и $[O](t)$.

Серии расчетов с различными вкладами реакций (25b) в $I(NO_2^*, 600\text{ нм})$ в предположении их зависимости от колебательной энергии соответствующих состояний озона показали, что спад расчетной интенсивности $I(NO_2^*, 600\text{ нм})$, обусловленной только реакцией (25b), получается заметно более медленным, чем спад источника излучения в реакции (24b), пропорциональный $\sim k_{24b}[NO] \times [O(^3P)](t)$ (рис. 6). В сумме вклады реакции (24b), (25b) могут обеспечить близкую к экспериментальной динамику эмиссии $I(NO_2^*, 600\text{ нм}, t)$.

Колебательная энергия озона снижает энергию активаций реакций (25a), (25b) [40]. Для примера в расчете на рис. 6 эти энергии активаций были следующими: $E_{25a} = 1660, 600, 550, 500, 500, 500, 500$ K и $E_{25b} = 2590, 1550, 1450, 1350, 1200, 1100, 1000$ K для $O_3(0,0,0)$, $O_3(0,1,0)$ и $O_3(vc = 1–5)$. Уточнение этих энергий и воспроизведение экспериментальной динамики эмиссии $I(NO_2^*, 600\text{ нм}, t)$ вряд ли возможны без учета перемешивания вибронных состояний NO_2^* и в условиях неизвестности вкладов реакций (24b), (25b) в интенсивность $I(NO_2^*, 600\text{ нм})$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во многих неравновесных условиях (например, при фотолизе озона или в послесвечении разрядной плазмы) колебательно-возбужденный озон $O_3(vc)$ способен существенно (на порядки) увеличить конверсию нечетного кислорода в молекулярный кислород в реакциях $O_3(vc)$ с атомами O (19) и разрушение озона в реакциях $O_3(vc)$ с $O_2(a^1\Delta)$ (20). Увеличение скоростей реакций (19) и (20) происходит за счет уменьшения барьера этих реакций по сравнению с соответствующими барьерами реакций (~2060 и ~2840 K) с невозбужденным озоном $O_3(0,0,0)$.

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 vc колебательных квантов озона $O_3(vc)$.

В данной работе для решения этой задачи была разработана кинетика колебательно-возбужденных состояний озона $O_3(vc \leq 5)$, встроенная в химическую кинетику смесей O/N/Ar и проведено моделирование различных фотолизных экспериментов.

Трехчастичные реакции (1), (2) – основные источники колебательно-возбужденного озона $O_3(vc)$ вплоть до числа колебательных квантов $vc = 5$ [21]. Результаты моделирования в данной работе указывают на важную роль высоко возбужденного озона ($O_3(vc = 3–5)$) для динамики $O_2(a^1\Delta)$ и неполного восстановления озона в фотолизных экспериментах в смесях $O_3/O_2/Ar$. Показаны возможные проблемы титрования в смесях $O_3/O_2/Ar/N_2O$ вследствие дополнительной хемилюминесценции NO_2^* реакции (25b) $O_3(vc)$ с NO.

Разработанные модели с колебательной кинетикой озона позволили описать серию фотолизных экспериментов для различных смесей O/N/Ar при газовых давлениях порядка атмосферного. Кроме того, измеренная методом CRDS динамика $O_3(0,0,0)$ в послесвечении разряда постоянного тока в трубке в кислороде при более низких давлениях ($p = 0.5–4$ 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. *Ellerweg 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. *Braginskiy 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.