

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.51

МЕХАНИЗМЫ ПРОИЗВОДСТВА И ГИБЕЛИ СИНГЛЕТНОГО
КИСЛОРОДА И ОЗОНА В БЫСТРОПРОТОЧНЫХ ГАЗОВЫХ
СМЕСЯХ O/O₂/N₂

© 2025 г. Ю.А. Манкелевич^a, *, Т.В. Рахимова^a, Д.Г. Волошин^a, А.А. Чукаловский^a

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скobelыцина, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 11.07.2024 г.

Принята к публикации 15.07.2024 г.

С помощью численной пространственно-двумерной модели описаны имеющиеся в литературе экспериментальные результаты измерений концентраций O₂(a¹Δ_g) и O₂(b¹Σ_g⁺) в быстропроточной газовой системе, в которой отсутствуют плазмохимические процессы с участием электронов и ионов. Получены зависимости профилей концентрации O₂(a¹Δ_g) и O₂(b¹Σ_g⁺) от давления газа, доли атомов O в O/N₂ смесях и добавок O₂ в газовую смесь. Показана необходимость учета в модели детальной колебательной кинетики озона и процессов его образования на поверхности трубы. Предложена трактовка реакции трехтельной рекомбинации атомов O на M = N₂, O₂ с учетом обратной реакции диссоциации образующейся высоковозбужденной молекулы и получена функциональная зависимость результирующего коэффициента k_{rec}(T) – скорости трехтельной рекомбинации, хорошо согласующаяся с измеренными температурными зависимостями k_{rec}(T). Получены каналы дальнейшей релаксации образующихся возбужденных молекул и атомов кислорода.

Ключевые слова: синглетный кислород, рекомбинация атомов кислорода, колебательно-возбужденный озон, быстропроточная газовая система, двумерное моделирование

DOI: 10.31857/S0044453725010014, **EDN:** EJFCCN

1. ВВЕДЕНИЕ

Химическая и плазмохимическая кинетика в кислороде и его смесях с азотом давно и интенсивно изучалась и продолжает изучаться в рамках различных тематик, таких как химия атмосферы [1–3], электроразрядная плазма и ее распад [4–9], озонаторы на основе барьерных разрядов [10–15], лазерный фотолиз озона и кислорода [3, 16–18], кинетика химических конверсий в быстропроточных реакторах [19, 20]. Несмотря на большое число публикаций и исследований по этим темам, некоторые важные аспекты кислородной химической кинетики остаются еще не до конца изученными. Например, остается открытым вопрос о механизмах и первичных продуктах реакции трехтельной рекомбинации кислорода O + O + M → O₂* + M (M=O₂, N₂), а также последующие перемешивание и релаксация возбужденных продуктов O₂* в нижележащие электронные состояния молекулярного кислорода [21]. Такие прямые и ступенчатые релаксационные процессы во многих системах могут являться важными

источниками синглетного кислорода O₂(a¹Δ_g) и O₂(b¹Σ_g⁺).

В случаях разрядной плазмы скорость процессов релаксационного заселения O₂(a¹Δ_g) и O₂(b¹Σ_g⁺) с верхних возбужденных состояний O₂ обычно много меньше скорости процессов возбуждения электронным ударом O₂(a¹Δ_g) и O₂(b¹Σ_g⁺) из основного состояния O₂(X³Σ_g⁻).

Поэтому для изучения процесса трехтельной рекомбинации и релаксации ее продуктов больше подходят не плазменные системы, а такие, как эксперименты в быстропроточных газовых системах с рекомбинирующим атомарным кислородом в O/N₂-смесях. Кроме того, в серии работ Огризло и др. [19, 20] в подобных системах была получена нетривиальная динамика концентраций O₂(a¹Δ_g) и O₂(b¹Σ_g⁺) в различных O/N₂-смесях с и без подмешивания O₂ в начальные потоки рекомбинирующего газа. Так, в этих работах для различных давлений и смесей газов наблюдались резкие всплески свечения O₂(a¹Δ_g) и O₂(b¹Σ_g⁺) сразу после зоны подмешивания в поток разных долей O₂. При этом

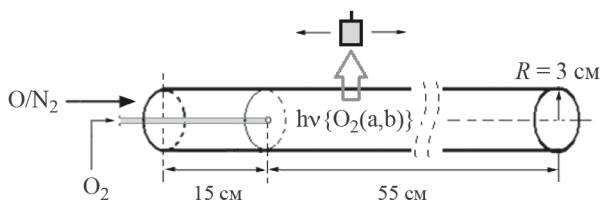


Рис. 1. Схема быстропроточной газовой системы.

ожидалось увеличение гибели синглетного кислорода в реакциях с O_3 за счет дополнительной наработки озона в реакции $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$, т.е. противоположный наблюдаемому эффект добавок O_2 . На данный момент в литературе отсутствует детальное описание механизмов наработки синглетного кислорода в рассматриваемых экспериментах, а также не достигнуто количественное объяснение полученных результатов, которое требует как минимум двумерного 2D(r, z)-моделирования.

Серии экспериментов по длинноволновому (с длиной волны лазера > 411 нм) фотолизу озона [22] указывали на то, что в реакции O_3 с O существует канал с продуктами $O_2(a^1\Delta_g) + O_2$, доля которого не превышает 20%. Недавно авторами настоящей работы было проведено моделирование [23] экспериментов по лазерному фотолизу озона [16–18], где также измерялась динамика быстрого распада $O_2(a^1\Delta_g)$. Авторами была развита модель колебательной кинетики молекул озона, которая показала, что озон $O_3(v1, v2, v3)$ в различных колебательных состояниях помимо известного разрушения синглетного кислорода в реакции $O_2(a^1\Delta_g) + O_3(v) \rightarrow O + O_2 + O_2$, может в определенных условиях быть и его превалирующим источником в реакциях $O_3(v1, v2, v3) + O \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O_2$. Таким образом, результаты экспериментов [19, 20] представляют возможность верификации такого источника $O_2(a^1\Delta_g)$, введенного в модели [23], а также установления доли канала наработки $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в реакции $O_3(v1, v2, v3) + O \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2$. Для расчетов экспериментов [19, 20] в данной работе была использована двумерная 2D(r, z)-модель, адаптированная к параметрам и условиям экспериментов в быстропроточном реакторе, с учетом развитой химической кинетики из работ [23, 24]. Кроме этого, в модели кинетики был опробован новый подход, позволяющий аналитически рассчитать наблюдаемые в экспериментах температурные зависимости коэффициента скорости трехтельной рекомбинации атомов O . В разделе 2 настоящей работы дается описание этого подхода, приводится кинетика O/N -смесей, определяющая основные результаты двумерного моделирования экспериментов [19, 20]. В разделе 3 приводятся результаты расчетов аксиальных и радиальных распределений концентраций компонент и сравнение

с экспериментальными профилями концентраций $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ для разных параметров и условий эксперимента (давления в трубке, доли атомов O в смеси и давления подмешиваемого O_2).

2. 2D-МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ В БЫСТРОПРОТОЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ $O/O_2/N_2$

2.1. 2D(r, z)-модель и схема быстропроточной газовой системы

В данной работе проведено 2D(r, z)-моделирование быстропроточной газовой системы в основной трубке (длиной 70 см и радиусом 3 см), в которую поступали различные заданные потоки атомов O и молекул N_2 и вдоль которой проводились измерения излучения синглетного кислорода. На расстоянии 15 см по потоку в осевой зоне ($r=0$) проводилось подмешивание разных потоков молекул O_2 . В эксперименте это делалось через двигавшуюся по оси тонкую трубку, оканчивающуюся впускным патрубком (multiple-jet inlet). Упрощенная схема такой системы, использованная в нашем 2D-моделировании экспериментов Огризло и др. [19, 20], представлена на рис. 1.

В самой трубке не было дополнительных процессов активации, а стенки трубы покрывались воском (halogen wax) для уменьшения вероятностей поверхностной гибели радикалов, в первую очередь, атомов O (в [19] использовали еще и фосфорную кислоту (phosphoric acid) с теми же результатами, что и для воска). В дополнительной тонкой трубке радиусом 0.5 см поток N_2 активировался СВЧ-разрядом и далее в этот частично диссоциированный поток азота (N/N_2) подмешивался поток NO , добиваясь полной конвертации атомов N в реакции $N + NO \rightarrow O + N_2$ и минимизации остатка NO молекул. Полученный таким образом поток O/N_2 вводился сверху в начало основной трубы, где измерялись аксиальные профили излучения синглетного кислорода (рис. 1).

Измеряемое вдоль трубы излучение синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + hv(1270 \text{ нм})$ [19] и $O_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + hv(762 \text{ нм})$ [20] калибровалось по известному источнику эмиссии NO_2^* . Подробно детали диагностических систем, других параметров экспериментальной установки, исследуемых режимов и полученных результатов описаны в [19, 20]. Здесь экспериментальные результаты для использованных в расчетах режимов будут представлены далее вместе с расчетными распределениями.

Разработанная двумерная модель 2D(r, z) включала в себя уравнения сохранения массы, импульсов, внутренней энергии реакционной газовой смеси (с учетом компонент в основном и возбужденных состояниях), уравнения состояния

и термохимические данные используемых компонент. Уравнения модели подробно описаны в [25] для цилиндрического реактора с горячей нитью и в [26] для 2D(r, z)-модели СВЧ-разряда в цилиндрическом резонаторе. Данные уравнения решались численно в цилиндрической геометрии до достижения стационарного режима.

На стенках трубы граничные условия для газодинамических параметров были стандартными условиями прилипания и непротекания для тангенциальной и нормальной компонент скорости, соответственно. Во входном торце трубы задавались экспериментальные потоки вводимой O/N₂-смеси, в выходном торце предполагалось свободное вытекание газа. В ячейке ($r=0, z=15$ см), соответствующей области ввода O₂-газа, задавался локальный источник O₂(X), соответствующий экспериментальному потоку O₂(X). Распространение концентрации O₂(X) от этого источника на все сечение трубы происходило на нескольких сантиметрах вниз по потоку (на длине ~5 см вниз по потоку, $z=15-20$ см, перепад радиального профиля [O₂(X)](r) сокращался до 50%, а выход на почти однородный радиальный профиль достигался на ~10 см для $z=25$ см). Из описания экспериментальных параметров задавались расходы газа, соответствующие средним скоростям потока газа в трубке $v_{av} \approx 100$ см/с для режимов работы в O₂(a¹ Δ_g) экспериментах [19] и 200 см/с в O₂(b¹ Σ_g^+) экспериментах [20].

Химическая кинетика для рассматриваемых систем включала более 160 реакций для 16 компонент. Полная схема химической кинетики в кислороде без учета блока колебательно-возбужденного озона представлена в работах [24, 27] и здесь будут обсуждаться лишь отдельные реакции этой схемы плюс реакции с участием молекул N₂ как буферной компоненты, стабильной в рассматриваемых условиях. В [23] была разработана кинетическая схема для колебательно-возбужденного озона, включающая основное состояние O₃(0,0,0), нижнее возбужденное состояние O₃(0,1,0) в изгибной (bending) моде, O₃(v_c=1) (объединение нижних состояний в симметричной и антисимметричной моде O₃(1,0,0)+O₃(0,0,1)) и четырех эффективных состояний O₃(v_c) с числом v_c колебательных квантов 2≤v_c≤5. Учет состояний с верхней границей v_c=5 числа колебательных квантов является минимально необходимым, поскольку такие состояния производятся в трехчастичной рекомбинации O+O₂+M→O₃(v_c≤5)+M. В рассматриваемых экспериментах при давлениях ≥ 1 Торр быстрое внутримодовое перемешивание на молекулах O₂, N₂ и O атомах обеспечивает близкое к равновесному распределение внутри каждого эффективного состояния O₃(v_c≥2). При этом преобладает населенность нижних по энергии состояний O₃(0, v_c, 0) с долей ~70% от полной населенности соответствующего

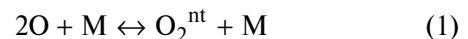
эффективного состояния O₃(v_c) при комнатной температуре газа. В свою очередь обмен между эффективными состояниями происходит за счет столкновительной V-T-релаксации. Детально схема реакций для колебательно-возбужденного озона описана в [23, 28]. Здесь в описании реакционной кинетики мы ограничимся представлением только ключевых реакций, определяющих баланс рассматриваемых компонент.

При постановке граничных условий для компонент смеси на пассивированной поверхности трубы задавались постоянные и достаточно малые вероятности гибели, чтобы не было их заметного влияния на расчетные результаты. Для определенности все расчеты проводились с такими вероятностями гибели компонент: γ(O₂(a))=2×10⁻⁵, γ(O₂(b))=2×10⁻⁴, γ(O₂^{nt})=0.001, γ(O₂(h))=0.001, γ(O₃)=10⁻⁶, γ(O(¹D))=0.001, γ(O(¹S))=0.001 (расшифровка обозначений компонент дается далее по тексту). Для поверхностной рекомбинации атомов O в молекулярный кислород использовалось значение вероятности γ(O)=10⁻⁵ [29]. Такая вероятность гибели давала на порядок меньший вклад в полную гибель O атомов, чем газофазные реакции. Кроме того, учитывалась также и поверхностная гибель атомов O с образованием озона O₃, и при больших добавках молекулярного кислорода эта дополнительная гибель атомов становилась доминирующей. Она учитывалась в рамках развитого механизма поверхностных реакций адсорбции O + S* → O_{ad}S на поверхностных сайтах S* и следующей за ней конверсии в озон O₂(X) + O_{ad}S → O₃(v_c=2,3) + S* [28] (в рассматриваемых условиях этот механизм был основным источником озона, подробнее этот механизм обсуждается ниже).

2.2. Трехтельная реакция рекомбинации атомов кислорода

Для рассматриваемых входных смесей O/N₂ атомарный кислород является единственным первичным источником энергии для образования и последующих трансформаций активных частиц, включая синглетный кислород и озон. Таким образом, трехтельная рекомбинация атомов O инициирует первичное образование электронного и колебательного возбуждения молекул кислорода.

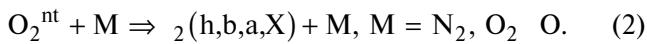
Можно предположить, что первичными слабосвязанными молекулярными продуктами трехтельной рекомбинации:



являются высокие электронные и колебательные возбужденные состояния O₂^{nt} около порога диссоциации, включающие в себя в том числе и высокие (припороговые) колебательно-возбужденные уровни Герцберговских состояний

($c^1\Sigma_u-$, $\bar{A}^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u+$), состояний синглетного кислорода $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $O_2(a^1\Delta_g)$ и основного состояния $O_2(X^3\Sigma_g^-)$. Здесь мы рассматриваем O_2^{nt} как эффективное (суммарное) состояние всех припороговых состояний O_2 , не пытаясь разбираться с их парциальными вкладами и полным составом, например, включением уровня ${}^5\Pi_g$, что изучался в работах [21, 30]. Учитывая малую разницу (E_{nt}) между энергией ($E_{dis} - E_{nt}$) этих O_2^{nt} состояний и порогом диссоциации E_{dis} , эти состояния будут эффективно распадаться в процессе термической диссоциации (реакция обратная к (1), далее обозначаемая (-1)) при наличии активных столкновительных процессов (с основными газами $M=N_2$, O_2 , O).

Конкурирующими наиболее быстрыми и вероятными процессами первичной стабилизации O_2^{nt} должны быть процессы, связанные с релаксацией колебательной (VT) и вращательной (RT) энергии. Например, последовательная одноквантовая (на $M=N_2$, O_2 и O) колебательная релаксация [31] в более стабильные состояния ($c^1\Sigma_u-$, $\bar{A}^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$) (далее обозначаемые как $O_2(h)$) с меньшей колебательной энергией, соответствующей нижним колебательным состояниям, например, $v=0-4$. Кроме того, возможны также различные столкновительные и радиационные переходы в нижележащие электронные состояния (синглетные $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $O_2(a^1\Delta_g)$ и основное состояние $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, далее кратко обозначаемые как $O_2(b)$, $O_2(a)$ и $O_2(X)$). Именно скорость всех этих переходов O_2^{nt} в более стабильные состояния будет фактически определять скорость рекомбинации атомов O :



В рассматриваемых условиях преобладания столкновительных процессов мы пренебрегали процессами радиационного распада $O_2^{nt} \rightarrow O_2(h, b, a, X) + h\nu$. Концентрация околовороговых состояний (рассматриваемых как одно эффективное состояние O_2^{nt}) определяется балансом процессов (1), (-1) и (2) и ее стационарное значение можно записать в виде

$$[O_2^{nt}] = k_1 \times [O]^2 / (k_{-1} + k_2).$$

Здесь в общем случае различных коэффициентов скоростей реакций (1),(2) на O_2 и N_2 использованы суммарные коэффициенты, записанные как

$$k_1 = (k_1^O \times [O] + k_1^{O2} \times [O_2] + k_1^{N2} \times [N_2]) / [M],$$

$$k_{-1} = (k_{-1}^O \times [O] + k_{-1}^{O2} \times [O_2] + k_{-1}^{N2} \times [N_2]) / [M],$$

$$k_2 = (k_2^O \times [O] + k_2^{O2} \times [O_2] + k_2^{N2} \times [N_2]) / [M]$$

для суммарной концентрации $[M]=[N_2]+[O_2]+[O]$.

Скорость $R_2 = k_2 \times [O_2^{nt}] / [M]$ столкновительной релаксации O_2^{nt} во все нижележащие состояния O_2 будет определять результирующий коэффициент скорости трехтельной рекомбинации атомов O

$$k_{rec} = R_2 / ([O]^2 / [M]) = k_1 \times k_2 / (k_{-1} + k_2).$$

Из такой трактовки рекомбинации следует, что экспериментально измеряется (например, по динамике ухода атомов O для разных газовых температур T) именно коэффициент $k_{rec}(T)$, а не $k_1(T)$. Можно ожидать, что на фоне экзотермических безбарьерных реакций (1) и (2) температурная зависимость $k_{rec}(T)$ будет определяться главным образом зависимостью $k_{-1}(T)$ коэффициента эндотермической реакции (-1). В предположении Арениусской зависимости $k_{-1}(T) = k_{0-1}(s) \times \exp(-E(s)/T)$ мы будем иметь некоторый разброс барьеров реакций $E(s)$ для высоких колебательно-возбужденных состояний разных $O_2(s, v \sim v_{max})$, $s=h, b, a, X$. Характерной оценкой величины $E(s)$ могут служить колебательные кванты этих состояний для предельных колебательных уровней $v \sim v_{max}$ у порога диссоциации. Типичные значения таких квантов по данным NIST [32] лежат в диапазоне $E(s)=950 \pm 400$ К: $E(s) \sim 550$ К для $O_2(h)$, ~ 980 К для $O_2(b)$ и $O_2(a)$, ~ 1350 К для $O_2(X)$. Для постоянных коэффициентов k_1 , k_2 , предэкспоненты k_{0-1} и одного характеристического барьера E_{nt} температурная зависимость $k_{rec}(T)$ будет иметь следующий функциональный вид

$$k_{rec}(T) = k_1 / (1 + (k_{0-1}/k_2) \times \exp(-E_{nt}/T)).$$

В литературе для $M=N_2$ имеются результаты измерений $k_{rec}(T)$ для разных температур, например, $T=196$ К [33], $T=298$ К [33, 34]. Причем для комнатной температуры имеется разброс результатов от $k_{rec}(T=298 \text{ K}) \approx 3 \times 10^{-33}$ (принятой в работах по горению) до 5×10^{-33} см 6 /с (используемой в моделях атмосферной химии) [34]. Здесь мы нормировались на результаты [33] с аппроксимацией температурной зависимости $(4.7 \pm 0.4) \times 10^{-33} \times (300/T)^2$ [21]. Для $M=O_2$ сообщается о примерно таких же значениях коэффициента k_{rec} [32]. Эту зависимость можно аппроксимировать формулой для $k_{rec}(T)$ с $E_{nt}=600$ К, отношением $(k_{0-1}/k_2) = 61$ и $k_1 = 4.6 \times 10^{-32}$ см 6 /с, как видно из рис. 2. Стоит отметить, что предыдущая более резкая зависимость в экспериментах [29] в диапазоне $T = 196-330$ К практически идеально аппроксимируется формулой для $k_{rec}(T)$ с $E_{nt}=900$ К, отношением $(k_{0-1}/k_2) = 165$ и $k_1 = 2.85 \times 10^{-32}$ см 6 /с (рис. 2). Поскольку коэффициенты k_{0-1} и k_2 входят в формулу для $k_{rec}(T)$ в виде отношения, их абсолютные значения нельзя установить из результатов измерений $k_{rec}(T)$. Эти коэффициенты в данной работе определялись в рамках представленной реакционной кинетики производства и гибели кислородных

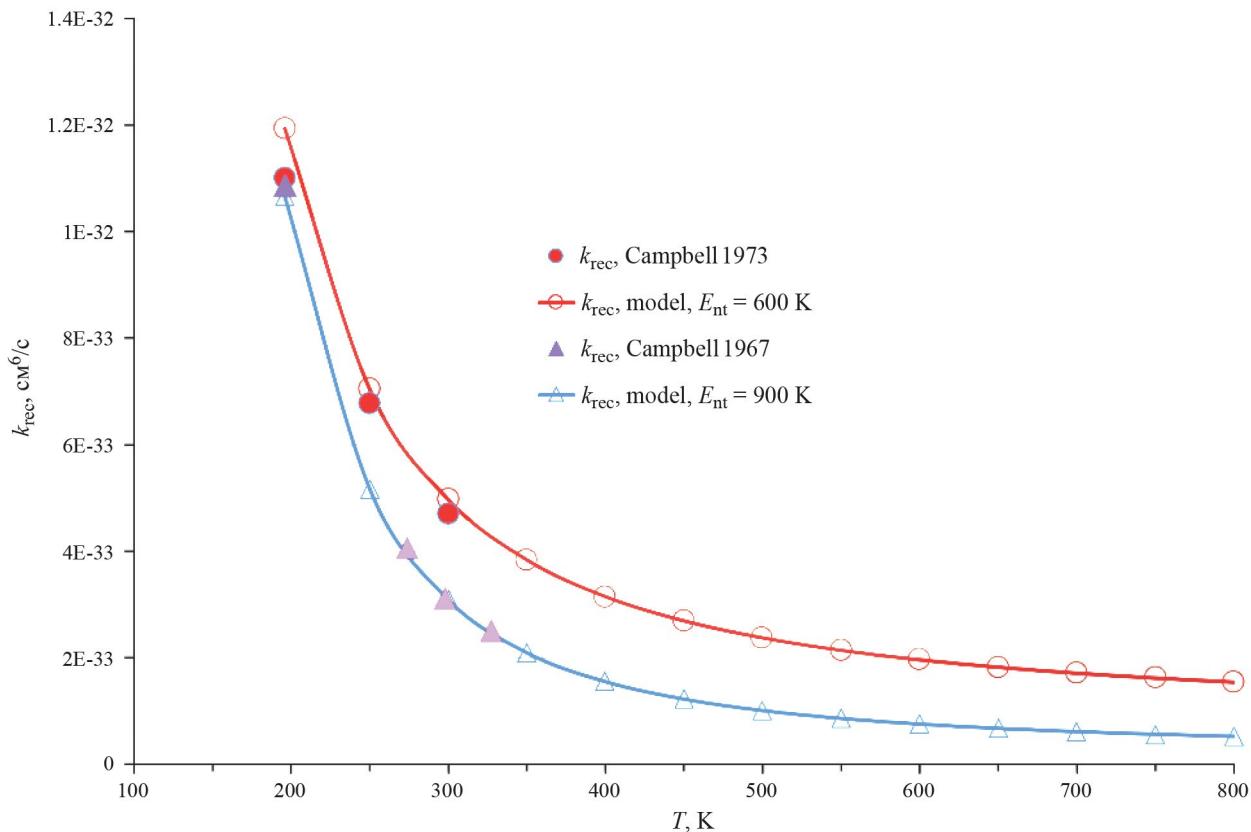


Рис. 2. Коэффициент трехтельной рекомбинации атомов на $M=N_2$ в зависимости от температуры газа в модели и эксперименте по данным из [33] и [29].

компонент, позволяющей описать аксиальные профили $O_2(a)$ и $O_2(b)$ в разных экспериментальных режимах из работ [19, 20]. Развитая кинетика (табл. 1) и полученные значения $k_0=2.15 \times 10^{-11}$ и $k_2=3.5 \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{s}$ рассматриваются в следующих разделах.

2.3. Химическая кинетика рекомбинирующей $O/O_2/N_2$ -смеси

Предыдущий раздел дает представление о взаимосвязи процессов рекомбинации атомов и релаксации возбужденных молекул кислорода. Этую систему невозможно описать в рамках полной по-уровневой кинетики ввиду множества неизвестных процессов с колебательно- и электронно-возбужденными молекулами O_2 . Для целей данной работы была разработана необходимая детализация ключевых релаксационных и реакционных процессов. Для этого в реакционную схему были включены все возможные каналы релаксации O_2^{nt} в нижележащие состояния $O_2(s)$, $s=h, b, a, X$ и релаксации $O_2(h)$ в $O_2(s)$, $s=b, a, X$ с последующей вариацией коэффициентов скоростей этих процессов.

Для 2D расчетов была модифицирована и расширена базовая химическая кинетика нейтральных компонент, развитая в предыдущих работах [23, 24, 28]. Кроме изменения описанной выше трактовки реакции трехтельной рекомбинации атомов O , были добавлены/модифицированы реакции тушения $O_2^{nt}, O_2(h)$, канал реакций $O_3(vc) + O \rightarrow O_2(b) + O_2(X)$ (много меньший основных каналов с продуктами $O_2(a) + O_2(X)$ (25%) и $2O_2(X)$ (75%)) [23, 28]). Предполагалось, что тушение O_2^{nt} на $M=N_2$, O_2 и O идет в основном в $O_2(h)$ [35]. В свою очередь, тушение этих состояний $O_2(h)$ являлось важным источником $O_2(a)$ и $O_2(b)$. Такие каналы детально изучались в [30], где показано, что при тушении $O_2(h)$ на $O_2(X)$ возможен канал с продуктами $O_2(a) + O_2(b)$. Реакция (4a) подобного типа $O_2(h) + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + O_2(a)$ была добавлена в схему, но ее вклад в производство $O_2(b)$ был незначительным.

Также нельзя исключить и возможность реакции $O_2^{nt} + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + \text{product}$ как источника $O_2(b)$. Однако для ее эффективности потребовалась бы экстремально большой коэффициент скорости $> 3 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{s}$, поэтому в данной работе эта реакция не включена в схему процессов. Были

Таблица 1. Развитая кинетическая схема реакций производства и гибели кислородных компонент (O , $O_2(a)$, $O_2(b)$, $O_2(h)$, O_2^{nt} , $O_3(vc)$) в рекомбинирующих $O/O_2/N_2$ -смесях. Коэффициенты реакций представлены как $k=k_0 \times T^q \times \exp(-E/T)$, здесь значения E и T в градусах Кельвина (К), а коэффициенты k двухтесных и трехтесных реакций в единицах $\text{см}^3/\text{с}$ и $\text{см}^6/\text{с}$ соответственно

N	Реакции	k_0	q	E	Ссылки
(1)	$O + O + M \rightarrow O_2^{nt} + M$	4.6E-32	0	0	д.р.
(-1)	$O_2^{nt} + M \rightarrow O + O + M$	2.15E-11	0	600	
(2a)	$O_2^{nt} + N_2 \rightarrow O_2(h) + N_2$	3.35E-13	0	0	д.р.
(2b)	$O_2^{nt} + N_2 \rightarrow O_2(b) + N_2$	1.0E-17	0	0	д.р.
(2c)	$O_2^{nt} + N_2 \rightarrow O_2(a) + N_2$	1.4E-15	0	0	д.р.
(2d)	$O_2^{nt} + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	1.1E-14	0	0	д.р.
(2e)	$O_2^{nt} + O_2 \rightarrow O_2(h) + O_2$	1.42E-13	0	0	д.р.
(2f)	$O_2^{nt} + O_2 \rightarrow O_2(b) + O_2(a)$	3.7E-15	0	0	д.р.
(2g)	$O_2^{nt} + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_2$	1.8E-13	0	0	д.р.
(2h)	$O_2^{nt} + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	2.3E-14	0	0	д.р.
(2i)	$O_2^{nt} + O \rightarrow O_2(h) + O$	1.E-11	0	0	д.р.
(2j)	$O_2^{nt} + O \rightarrow O_2 + O(^1S)$	4.5E-11	0	0	[38]
(3a)	$O_2(h) + N_2 \rightarrow O_2(b) + N_2$	1.0E-17	0	0	д.р.
(3b)	$O_2(h) + N_2 \rightarrow O_2(a) + N_2$	1.4E-15	0	0	д.р.
(3c)	$O_2(h) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	1.1E-14	0	0	д.р.
(4a)	$O_2(h) + O_2 \rightarrow O_2(b) + O_2(a)$	3.7E-17	0	0	д.р.
(4b)	$O_2(h) + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_2$	1.8E-13	0	0	[39]
(4c)	$O_2(h) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	2.3E-14	0	0	[39]
(5a)	$O_2(h) + O \rightarrow O_2 + O$	5.E-13	0	0	д.р.
(5b)	$O_2(h) + O \rightarrow O_2 + O(^1S)$	1.E-14	0	0	д.р.
(6a)	$O_2(h) + O_3 \rightarrow O + O_2(b) + O_2$	1.5E-12	0	0	д.р.
(6b)	$O_2(h) + O_3 \rightarrow O + O_2(a) + O_2$	1.E-11	0	0	д.р.
(7)	$O(^1S) + N_2 \rightarrow O(^1D) + N_2$	5.E-17	0	0	[40]
(8a)	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_2$	1.2E-12	0	850	[41]
(8b)	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2(a)$	2.2E-12	0	850	д.р.
(9)	$O(^1S) + O_2(a) \rightarrow O(^1D) + O_2(b)$	1.5E-10	0	0	д.р.
(10)	$O(^1S) + O \rightarrow O(^1D) + O$	3.5E-11	0	307	[42]
(11)	$O(^1S) + O_3 \rightarrow O(^1D) + O + O_2$	5.8E-10	0	0	[43]
(12)	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O(^3P) + N_2$	2.1E-11	0	-115	[44]
(13a)	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$	6.0E-12	0	-67	[45]
(13b)	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2(b)$	2.6E-11	0	-67	[45]
(14)	$O(^1D) + O(^3P) \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	8.0E-12	0	0	[46]
(15)	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O + O + O_2$	2.37E-10	0	0	[44]
(16)	$O_2(b) + N_2 \rightarrow O_2(a) + N_2$	8.0E-20	1.5	-503	[36]
(17)	$O_2(b) + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_2$	7.4E-17	0.5	1104.7	[36]
(18a)	$O_2(b) + O \rightarrow O_2(a) + O$	7.E-14	0	0	[47]
(18b)	$O_2(b) + O \rightarrow O_2 + O$	1.E-14	0	0	[47]
(19a)	$O_2(b) + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$	1.5E-11	0	0	[47]
(19b)	$O_2(b) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3(vc=5)$	7.0E-12	0	0	[47]
(20)	$O_2(a) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	6.3E-22	0.8	0	[37]
(21)	$O_2(a) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	1.26E-20	0.8	0	[48]
(22)	$O_2(a) + O \rightarrow O_2 + O$	1.3E-16	0	0	[49]

Таблица 1. Окончание

N	Реакции	k_0	q	E	Ссылки
(23)	$O_2(a) + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$	5.2e-11	0	E23i	[50]
(24a)	$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3(vc=1) + N_2$	1.23E-27	-2.8	0	[23]
(24b)	$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3(vc=2) + N_2$	1.76E-27	-2.8	0	[23]
(24c)	$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3(vc=3) + N_2$	1.05E-27	-2.8	0	[23]
(24d)	$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3(vc=4) + N_2$	5.27E-28	-2.8	0	[23]
(24e)	$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3(vc=5) + N_2$	3.51E-28	-2.8	0	[23]
(25a)	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3(vc=1) + O_2$	1.4E-29	-2	0	[23]
(25b)	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3(vc=2) + O_2$	2.0E-29	-2	0	[23]
(25c)	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3(vc=3) + O_2$	1.2E-29	-2	0	[23]
(25d)	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3(vc=4) + O_2$	0.6E-29	-2	0	[23]
(25e)	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3(vc=5) + O_2$	0.4E-29	-2	0	[23]
(26a)	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	6.E-12	0	E26i	[23]
(26b)	$O + O_3 \rightarrow O_2(a) + O_2$	2.E-12	0	E26i	[23]
(26c)	$O + O_3 \rightarrow O_2(b) + O_2$	1.E-13	0	E26i	д.р.

добавлены экзотермические реакции (6а), (б) $O_2(h)$ с озоном как возможные источники $O_2(a)$ и $O_2(b)$. Такой источник для $O_2(a)$ вводился в работе [36] с чрезвычайно высокой константой $2 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$, в 20 раз большей, чем используется в настоящей работе. Данные дополнительные источники для $O_2(a)$ и $O_2(b)$ позволяют получить хорошее согласие с экспериментальными профилями и трендами для всех рассмотренных режимов.

Коэффициенты скорости и многочисленные каналы реакций с участием электронно-возбужденных молекул кислорода (и тем более с участием двух возбужденных реагентов) установлены в литературе с большой неопределенностью. В данной работе были протестированы различные наборы констант реакций для основных режимов (для которых приведены пространственные профили концентраций $O_2(a)$ и $O_2(b)$) и ряда дополнительных режимов из работ [19, 20]. В результате была развита кинетическая схема (приведенная в табл. 1), обеспечивающая количественное и качественное описание экспериментальных профилей концентраций $[O_2(a)](z)$ и $[O_2(b)](z)$ и их зависимостей от мольных долей O и $O_2(X)$ в основном газе N_2 , и от давления газовой смеси. В табл. 1 приведены коэффициенты скорости $k_i = k_{0,i} \times T_b \times \exp(-E_i/T)$ в $\text{см}^3/\text{с}$ для двухтесельных реакций и в $\text{см}^6/\text{с}$ для трехтесельных реакций, T – температура газа и E_i – энергии активации в К. В последнем столбце табл. 1 приведены ссылки на работы, где изучались или использовались коэффициенты соответствующих реакций. Ссылка “д.р.” соответствует коэффициентам, полученным и использованным в данной работе. В реакциях (1), (2) третье тело $M=N_2$, O_2 и O . В реакциях обозначения O ,

O_2 и O_3 соответствуют $O(^3P)$, $O_2(X)$ и всем состояниям озона, $O_3(000)$, $O_3(010)$ и эффективным колебательным состояниям $O_3(vc=1-5)$. Для реакции (20) в работе [37] $k_{20} < 6.7e-20 \text{ см}^3/\text{с}$. Для реакции (23) $E23_i = 2840, 1900, 1700, 1300, 0, 0, 0 \text{ K}$ для $O_3(000)$, $O_3(010)$, $O_3(vc=1-5)$. Для реакции (26) $E26_i = 2060, 1400, 1200, 900, 0, 0, 0 \text{ K}$ для $O_3(000)$, $O_3(010)$, $O_3(vc=1-5)$.

Выявленные ключевые процессы и пространственные вариации их скоростей обсуждаются подробно далее в разделах 3 и 4 вместе с расчетными пространственными распределениями концентраций компонент $O/O_2/N_2$ смесей.

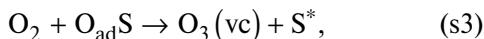
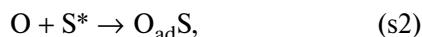
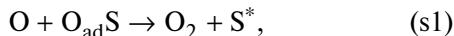
Установление допустимых пределов для коэффициентов скоростей релаксации O_2^{nt} и $O_2(h)$ осуществлялось с помощью 2D(r, z)-модельных расчетов простейших режимов для O/N_2 -смеси (без добавок $O_2(X)$) с минимальным количеством существенных реакций. Затем для разных добавок $O_2(X)$ проводились 2D-расчеты с различными наборами коэффициентов реакций, для анализа ключевых процессов и необходимой корреляции с экспериментальными профилями вдоль трубы концентраций $O_2(a)$ и $O_2(b)$ [19, 20]. Данные профили демонстрируют сложные зависимости от добавляемой доли $O_2(X)$ в O/N_2 -смеси (эти профили приведены в разделах 3 и 4).

2.4. Кинетика реакций образования озона на поверхности

Покрытие стенок трубы быстро-проточного реактора пассивирующими составами было сделано для минимизацию роли поверхностных процессов в балансе производства и гибели компонент

смеси. Однако точный уровень падения вероятности поверхностной гибели компонент не известен. Также возможно отравление поверхности в процессе работы, что может приводить к увеличению вероятности гибели [51]. Нельзя исключить и появление дополнительных процессов с активными кислородными частицами на таких поверхностях или интенсификацию отдельных процессов на различных сайтах поверхности воска.

В модель в данной работе включен поверхностный механизм образования озона, обнаруженный в [28] на стенках трубы из пирекса. Данный механизм включает в себя следующие реакции:



где (s1) – рекомбинация налетающего и адсорбированного атомов О, (s2) – адсорбция атома О на поверхностном сайте S^* , (s3) – рекомбинация в озон налетающей молекулы $O_2(X)$ с адсорбированным О-атомом. Для рассматриваемой здесь другой поверхности стенок трубы были изменены параметры этого механизма реакций.

В [28] было обнаружено, что адсорбированные О-атомы ($O_{ad}S$) с энергией адсорбции 0.6–1 эВ рекомбинируют с налетающими молекулами $O_2(X)$ с образованием колебательно-возбужденного озона $O_3(vc \leq 3)$. Источник озона FS_{O_3} [$\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$] можно аналитически выразить следующей функцией концентраций $[O_2]$, $[O]$ у стенки и двух параметров $a=k_{s2}[S_0]$ и $b=k_{s3}/(k_{s1}+k_{s2})$:

$$FS_{O_3} = ab[O_2]/(1+b[O_2]/[O]). \quad (s4)$$

Здесь k_{s1} , k_{s2} и k_{s3} это коэффициенты (в $\text{см}^3\text{с}^{-1}$) скоростей реакций (s1, s2, s3), $S_0=[S^*]+[O_{ad}S]$ – полная концентрация (в см^{-2}) поверхностных сайтов, обеспечивающих механизм (s1)–(s3). Параметры a и b варьировались и наиболее приемлемые аппроксимации аксиальных профилей $O_2(a)$ и $O_2(b)$ были достигнуты для их значений $a=31.7$, $b=0.003$ и распределения 20% $O_3(vc=3)/80% O_3(vc=2)$ продуктов рекомбинации реакции (s3).

Данный поверхностный источник FS_{O_3} озона обеспечивает доминирующую часть производства озона по сравнению с его газофазным производством в трехтельной рекомбинации $O + O_2 + M$. Без этого источника колебательно-возбужденного озона получаемые расчетные профили $O_2(a)$ и $O_2(b)$ значительно отличаются от экспериментальных профилей. Этот источник приводит также к существенному (особенно при больших добавках $O_2(X)$) росту дополнительной гибели FL_O атомов О.

Подробнее колебательная и реакционная кинетика озона рассмотрена в работе [28] в послесвечении разряда постоянного тока и в работе [23] в условиях различных фотолизных экспериментов.

3. НАРАБОТКА/ГИБЕЛЬ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ $O_2(A)$ В БЫСТРОПРОТОЧНОЙ ГАЗОВОЙ СИСТЕМЕ В $O/O_2/N_2$ -СМЕСЯХ

2D(r, z)-модельные расчеты с развитой кинетикой (табл. 1) трех режимов с различными добавками $O_2(X)$ во входной поток 0.11% O/N_2 смеси (давление газа $p_{gas}=6$ Торр) показали хорошее согласие с измеренными [19] вдоль трубы профилями средних по диаметру $O_2(a)$ концентраций (рис. 3).

Как видно из рис. 3, при отсутствии добавок $O_2(X)$ концентрация $[O_2(a)](z)$ почти линейно растет вдоль потока по оси z , что предполагает примерно постоянные по потоку локальные источники синглетного кислорода (постоянную разность скоростей его производства и гибели). Здесь небольшое уменьшение градиента профиля $[O_2(a)](z)$ для $z < 30$ см наблюдается в расчетных и экспериментальных результатах, но в последних оно более заметно, возможно, из-за отличия модельной и экспериментальной геометрии системы ввода O/N_2 газа. При вводе $O_2(X)$ в поток в осевой области трубы в точке $z \sim 15$ см наблюдается резкий рост как $[O_2(a)](z > 15 \text{ см})$, так и $[O_2(b)](z > 15 \text{ см})$, свидетельствуя о включении дополнительных процессов производства синглетного кислорода. Кроме того, при дальнейшем увеличении доли $O_2(X)$ наблюдается выход на насыщение и затем даже падение $[O_2(a)](z)$ и $[O_2(b)](z)$ при парциальном давлении $O_2(X) p_{O_2} > 0.04 \times p_{gas}$, где p_{gas} – это полное давление газа в трубке. Из этого следует включение процессов разрушения синглетного кислорода, связанных с появляющимися производными кислородными компонентами (например, озоном). Влиянием только лишь различной эффективности тушения O_2^{nt} и $O_2(h)$ на $M=O_2(X)$ по сравнению с $M=N_2$ невозможно воспроизвести эти немонотонные профили $[O_2(a)](z)$ и $[O_2(b)](z)$. В то же время добавление в кинетическую схему недавно развитой кинетики озона, включая релаксацию, реакции и поверхностные источники колебательно-возбужденного озона [23, 28] показало в рассматриваемых экспериментальных условиях важность реакций с озоном как для гибели синглетного кислорода, так и для его производства.

Установление представленных на рис. 3 профилей происходит в результате суммарного баланса реакций производства и гибели $O_2(a)$, проиллюстрированных на рис. 4 для добавки кислорода $p_{O_2} = 0.25$ Торр. Рассмотрим роли основных реакций в установлении профилей $O_2(a)$ вместе

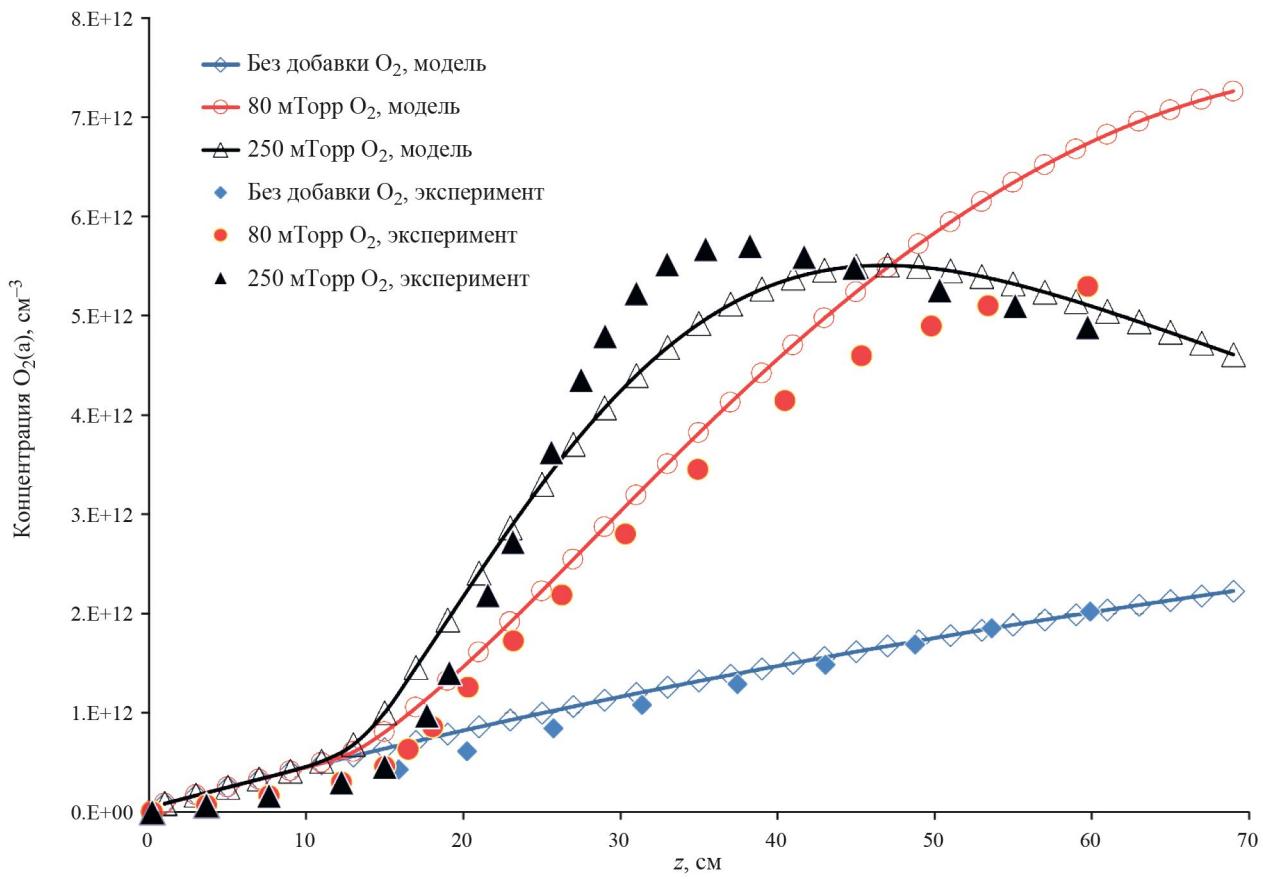
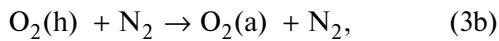


Рис. 3. Аксидные распределения средних по диаметру трубы концентраций $O_2(a)$ в 2D- модели и эксперименте [19] для различных $O_2(X)$ -добавок (в осевой области трубы в точке $z \sim 15$ см) во входной поток $0.11\%O/N_2$ -смеси, давление газа в трубке $p_{gas} = 6$ Торр.

с обсуждением зависимостей $O_2(a)$ от давления газа и доли атомов О в начальной смеси.

Начнем рассмотрение с простейшего случая без добавки $O_2(X)$. Для него, как видно из скоростей реакций в невозмущенной зоне $z < 10$ см (рис. 4), наработка $O_2(a)$ определяется только скоростью $R_{3b} = k_{3b}[O_2(h)][N_2]$ реакции:



превосходящей остальные реакции производства и гибели $O_2(a)$ на порядок и более. Именно такой дисбаланс сохраняется для всей трубы в простейшем режиме без добавки $O_2(X)$, когда наблюдается практически линейный рост $[O_2(a)]$ (рис. 3, кривая и точки “без добавки O_2 ”). В этом режиме квазистационарные концентрации $[O_2(h)]$ и $[O_2^{nt}]$ устанавливаются в результате баланса основных реакций (2a), (3), (5) и (1), (-1) соответственно:

$$[O_2(h)] \approx k_{2a}[O_2^{nt}][N_2]/(k_3[N_2] + k_5[O]),$$

$$[O_2^{nt}] \approx k_1[O]^2/k_{-1}.$$

В этом случае наработка $O_2(a)$ будет иметь следующую функциональную зависимость от $[O]$ и $[N_2]$: $R_{3b} \sim A[O]^2[N_2]$, где $A = k_{3b}k_{2a}k_1(k_{-1}(k_3 + k_5)[O]/[N_2])$. В случае $k_3 \gg k_5[O]/[N_2]$ наработка R_{3b} будет близка ко второму порядку по концентрации $[O]$ ($R_{3b} \sim [O]^m$, $m \sim 2$) и первому порядку по $[N_2]$ (т.е. фактически по давлению p_{gas}). Примерно такие порядки были получены и в экспериментах [19], где $m = 1.9$, и в наших расчетных результатах, где значение $m = 1.9$ достигалось при соотношении коэффициентов реакций $k_3/k_5 \sim 0.03$ в развитой схеме с $k_3 = k_{3a} + k_{3b} + k_{3c} \approx 1.5 \times 10^{-14}$ и $k_5 = 5 \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$.

Следует отметить разброс используемых значений k_5 в литературе от $k_5 = 5 \times 10^{-14}$ в [52, 53] до $k_5 = 1.3 \times 10^{-11}$ в [36]. Коэффициент $k_{3b} = 1.4 \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ реакции (3b) был установлен из условия максимально близкого приближения к экспериментальному практически линейно растущему профилю $[O_2(a)]_{av}(z)$ (рис. 3). Для подобной реакции (2c) ($O_2^{nt} + N_2$) использовалась такая же константа $k_{2c} = k_{3b}$. Полная константа k_3 определялась в расчетах режимов с добавками $O_2(X)$ и зависела от

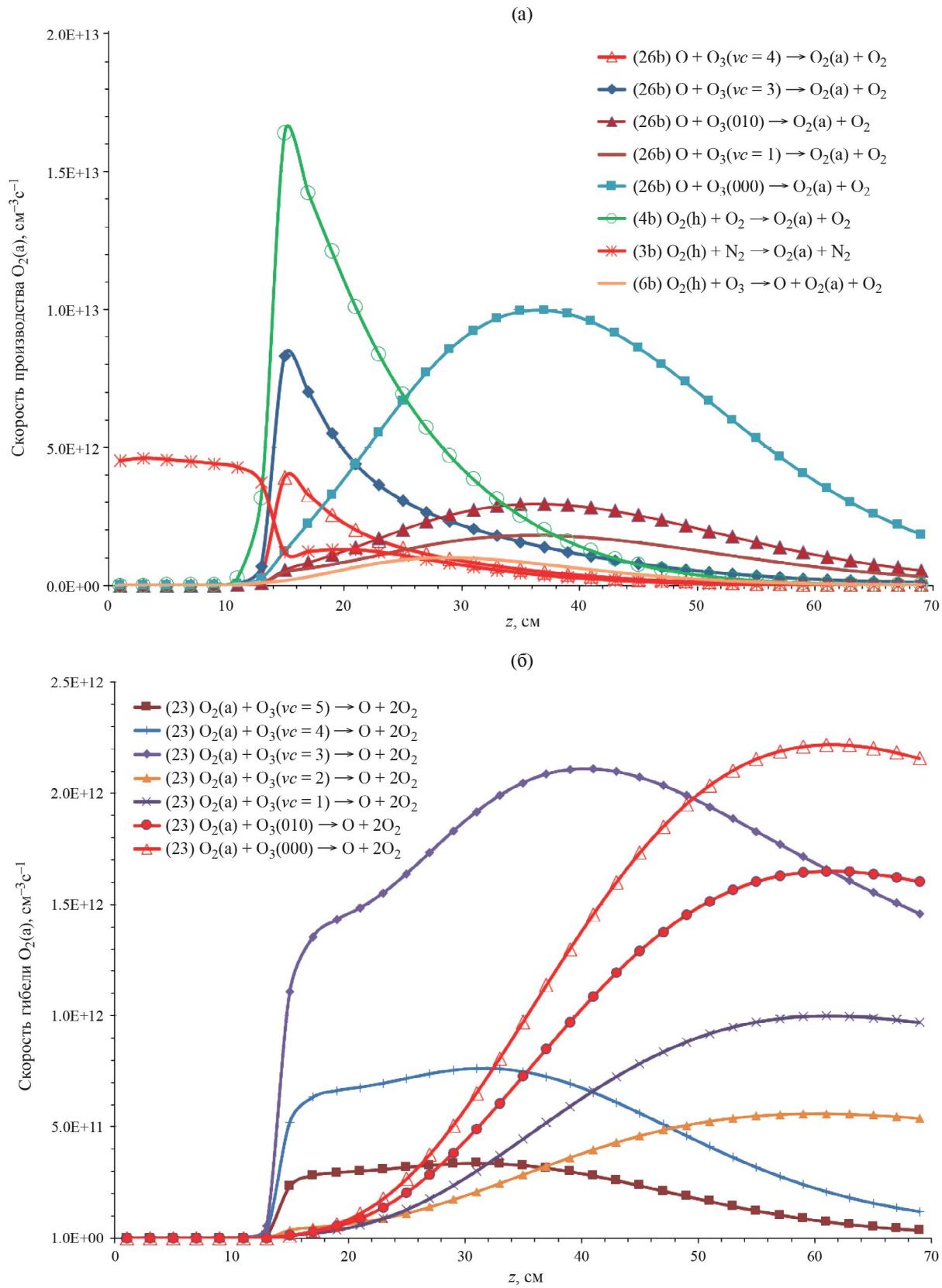


Рис. 4. Осьевые (z , $r=0.75$) распределения скоростей производство а) и гибели б) $O_2(a)$ для режима с добавкой 0.25 Торр $O_2(X)$ во входной поток 0.11% O/N_2 -смеси, давление газа в трубке $p_{\text{gas}} = 6$ Торр.

константы реакции (4b) $O_2(h) + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_2$ [39].

Как видно из рис. 3, с добавками $O_2(X)$ кардинально меняется профиль $O_2(a)$ в районе ввода $O_2(X)$ и ниже по потоку газа. Как было обнаружено в [19], порядок зависимости скорости наработки $O_2(a)$ от $[O]$ сразу за зоной ввода $O_2(X)$ понижается вплоть до первого порядка при больших добавках $O_2(X)$. Расчеты показывают, что в зоне ввода $O_2(X)$ и далее вниз по потоку производство $O_2(a)$ по-прежнему значительно превышает гибель $O_2(a)$. С увеличением добавки $O_2(X)$ это производство начинает определяться реакциями О атомов с озоном, и реакцией (4b) $O_2(h)$ с $O_2(X)$ (рис. 4а). Реакция (4b) приводит к прогрессирующему падению концентрации $[O_2(h)](z \geq 15 \text{ см})$ в два и более раз при больших добавках $O_2(X)$ (рис. 5). Кроме того, в зоне ввода $O_2(X)$ и за этой зоной ($z \geq 15 \text{ см}$) гибель О в реакциях (26a), (26b), (26c) с O_3 (преимущественно с колебательно-возбужденным озоном) также начинает прогрессирующе понижать концентрацию $[O](z \geq 15 \text{ см})$ по сравнению с начальной концентрацией при $z=0$ (рис. 5). Это падение $[O]$ при $z \geq 15 \text{ см}$ в основном и определяет кажущееся и детектируемое в эксперименте [19] понижение порядка зависимости $[O_2(a)] \sim [O]^m$. По методике определения порядка m в эксперименте без учета падения $[O]$ при $z > 15 \text{ см}$ в расчетах также можно получить падение m , подобное экспериментальному. В заключение этого анализа отметим влияние на профили $[O_2(a)]_{av}(z \geq 15 \text{ см})$ реакции (4b) [39] (где этот канал предполагался основным каналом тушения $O_2(h)$ молекулами $O_2(X)$) и введенной реакции (6b) ($O_2(h) + O_3$). Если убрать эти реакции из схемы, то согласие расчетных и экспериментальных профилей $O_2(a)$ ухудшится для больших добавок $O_2(X)$: для $p_{O_2} = 0.25 \text{ Торр}$ максимум $[O_2(a)]_{av}$ на рис. 3 сместится вправо на $\sim 2 \text{ см}$ еще дальше от экспериментального максимума и упадет на $\sim 15\%$.

Основная доля озона в рассматриваемых условиях нарабатывается в результате поверхностных реакций (s2), (s3) [23, 28], а не в газовой фазе в результате трехтельных реакций (24), (25) $O + O_2(X) + M \rightarrow O_3(vc) + M$. При этом реакции VT-релаксации озона на N_2 , O_2 и О стремятся сгладить неравновесность наработки озона в газофазных и поверхностных реакциях [28], однако полностью квазиравновесные распределения по колебательным состояниям озона не устанавливаются даже в конце трубы. Полная концентрация озона довольно резко растет вдоль трубы вниз по потоку (рис. 5) за счет поверхностного источника (s3), который одновременно является важной гибелю для О атомов. Эта гибель в совокупности с гибелю нечетного кислорода в реакции (26) О с озоном приводит к значительному падению концентрации [O] в конце трубы для больших добавок $O_2(X)$ (рис. 5). При больших добавках $O_2(X)$

это падение [O] приводит к загибу профиля $[O_2(a)](z)$, как видно из рис. 3 для случая максимальной добавки $p_{O_2} = 0.25 \text{ Торр}$. Специальные расчеты без поверхностного источника озона не давали при этой добавке $O_2(X)$ никакого загиба профиля $[O_2(a)](z)$, наоборот, он оставался растущим по всей длине трубы. Подобная рис. 4 картина скорости процессов образования и гибели $O_2(a)$ наблюдается и при меньших добавках $O_2(X)$ только с меньшей скоростью наработки озона и, соответственно, меньшим наклоном начального роста $[O_2(a)](z \geq 15 \text{ см})$ (режим с добавкой $p_{O_2} = 0.08 \text{ Торр}$ на рис. 3). Следует отметить, что источники и стоки $O_2(a)$, связанные с возбужденными атомами (реакции (8b) и (9)), не были существенными для $O_2(a)$ баланса в отличии от заметного влияния возбужденных атомов на $O_2(b)$.

4. НАРАБОТКА/ГИБЕЛЬ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ $O_2(B)$ В БЫСТРОПРОТОЧНОЙ ГАЗОВОЙ СИСТЕМЕ В $O/O_2/N_2$ -СМЕСЯХ

Расчеты по 2D(r, z)-модели с теми же газофазными (табл. 1) и поверхностными (s1)–(s3) процессами пяти экспериментальных режимов, соответствующих рис. 6 из работы [20] с профилями $[O_2(b)]_{av}(z)$ для различных $O_2(X)$ добавок, также показали неплохое согласие с измеренными вдоль трубы $[O_2(b)]_{av}(z)$.

Как видно из рис. 6, в этих профилях реализуются и разные наклоны роста кривых $[O_2(b)]_{av}(z)$, и их насыщение, и даже спад при добавках $O_2(X)$ $p_{O_2} \geq 0.05 \text{ Торр}$. Следует отметить неполное описание экспериментальных параметров этих режимов в работе [20] – не указаны точные значения давления газа и доли О атомов в смеси, опечатки в концентрациях добавок $O_2(X)$ в табл. 1 в [20] (концентрации 1.63×10^{14} и $3.26 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ должны быть увеличены на порядок) и неоднозначность использования введенных стационарных концентраций $[O_2(b)]_{ss}$. Анализ всех приведенных в этой работе экспериментальных результатов позволил установить параметры режимов на рис. 6 из [20] и использовать в расчетах состав входной смеси 0.34%O/ N_2 и давление газа $p_{\text{gas}} = 2.07 \text{ Торр}$. Установление расчетных профилей $[O_2(b)]_{av}(z)$ (рис. 6) происходит в результате баланса множества реакций производства и гибели $O_2(b)$ (рис. 7). Как и для $O_2(a)$, наблюдается значительная пространственная неоднородность скоростей этих реакций и вовлеченность (помимо $O_2(h)$, O_2^{nt} , $O_2(a)$ и $O(^3P)$) возбужденных атомов, а также озона и его колебательных состояний как в производстве, так и гибель $O_2(b)$ (рис. 7). Рассмотрим роли основных реакций и зависимость профилей концентраций $[O_2(b)]_{av}(z)$ от давления газа и доли атомов О в начальной смеси.

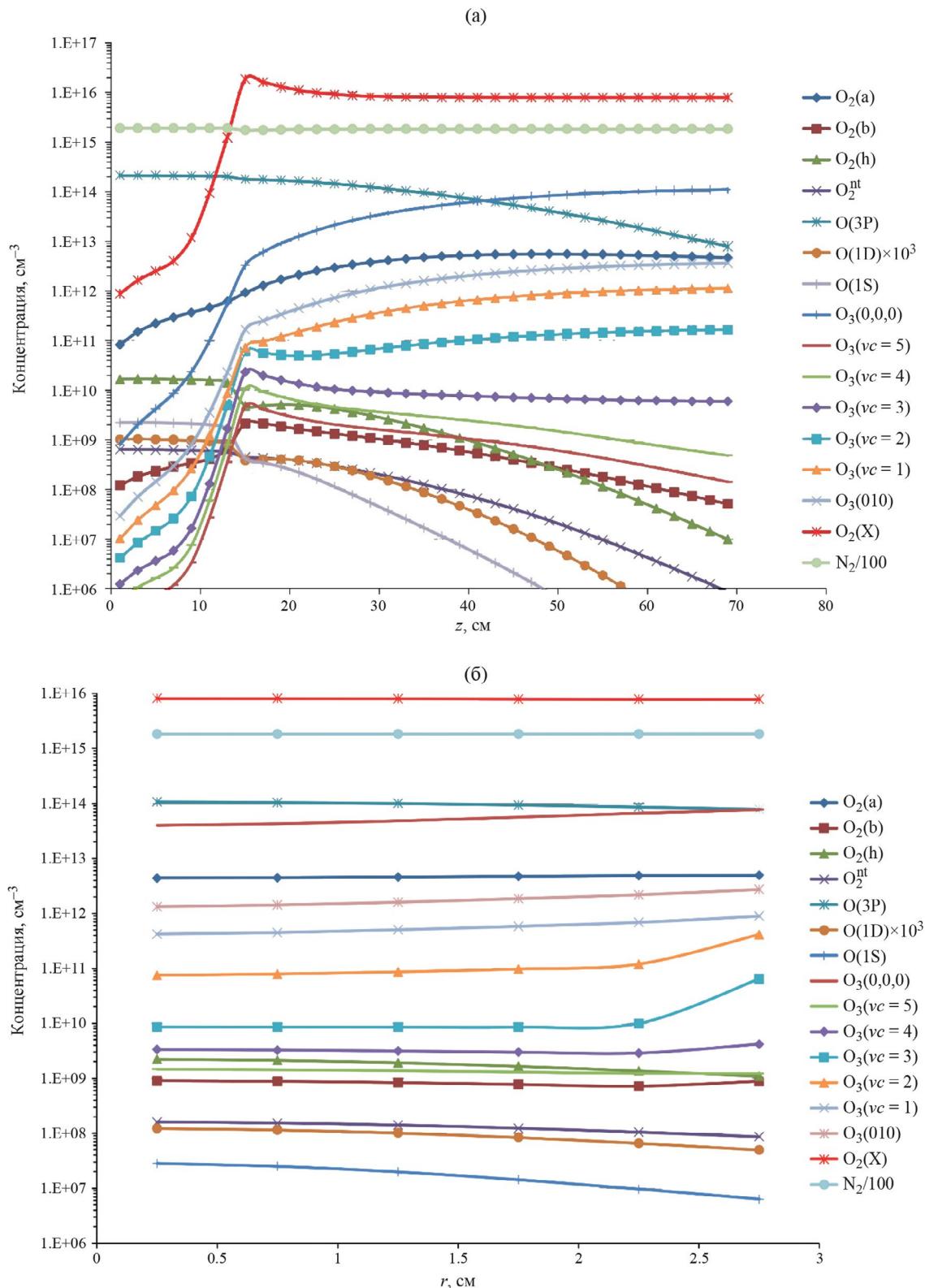


Рис. 5. Распределения концентраций компонент а) вдоль трубки (по z для $r=0.75$ см) и б) по радиусу трубы r для $z=25$ см для режима с добавкой 250 мТорр $O_2(X)$ во входной поток 0.11% O/N_2 -смеси, давление газа в трубке $p_{\text{gas}}=6$ Торр. Концентрация основного газа N_2 показана уменьшенной в 100 раз. Концентрация $O(1d)$ показана увеличенной в 10^3 раз.

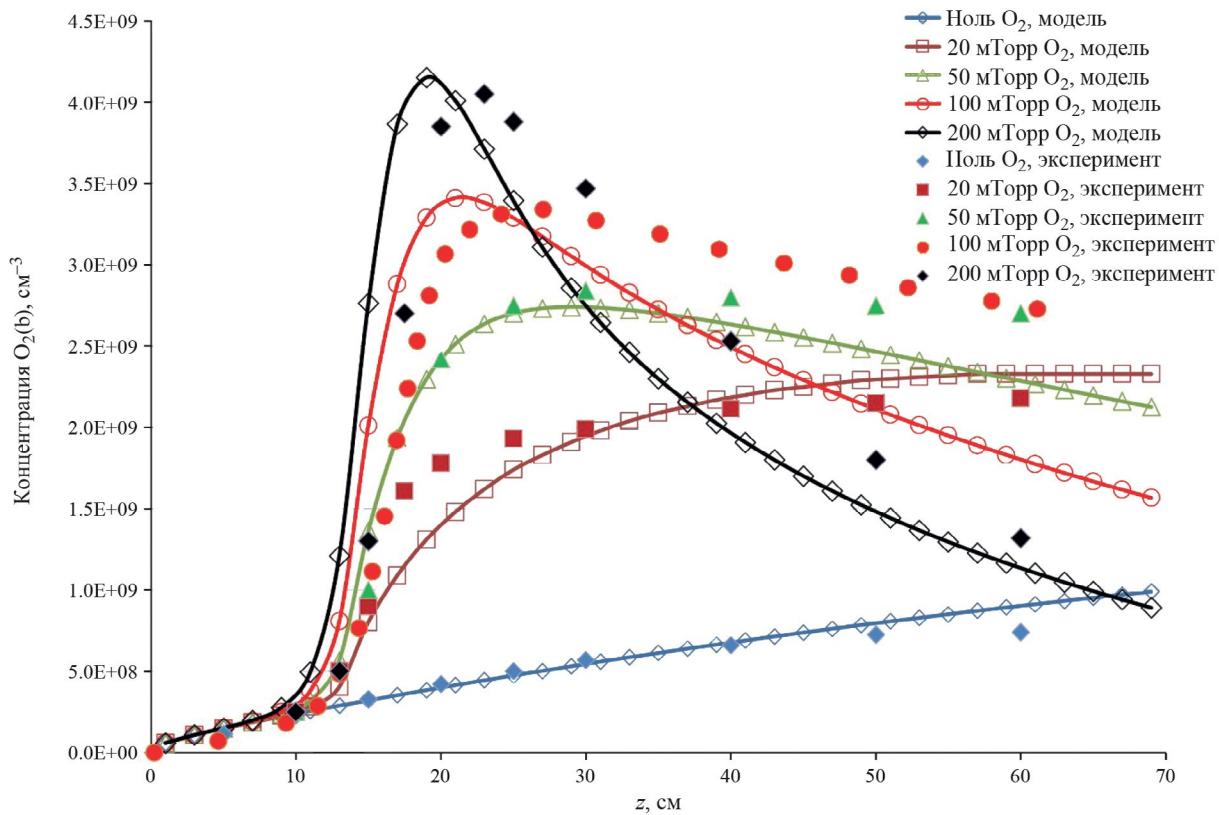


Рис. 6. Аксиальные распределения средних по диаметру трубы концентраций O₂(b) в модели и эксперименте [20] для различных добавок O₂(X) (в точке z~15 см) в поток 0.34%O/N₂-смеси, давление газа в трубке $p_{\text{gas}} = 2.07$ Торр.

Начнем рассмотрение с простейшего случая без добавки O₂(X). Как видно из скоростей реакций (рис. 7), в невозмущенной зоне $z < 10$ см, где нет явного влияния добавки O₂(X) и условия аналогичны случаю без добавки, наработка O₂(b) определяется балансом практически только двух реакций производства (3a), (9) и двух реакций гибели (16), (18). Здесь скорость реакции (3a) практически постоянна вдоль трубы и ее вклад сравним с вкладом реакции (9) только в начале трубы при $z < 5$ см. Скорость реакции (9) растет линейно более чем на порядок вдоль трубы (за счет соответствующего роста O₂(a) концентрации), что и определяет растущий [O₂(b)]_{av}(z) профиль (рис. 6) и константу реакции (9). Скорость основной реакции (9) растет с концентрацией O атомов в смеси (пропорционально $\sim [O]^4$) как результат зависимостей реагентов [O(¹S)] $\sim [O]^2$ (в силу баланса реакций (2j) и (10)) и [O₂(a)] $\sim [O]^2$ (как было показано в предыдущем разделе). Это позволяет ожидать высокую степенную зависимость [O₂(b)] $\sim [O]^m$ и для самого O₂(b). Расчеты для [O] = 2.25×10^{14} (рис. 6) и 3.54×10^{14} см³ дают локальные значения [O₂(b)]_{av} ($z=25$ см) $\sim 4.7 \times 10^8$ и 2.2×10^9 см⁻³, что соответствует $m \sim 3.35$. Экспериментальных данных для этих зависимостей от [O] в работе [20] не приведено.

Основной источник O₂(b), растущий вдоль трубы за счет роста [O₂(a)](z), представляется единственной приемлемой возможностью обеспечить рост [O₂(b)]_{av}(z) без искажения результатов в режимах с добавками O₂(X). Например, альтернативный источник O₂(h) + O₂(X) \rightarrow O₂(b) + product с необходимым коэффициентом скорости $\sim 2 \times 10^{-13}$ см³/с приводил к несовпадению на порядок и более расчетных и экспериментальных профилей O₂(b) во всех рассматриваемых режимах с добавками O₂(X). Такие же неприемлемые результаты получаются и при введении других, значительно увеличенных по сравнению с табл. 1, источников O₂(b), например, O₂(h) + O₃ \rightarrow O₂(b) + products или O₃ + O \rightarrow O₂(b) + O₂(X).

С введением добавки O₂(X) на концентрацию O₂(b) начинает влиять гораздо больше реакций, в том числе с участием озона и O₂(X) (рис. 7), чьи концентрации вырастают на порядки (рис. 8), а также O₂(h), O₂(a) и O(¹S). Это сильно затрудняет аналитическое рассмотрение сложного баланса производства и гибели O₂(b). Экспериментально в [20] было обнаружено, что зависимость дополнительного роста [O₂(b)]_{av} от [O] (по сравнению со случаем нулевой добавки O₂(X)) сразу за зоной ввода O₂(X) имеет первый

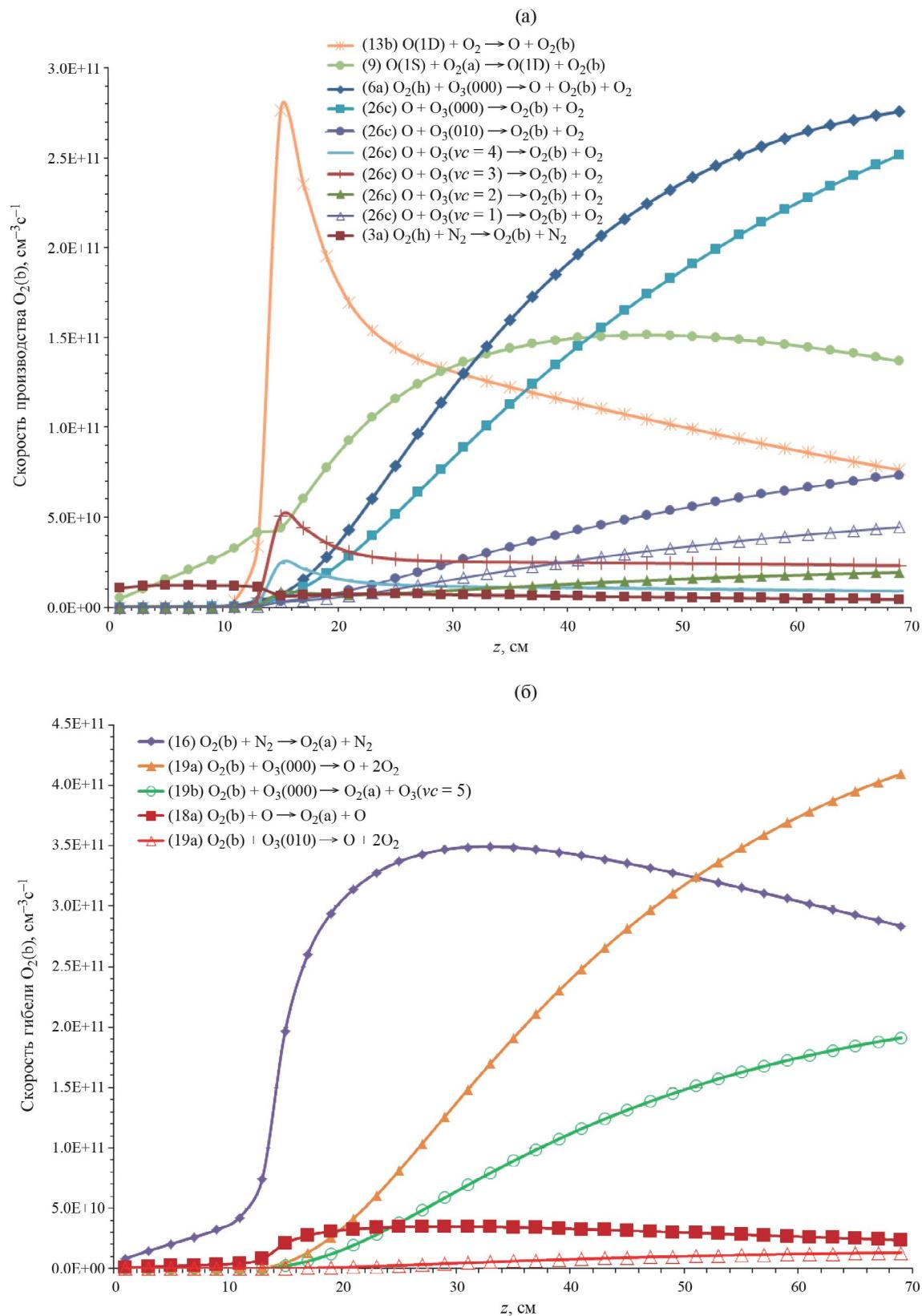


Рис. 7. Распределения (z , $r=0.75$ см) вдоль трубки скоростей производства а) и гибели б) $O_2(b)$ для режима с добавкой 0.05 Torr $O_2(X)$ в поток 0.34% O/N_2 -смеси, давление газа в трубке $p_{\text{gas}}=2.07$ Торр.

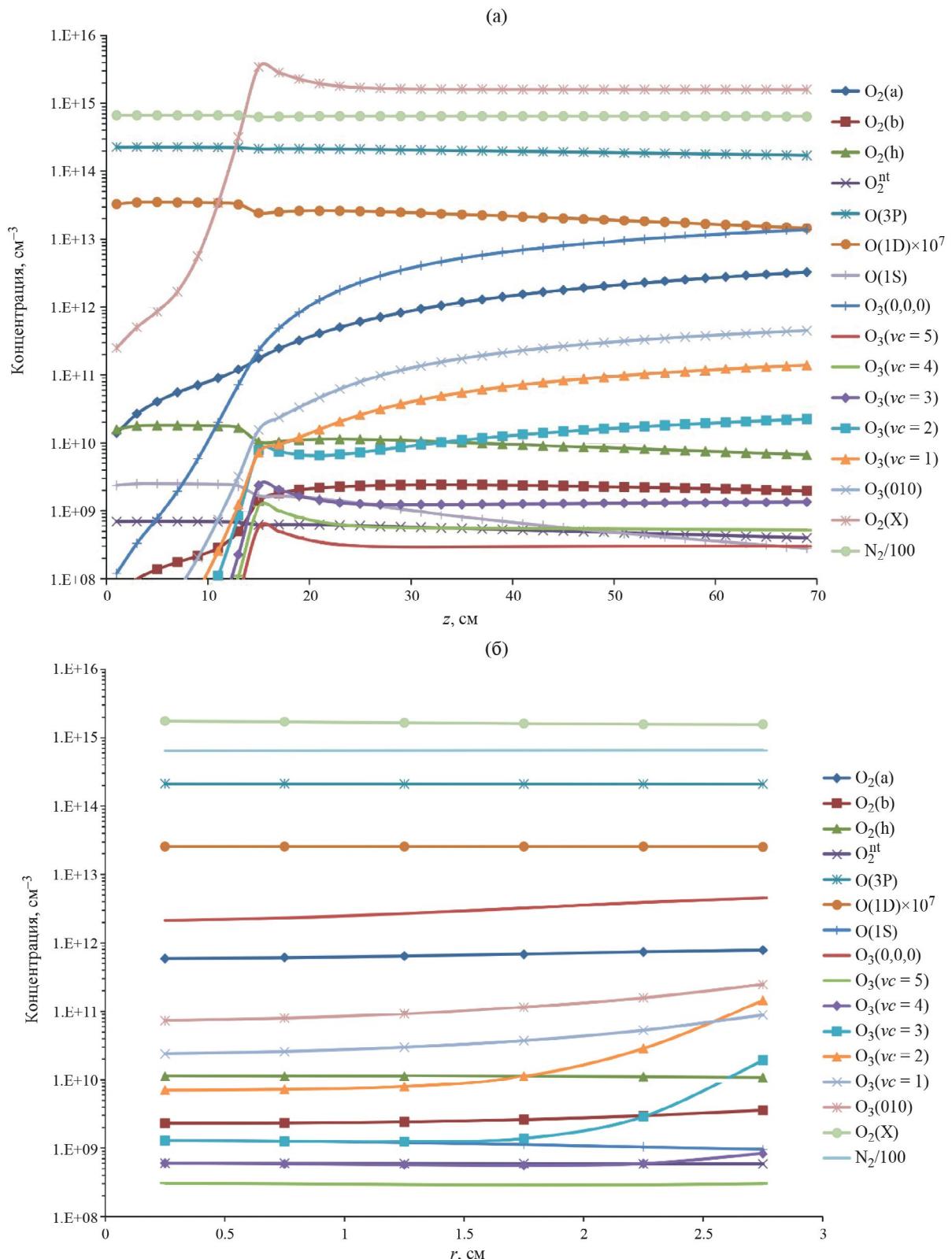


Рис. 8. Распределения концентраций компонент а) вдоль трубки (по z для $r=0.75$ см) и б) по радиусу трубы r для $z=25$ см для режима с добавкой 0.05 Торр O₂(X) в поток 0.34% O/N₂-смеси, давление газа в трубке $p_{\text{gas}}=2.07$ Торр. Концентрация основного газа N₂ приведена с масштабирующим фактором 100. Концентрация O(1d) показана увеличенной в 10⁷ раз.

порядок ($m=1$) для малых добавок, в частности для $[O_2(X)] = 4.48 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ($p_{O_2} = 0.014 \text{ Торр}$). По смыслу это не строго определенная величина дополнительного роста $[O_2(b)]_{av}$ должна быть пропорциональна градиенту $d[O_2(b)]_{av}/dz$ в узкой зоне $z \sim 15-20 \text{ см}$ резкого роста $[O_2(b)]_{av}$ (рис. 6). Дополнительные расчеты для $[O_2(X)] = 4.48 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $p_{\text{gas}} = 2.07 \text{ Торр}$ показали, что этот градиент меняется от $8 \times 10^7 \text{ см}^{-4}$ для $[O] = 2.15 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ до $2.3 \times 10^8 \text{ см}^{-4}$ для $[O] = 3.54 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, что соответствует порядку $m=2.1$ зависимости от $[O]$, отличному от экспериментального $m=1$.

Однако для больших добавок, в частности, $p_{O_2} \approx 0.2 \text{ Торр}$, экспериментальная методика можетискажаться не учитываемым падением $[O]$ ($z > 15 \text{ см}$) в зоне измерения $O_2(b)$ (по сравнению с начальным $[O](z=0)$) и сложностью сравнения самих измеренных концентраций $O_2(b)$ в зоне их резких аксиальных градиентов (рис. 6). Расчет для $[O] = 2.15 \times 10^{14}$ и $2.83 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ дает порядок $m = 1.3$ зависимости градиента $d[O_2(b)]_{av}/dz$ от $[O]$, в то время как эксперимент в этих условиях дает $m=2$ (рис. 3 из статьи [20]). Однако значение $2.5 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ дополнительного роста $[O_2(b)]_{av}$ на этом рисунке для $[O] = 2.15 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ противоречит значению $3.2 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ дополнительного роста на рис. 2 из той же работы [20] для практических тех же условий. Для последнего значения дополнительного роста $[O_2(b)]_{av}$ экспериментальная зависимость от $[O]$ на рис. 3 из [20] будет иметь порядок, близкий к $m=1$. Стоит отметить, что сложность баланса множества реакций производства и гибели $O_2(b)$ (рис. 7) и падение концентрации $[O](z)$ не позволяет получить точные оценки в анализе зависимостей $[O_2(b)]_{av}$ от начальной концентрации $[O](z=0)$.

Рассмотренные выше аналитические соотношения и баланс $O_2(b)$ приводят к слабой зависимости $[O_2(b)]_{av}$ от давления основного газа p_{N_2} (практически от полного давления $p_{\text{gas}} \approx p_{N_2}$). Расчеты в диапазоне $p = 2-6 \text{ Торр}$ подтверждают это. Так, для $[O] = 2.15 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ во входном потоке и при увеличении p_{gas} в три раза (от 2 до 6 Торр) расчетный максимум $[O_2(b)]_{av}$ не менялся для случая нулевой добавки $O_2(X)$ и падал на $\sim 50\%$ для добавки $p_{O_2} = 0.2 \text{ Торр}$. Экспериментальных данных для зависимостей от p_{gas} в работе [20] не приведено.

Как отмечалось выше, сами аксиальные профили $[O_2(b)]_{av}(z)$, резко меняющиеся с добавкой $O_2(X)$ (рис. 6), определяются комплексом реакций, проиллюстрированных на рис. 7 для $p_{O_2} = 0.05 \text{ Торр}$. Как видно, гибель $O_2(b)$ определяется тушением на N_2 и реакциями с озоном. В производстве $O_2(b)$ существенны реакция тушения $O(^1D)$ на $O_2(^13b)$ и $O(^1S)$ на $O_2(a)$ (9), а также реакции с участием озона (в том числе и колебательно-возбужденного). Предполагаемая реакция (6а) не является критичной, но позволяет на 10% – 15% повысить расчетные $[O_2(b)]_{av}(z)$ в нижней по потоку половине

трубки для $p_{O_2} = 0.02$ и 0.05 Торр, улучшив корреляцию с экспериментальными профилями. Для реакций озона с O атомами установленная доля $\sim 1.7\%$ канала (26с) с продуктом $O_2(b)$ достаточно мала и не вызывает противоречий с результатами красных фотолизных экспериментов [22]. Стоит также отметить, что достаточным для описания экспериментов [20] дополнительным источником $O_2(b)$ могла бы быть реакция $O_2(h) + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + \text{product}$, но потребовалась бы довольно высокая для таких реакций константа скорости $\sim 1.6 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$. В [54] была измерена константа $8 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ реакции $O_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2(a)$ с неизвестными продуктами.

В заключение отметим, что в данной работе специально был выбран жесткий сценарий моделирования в предположении одинаковых поверхностных условий в двух экспериментальных работах [19, 20], в которых использовались два типа пассивирующих материалов. Небольшие отличия в поверхностном блоке (s1) – (s3) при моделировании этих экспериментов позволяли добиться более близкого согласия расчетных и экспериментальных результатов. Однако такое варьирование реакций образования озона на поверхности является избыточным на фоне уже достигнутой корреляции основных трендов и пространственных профилей в разных режимах.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено двумерное 2D(r, z) моделирование динамики рекомбинирующих смесей O/N_2 (с и без добавки $O_2(X)$) в условиях экспериментов [19, 20] в быстропроточной газовой системе, проведено сравнение с экспериментальными профилями синглетного кислорода $O_2(a)$ и $O_2(b)$ и установлены основные реакции производства и гибели $O_2(a)$ и $O_2(b)$. Предложена трактовка реакции трехтельной рекомбинации атомов O на $M=N_2$, O_2 с учетом обратной реакции диссоциации образующейся высоковозбужденной молекулы O_2^{nt} и получена функциональная зависимость результирующего коэффициента $k_{\text{rec}}(T)$ скорости трехтельной рекомбинации атомов O , хорошо согласующаяся с измеренными температурными зависимостями $k_{\text{rec}}(T)$. Предложены и проанализированы каналы дальнейшей реакционной и столкновительной релаксации O_2^{nt} и образующихся возбужденных молекул $O_2(h)$, $O_2(b)$, $O_2(a)$ и атомов $O(^1S)$, $O(^1D)$. Показана важность поверхностных реакций образования колебательно-возбужденного озона $O_3(vc)$ (и гибели атомов O) при рекомбинации налетающих молекул $O_2(X)$ с адсорбированными на поверхности атомами O , и последующих реакций с участием озона в производство и гибель $O_2(a)$ и $O_2(b)$. Развитая схема реакций позволяет описать экспериментальные зависимости $[O_2(a)]_{av}$

(z) и $[O_2(b)]_{av}(z)$ от давления, доли О в начальной смеси O/N_2 и добавок $O_2(X)$ ниже по потоку. Показана необходимость включения колебательной кинетики озона в полную схему реакций. Верифицированы коэффициенты скоростей процессов $O + O_3(v) \rightarrow O_2(a) + O_2$ и $O + O_3(v) \rightarrow O_2(b) + O_2$, которые являются источниками $O_2(a)$ и $O_2(b)$, соответственно.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaufmann M., Gil-López S., López-Puertas M. et al. // J. of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics. 2006. V. 68. № 2. P. 202.
2. Vlasov M., Klopovskiy K., Lopaev D. et al. // Cosmic Research. 1997. V. 35. № 3. P. 219.
3. Azyazov V.N., Heaven M.C. // Intern. J. of Chemical Kinetics. 2014. V. 47. № 2. P. 93.
4. Torbin A.P., Mikheyev P.A., Pershin A.A. et al. // "Molecular singlet delta oxygen quenching kinetics in the EOIL system" SPIE Proceedings 2015/02/032015.
5. Lopaev D.V., Malykhin E.M., Zyryanov S.M. // J. of Physics D: Applied Physics. 2010. V. 44. № 1. P. 015202.
6. Marinov D., Guerra V., Guaitella O. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2013. V. 22. № 5. P. 055018.
7. Ellerweg D., von Keudell A., Benedikt J. // Ibid. 2012. V. 21. № 3. P. 034019.
8. Klopovskii K., Kovalev A., Lopaev D. et al. // J. of Experimental and Theoretical Physics – J EXP THEOR PHYS. 1995. V. 80. P. 603.
9. Klopovskii K., Popov N., Proshina O. et al. // Plasma Physics Reports. 1997. V. 23. P. 165.
10. Kogelschatz U. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2003. V. 23. № 1. P. 1.
11. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. Москва: Издательство Московского Университета, 1989.
12. Mikheyev P.A., Demyanov A.V., Kochetov I.V. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2020. V. 29. № 1. P. 015012.
13. Зосимов А.В., Лунин В.В., Самойлович В.Г. et al. // Журн. физ. химии. 2016. V. 90. № 8. P. 1279.
14. Манкелевич Ю.А., Поройков А.Ю., Рахимова Т.В. et al. // Журн. физ. химии. 2016. V. 90. № 9. P. 1421.
15. Манкелевич Ю.А., Воронина Е.Н., Поройков А.Ю. et al. // Физика плазмы. 2016. V. 42. № 10. P. 912.
16. Торбин А.П., Першин А.А., Азязов В.Н. // Физика и электроника. Изв. Самарского научн. центра РАН. 2014. V. 16. № 4. P. 17.
17. Першин А.А., Торбин А.П., Хэвен М. et al. // Краткие сообщения по физике Физического института им. П.Н. Лебедева Российской Академии Наук. 2015. V. 12. P. 74.
18. Azyazov V.N., Mikheyev P., Postell D. et al. // Chemical Physics Letters. 2009. V. 482. № 1–3. P. 56–61.
19. Ali A.A., Ogryzlo E.A., Shen Y.Q. et al. // Canadian J. of Physics. 1986. V. 64. № 12. P. 1614.
20. Ogryzlo E.A., Shen Y.Q., Wassell P.T. // Journal of Photochemistry. 1984. V. 25. № 2–4. P. 389.
21. Yankovsky V. // Advances in Space Research. 2021. V. 67. № 3. P. 921.
22. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. Москва: Изд-во Московского Университета, 1998. 478 р.
23. Манкелевич Ю.А., Рахимова Т.В., Волошин Д.Г. et al. // Журн. физ. химии. 2023. V. 97. № 5. P. 747.
24. Booth J.P., Chatterjee A., Guaitella O. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2022. V. 31. № 6. P. 065012.
25. Mankelevich Y.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V. // Diamond and Related Materials. 1995. V. 4. № 8. P. 1065.
26. Mankelevich Y.A., Ashfold M.N.R., Ma J. // J. of Applied Physics. 2008. V. 104. № 11. P. 113304.
27. Braginskiy O.V., Vasilieva A.N., Klopovskiy K.S. et al. // J. of Physics D: Applied Physics. 2005. V. 38. № 19. P. 3609.
28. Booth J.P., Guaitella O., Zhang S. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2023. V. 32. № 9. P. 095016.
29. Campbell I.M., Thrush B.A. // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 1967. V. 296. № 1445. P. 222.
30. Slanger T.G., Copeland R.A. // Chemical Reviews. 2003. V. 103. № 12. P. 4731.
31. Esposito F., Armenise I., Capitta G. et al. // Chemical Physics. 2008. V. 351. № 1–3. P. 91.
32. 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, 20899–83202015.
33. Campbell I.M., Gray C.N. // Chemical Physics Letters. 1973. V. 18. № 4. P. 607.
34. Pejaković D.A., Kalogerakis K.S., Copeland R.A. et al. // J. of Geophysical Research: Space Physics. 2008. V. 113. № A4. P. A04303.
35. Huestis D.L. // Atmospheres in the Solar System: Comparative Aeronomy. 2002. P. 245.
36. Zagidullin M.V., Khvatov N.A., Medvedkov I.A. et al. // J. of Phys. Chem. A. 2017. V. 121. № 39. P. 7343.
37. Wayne R.P. // Singlet Molecular Oxygen Advances in Photochemistry: Wiley 1969. P.311.
38. Stott I.P., Thrush B.A. // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. 1989. V. 424. № 1866. P. 1.

39. Vasiljeva A.N., Klopovskiy K.S., Kovalev A.S. et al. // J. of Physics D: Applied Physics. 2004. V. 37. № 17. P. 2455.
40. МакИвен М., Филлипс Л. Химия атмосферы. Москва: Мир, 1978. 375 р.
41. Atkinson R., Welge K.H. // J. of Chemical Physics. 1972. V. 57. № 9. P. 3689.
42. Slanger T.G., Black G. // J. of Chem. Physics. 1976. V. 64. № 9. P. 3763.
43. London G., Gilpin R., Schiff H.I. et al. // Ibid. 1971. V. 54. № 10. P. 4512.
44. Dunlea E.J., Ravishankara A. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2004. V. 6. № 9. P. 2152.
45. Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F. et al. // Plasma Kinetics in Atmospheric Gases Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics: Springer Berlin Heidelberg 2000.
46. Yee J.H., Guberman S.L., Dalgarno A. // Planetary and Space Science. 1990. V. 38. № 5. P. 647.
47. Slanger T.G., Black G. // The J. of Chemical Physics. 1979. V. 70. № 7. P. 3434.
48. Hoskinson A.R., Rawlins W.T., Galbally-Kinney K.L. et al. // J. of Physics D: Applied physics. 2022. V. 55. № 12. P. 125208.
49. Clark I.D., Wayne R.P. // Chemical Physics Letters. 1969. V. 3. № 6. P. 405.
50. Baulch D.L., Cox R.A., Crutzen P.J. et al. // J. of Physical and Chemical Reference Data. 1982. V. 11. № 2. P. 327.
51. Morin J., Bedjanian Y., Romanias M.N. // Intern. J. of Chemical Kinetics. 2016. V. 49. № 1. P. 53.
52. Шефов Н.Н., Семенов А.И., Хомич В.Ю. Излучение верхней атмосферы – индикатор ее структуры и динамики. Москва: ГЕОС, 2006. 740 р.
53. Kirillov A.S. // Chemical Physics Letters. 2014. V. 592. P. 103.
54. Kenner R.D., Ogryzlo E.A. // Canadian J. of Physics. 1984. V. 62. № 12. P. 1599.

Challenges, development trends, and current problems of physical chemistry

MECHANISMS OF PRODUCTION AND DEATH OF SINGLET OXYGEN AND OZONE IN FAST-FLOW O₂/N₂ GAS MIXTURES

Yu. A. Mankelevich^a, * , T. V. Rakhimova^a, D. G. Voloshin^a, and A. A. Chukalovskii^a

^a*M. V. Lomonosov Moscow State University, D. V. Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, Russia*

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

Abstract. The experimental results of measurements of concentrations of O₂(a¹Δ_g) and O₂(b¹Σ_g⁺) in a fast-flow gas system with no plasma-chemical processes involving electrons and ions are described using a numerical spatially two-dimensional model. The dependences of O₂(a¹Δ_g) and O₂(b¹Σ_g⁺) concentration profiles on the gas pressure, the fraction of O atoms in O/N₂ mixtures, and O₂ additions to the gas mixture are obtained. The need to take into account the detailed vibrational kinetics of ozone and the processes of its formation on the tube surface in the model is shown. The treatment of the reaction of three-body recombination of O atoms on M = N₂, O₂ taking into account the reverse dissociation reaction of the formed highly excited molecule is proposed, and the functional dependence of the resulting coefficient k_{rec}(T) – the rate of three-body recombination is obtained, which agrees well with the measured temperature dependences k_{rec}(T). The channels of further relaxation of the formed excited molecules and oxygen atoms are obtained.

Keywords: singlet oxygen, recombination of oxygen atoms, vibrationally excited ozone, fast-flow gas system, two-dimensional modeling