

УДК 629.78

МЕХАНИЗМ ГИБЕЛИ ОЗОНА В ПРИСУТСТВИИ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА

© М.А. Федотова¹, А.А. Першин^{1,2}, А.П. Торбин^{1,2}¹ Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН,
г. Самара, Российская Федерация,² Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, г. Самара, Российская Федерация

e-mail: anchizh93@gmail.com; torbinalex@gmail.com

В работе исследованы абсорбционные время-разрешенные профили озона и эмиссионные сигналы в районе 567 нм в смеси O₃-N₂ после фотолиза. Процессы с участием активных форм кислорода, таких как электронно- и колебательно-возбужденные молекулы кислорода O² и озона O³, а также атомы O, являются ключевыми компонентами в атмосферной химии, кинетике кислородосодержащей плазмы и активной среде кислородно-йодного лазера. Обнаружен ранее не наблюдаемый эффект быстрой гибели озона. На сегодняшний день научный интерес представляет изучение процессов гибели термализованного озона в присутствии других активных форм кислорода. Показано, что основной вклад в гибель O₃ в постфотолизной зоне вносит реакционный процесс O₃+O₂(a¹Δ_g, v>2), где O₂(a¹Δ_g, v>2) – молекула колебательно-возбужденного синглетного кислорода, нарабатываемая в результате столкновительной релаксации продуктов рекомбинации атомов кислорода O+O+N₂. Продемонстрировано, что быстрая гибель O₃ происходит при наличии в смеси O₂(c¹Σ_u⁻), на основании чего предложен новый механизм кинетики озона. В рамках данной работы предложен механизм гибели озона после фотолиза в смеси O₃-N₂ (см. таблицу).

Таблица. Реакции, дополняющие модель из работы [3]

№	Реакция	Константа скорости	Источник
1	O + O + N ₂ → продукты	3 × 10 ⁻³³ см ⁶ /с	[7]
1a	O + O + N ₂ → O ₂ * + N ₂	0,25 × k ₁	Данная работа
1b	O + O + N ₂ → O ₂ (a ¹ Δ _g , v>2) + N ₂	0,75 × k ₁	Данная работа
2	O ₂ * + O → O ₂ (a ¹ Δ _g , v>2) + O	1,3 × 10 ⁻¹¹ см ³ /с	[8]
3	O ₂ (a ¹ Δ _g , v>2) + O → O ₂ (a ¹ Δ _g) + O	1,2 × 10 ⁻¹² см ³ /с	[1]
4	O ₂ (a ¹ Δ _g , v>2) + O ₃ → O ₂ + O ₂ + O	~ 10 ⁻¹¹ см ³ /с	Данная работа
5	O ₂ * + O ₃ → O ₂ (a ¹ Δ _g , v>2) + O ₂ + O	~ 10 ⁻¹⁰ см ³ /с	Данная работа
6	O ₂ * + N ₂ → O ₂ + N ₂	9 × 10 ⁻¹⁵ см ³ /с	[6]
7	O ₂ (a ¹ Δ _g , v>2) + N ₂ → O ₂ + N ₂	9 × 10 ⁻¹⁶ см ³ /с	[1]

Регистрация временных профилей озона производилась методом абсорбционной спектроскопии на установке. Анализ экспериментально полученных временных профилей озона и эмиссионного сигнала 567 нм перехода O₂(c¹Σ_u⁻, v=0) → O₂(a¹Δ_g, v=5) проводился на основании кинетических уравнений, представленных в [3; 4], с учетом реакций из таблицы [2–10]. Для оценки значений констант скорости процессов

(4) и (5) использовались численное решение системы дифференциальных уравнений и его сопоставление с полученными в эксперименте временными профилями в системе COMSOL. Наблюдается хорошее согласие с экспериментом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90265.

Библиографический список

1. Pejaković D.A., Campbell Z., Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slinger T.G. Collisional relaxation of $O_2(X^3\Sigma_g^-, v=1)$ and $O_2(a^1\Delta_g, v=1)$ by atmospherically relevant species // *The Journal of chemical physics*. 2011. V. 135, № 9. P. 094309.
2. Heaven M.C. Recent advances in the development of discharge-pumped oxygen-iodine lasers // *Laser & Phot. Rev.* 2010. V. 4. P. 671–683.
3. Першин А.А., Торбин А.П., Хэвен М., Азязов В.Н. Эффект неполного возобновления озона в присутствии активных форм кислорода // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2015. Т. 42, №. 12. С. 74-82.
4. Торбин А.П., Першин А.А., Мебель А.М., Азязов В.Н. Релаксация колебательно-возбужденного озона на СО // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2018. Т. 45, №. 3. С. 3–8.
5. Krasnopolsky V.A. Oxygen emissions in the night airglow of the Earth, Venus and Mars // *Planetary and space science*. 1986. V. 34, № 6. P. 511–518.
6. Krasnopolsky V.A. Excitation of the oxygen nightglow on the terrestrial planets // *Planetary and space science*. 2011. V. 59. P. 754–766.
7. Smith G.P., Robertson R. Temperature dependence of oxygen atom recombination in nitrogen after ozone photolysis // *Chemical Physics Letters*. 2008. V. 458, №. 1–3. P. 6–10.
8. Kenner R.D., Ogryzlo E.A. Quenching of the $O_2(A, v=2 \rightarrow X, v=5)$ Herzberg I band by $O_2(a)$ and O // *Canadian journal of physics*. 1984. V. 62, № 12. P. 1599–1602.
9. Smith I.W.M. The role of electronically excited states in recombination reactions // *International journal of chemical kinetics*. 1984. V. 16, № 4. P. 423–443.
10. Slinger T.G., Copeland R.A. Energetic oxygen in the upper atmosphere and the laboratory // *Chemical reviews*. 2003. V. 103, № 12. P. 4731–4766.