

УДК 533.9:539.194:541.141

© 1991 г.

В. А. Янковский

**ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ МОЛЕКУЛ  $O_2(b^1 \Sigma_g^+, v=1,2)$  В СТОЛКНОВЕНИЯХ С ОЗОНОМ, МОЛЕКУЛАМИ И АТОМАМИ КИСЛОРОДА**

В тлеющем разряде постоянного тока в кислороде на основе измерения концентраций промежуточных электронно-колебательно-возбужденных компонент исследован механизм передачи энергии возбуждения  $O(^1D) \rightarrow O_2(b^1 \Sigma_g^+, v=2) \rightarrow O_2(b, v=1) \rightarrow O_2(b, v=0) \rightarrow O_2(a^1 \Delta_g)$ . Предложенный механизм релаксации удовлетворительно объясняет атмосферные измерения  $O_2(b, v=1,2)$  на высотах  $H=100-150$  км и известные лабораторные эксперименты, включая парадокс аномального заселения  $O_2(a)$  и  $O_2(b)$  в работах группы Фелпса. В интервале температур газа  $T=340-445$  К определены константы скорости ряда процессов колебательной релаксации кислорода, в том числе впервые измерены константы скорости процессов  $O_2(b, v=2) + O_2 \rightarrow 2O_2(a)$ ,  $k_b = (3,15 \pm 0,78) \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с;  $O_2(b, v=2) + O_3 \rightarrow O_2(b, v=1) + O_3$ ,  $k_2^3 = (2,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с;  $O_2(b, v=2) + O \rightarrow O_2(b, v \leq 1) + O$ ,  $k_2^1 = (1,07 \pm 0,65) \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с.

В 1986 г. в [1] были опубликованы спектры полос  $O_2$ , полученные на наклонных трассах с борта «Спейслаб-1». В дневном излучении атмосферы измерены интенсивности  $I_b(v', v'')$  переходов  $O_2(b^1 \Sigma_g^+, v' \rightarrow X^3 \Sigma_g^-, v'')$  для  $v'$  и  $v''=0-5$ , причем на высоте  $H \approx 150$  км отношение интенсивностей эмиссий  $I_b(1,1)/I_b(0,0)=0,80-0,86$  и  $I_b(2,2)/I_b(0,0)=0,06-0,33$  было аномально высоким по сравнению с предсказываемым в предположении локального термодинамического равновесия (ЛТР), что указывает на химический механизм заселения уровней  $O_2(b^1 \Sigma_g^+, v)$ . Далее в этой работе будут использованы сокращенные обозначения уровней:  $O_2(b, v) = O_2(b^1 \Sigma_g^+, v)$ ,  $O_2(a, v) = O_2(a^1 \Delta_g, v)$  и  $O_2(X, v) = O_2(X^3 \Sigma_g^-, v)$ . Авторы [2], оперируя известными на данный момент константами скорости процессов тушения  $O_2(b, v) + O_2 \rightarrow k_0^2 = 4 \cdot 10^{-17}$  см<sup>3</sup>/с и  $k_1^2 = 2,2 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с соответственно для  $v=0$  и 1 (нижний индекс соответствует  $v$ , верхний индекс при  $k$  указывает на тип тушащей компоненты: «1» —  $O(^3P)$ , «2» —  $O_2$ , «3» —  $O_3$ ), получили  $I_b(1,1)/I_b(0,0)=0,25$ , т. е. в 3,5 раза меньше экспериментального значения. Кроме этого эксперимента сообщалось о двух попытках измерить концентрации  $N_{bv} = [O_2(b, v)]$  во время полярных сияний на более низких высотах [3, 4]. Относительная заселенность колебательных уровней  $O_2(b, v)$  в этих экспериментах представлена в табл. 1. Для перехода от интенсивностей эмиссий к концентрациям  $N_{bv}$  использованы вероятности оптических переходов, рассчитанные в Приложении.

В теоретических моделях атмосферных эмиссий кислорода для возбуждения  $O_2(b, v > 2)$  предлагались различные процессы, но в [1] отмечается, что суммарные интенсивности  $I_b(v > 2)/I_b(v \leq 2) \leq 0,08$  в спектральном интервале  $\lambda \leq 800$  нм. Во время полярных сияний это отношение  $< 0,03$  [4], поэтому в дальнейшем акцентируем внимание на кинетике заселенностей уровней с  $v \leq 2$ . По мнению большинства исследователей, для возбуждения  $O_2(b, v \leq 2)$  в атмосфере достаточно одного процесса с константой скорости  $k_D$ :

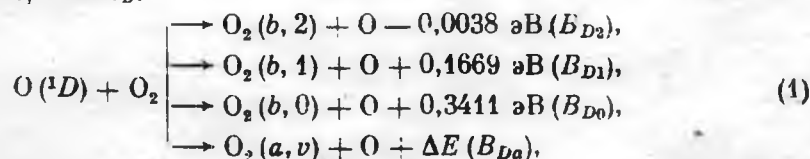


Таблица 1

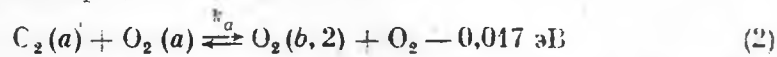
Характерные значения концентраций компонент в экспериментальных исследованиях заселенности  $O_2(b^1\Sigma_g^-, v)$ 

Условия опыта	Относительные заселенности $N_{bv}/N_{b0}$			Концентрации фоновых компонент, г/м <sup>3</sup>				Ссылки
	$v=1$	$v=2$	$v=3$	$O_2$	$O$	$O_3$	$M$	
Локальное термодинамическое равновесие, $T=300$ К	1,2(-3) *	1,6(-6)	2,5(-9)					
Древняя эмиссия, $H \approx 150$ км	$\sim 1,0$	0,1-0,5	0,3-0,7	3(9)	2(10)	-	$[N_2]=3(10)$	[1]
Полярное сияние, $H=110-120$ км	$\sim 0,5$	$<0,05$	$>0,2$	3(11)	2(11)	$<1(5)$	$[N_2]=1(12)$	[3]
Полярное сияние, $H=100-110$ км	0,013	0,010	0,023	2(12)	5(11)	$<1(6)$	$[N_2]=9(12)$	[4]
Импульсный фотолиз	0,45	$<0,2$	-	6(15)	-	6(15)	$[Ar]=1(17)$	[8]
Разряд	0,05	-	-	$\sim 6(16)$	-	-	-	[7, 6]
	2,7(-3)	9(-5)	-	6(16)	-	-	$[NH_3]=2(16)$	[6]
Импульсный фотолиз	0,4	-	-	6(14)	-	-	$[He]=2(16)$	[9]
Разряд	0,05	0,03	-	3(16)	2(15)	2(14)	-	Настоящая работа

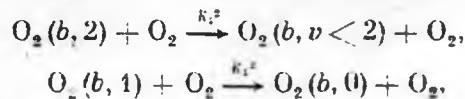
\* 1,2(-3) =  $1,2 \cdot 10^{-3}$

где  $B_{D_i}$  — квантовые выходы соответствующих каналов (1), причем  $B_{D_2} + B_{D_1} + B_{D_0} + B_{D_s} = 1$ . Вопрос о значении  $B_{D_s}$  имеет 20-летнюю историю, причем его величина постоянно уменьшалась:  $>0,99$  в 1968 г. [10],  $0,33$  в 1971 г. [11],  $0,23$  в 1978 г. [9],  $\leq 0,05$  в 1984 г. [12]. Необходимо подчеркнуть, что за эти годы совершенствующаяся техника лабораторного эксперимента «научилась» регистрировать электронно-колебательно-возбужденные продукты в процессе быстрой колебательной релаксации, возможно поэтому рост величины  $B_{D_2} + B_{D_1} + B_{D_0}$  наглядно отражает достижения экспериментаторов. В [2, 9] отстаивается точка зрения, что в (1) в основном образуются  $O_2(b, v \leq 1)$  с  $B_{D_1} = 0,30$  и  $B_{D_0} = 0,42$ , причем высотное распределение  $N_{b_2}(Y)$  и  $N_{b_1}(H)$  в полярном сиянии формируется под воздействием предположительно быстрой реакции  $O_2(b, 2) + O \rightarrow$  с  $k_1' = 3 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Противоположная точка зрения высказана еще в 1969 г. [13], где отмечен резонансный характер передачи энергии возбуждения  $O(^1D)$  молекуле  $O_2(b, 2)$  с  $B_{D_2} \sim 1$ . Таким образом, вопрос с распределением колебательно-возбужденных продуктов в (1) остается открытым.

Только в одной работе [6] исследовался механизм колебательной релаксации молекул  $O_2(b, 2)$ , которые возбуждались в проточном разряде в квазирезонансном процессе:



с  $B_{a_2} = 0,64$ . Авторам удалось измерить константы скоростей процессов



но при этом роль обратного процесса (2) с константой скорости  $k_a$  не учитывалась. Низкая заселенность  $N_b$  в этом эксперименте была объяснена маленькой величиной  $B_{a_1} \leq 0,04$ . Основные результаты всех известных лабораторных и атмосферных исследований кинетики возбужденных молекул  $O_2(b, v)$  даны в табл. 1.

Впрямую к рассмотренным выше вопросам примыкает не решенная до сих пор проблема «перекачки». В [14, 15] было обнаружено, что в квазиимпульсном разряде  $k_e^*$  — коэффициент возбуждения уровней  $O_2(b, 0)$  и  $O_2(a, 0)$  электронным ударом  $e + O_2 \rightarrow$  близок к полному  $k^{пол}$  — коэффициенту возбуждения всех вышележащих уровней молекулы  $O_2(A, c, A', B)$ . В свою очередь в глеющем разряде мы обнаружили, что энергия электронов, затраченная на возбуждение уровня  $B^3\Sigma_u^-$  (порог  $\Delta E = 7,0$  эВ), идет в итоге на возбуждение уровня  $a^1\Delta_g$  ( $\Delta E = 0,98$  эВ), причем на каждый атом  $O(^1D)$  образуется приблизительно две молекулы  $O_2(a)$ , гибнущие в диффузионной зоне [16]. В отличие от [14, 15] в стационарных условиях нашего эксперимента можно контролировать содержание  $O(^3P)$  и  $O_2$ , которые эффективны в колебательной релаксации, поэтому в данной работе будут решаться следующие задачи: а) определение констант скорости релаксации  $O_2(b, v=1, 2)$  в столкновениях с  $O(^3P)$ ,  $O_2$  и  $O_3$ ; б) восстановление промежуточных этапов процесса «перекачки».

Из-за высокого содержания атомарного кислорода условия нашего эксперимента близки к условиям в авроральной ионосфере (табл. 1).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Подробное описание экспериментальной установки дано в ряде работ [16, 17], поэтому остановимся только на наиболее важных моментах. В цилиндрической разрядной трубке (радиусом  $R = 3$  см) из молибденового стекла исследовали плазму стационарного глеющего разряда постоянного тока в чистом кислороде. Содержание примесей контролировали спектроскопически ( $\leq 3 \cdot 10^{-3}\%$ ). В присоединенной области разряда измерены

концентрации  $O_2(a, 0)$ ,  $O_2(b, 0)$ ,  $O(^1D)$ ,  $O(^1S)$ ,  $O_2$  электронов, положительных ионов, а также напряженность продольного электрического поля и температура газа  $T$  [18]. В [16, 17] определены средние энергии ионов и электронов и концентрация  $O(^3P)$ . Все данные опубликованы в виде таблиц и графиков для давлений газа  $p=0,1-8,4$  торр и токов разряда  $i=50-150$  мА.

Специально для данной работы были проведены измерения стационарных концентраций  $O_2(b, 2)$  и  $O_2(b, 1)$ . В эксперименте использованы монокроматор МСД-1, фотоумножитель ФЭУ-79, электрометрический усилитель В7-30 и самопишущий потенциометр П306. На рис. 1 показан типичный спектр эмиссии атмосферной полосы Атм(0-0)  $O_2(b, v'=0 \rightarrow X, v''=0)$  с центром при  $\lambda=762$  нм, снятый нами в разряде. В [19] показано, что значения интенсивностей вращательных линий  $P$ -ветви Атм(0-0)  $O_2$  с высокой точностью ( $\leq 3\%$ ) соответствуют распределению Больцмана для вращательных чисел  $j \leq 24$ . Это позволило определить вращательную температуру  $T_j$ . При  $j > 24$ , или, соответственно, при  $\lambda > 768,6$  нм на спектр Атм(0-0) накладывается спектр Атм(1-1)  $O_2(b, v'=1 \rightarrow X, v''=1)$ . Метод определения  $N_{b1}$  заключался в вычитании из эмиссионного спектра  $O_2$  в интервале 759-771 нм модельного спектра Атм(0-0), построенного с учетом измеренного значения  $T_j$  (показан сплошной линией на рис. 1). Разность, показанная штриховой линией, является интенсивностью  $R$ -ветви полосы Атм(1-1)  $O_2$ . Определение  $T_j$ , построение модельного спектра Атм(0-0), получение разностного спектра и определение относительной заселенности  $N_{b1}/N_{b0} = A_{00}I_b(1,1)/(A_{11}I_b(0,0))$  были алгоритмизированы с помощью ЭВМ. Значения  $A_{00} = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $A_{11} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (см. Приложение). Погрешность описанной методики не превышала 30% (рис. 1). Абсолютная градуировка спектральных измерений проводилась по методике [20]. Типичные значения интенсивностей  $I_b(1,1) = (6-10) \cdot 10^{-8} \text{ Вт/см}^2$  и  $I_b(0,0) = (2-3) \cdot 10^{-6} \text{ Вт/см}^2$ . Измеренные значения  $N_{b1}$  даны на рис. 2 для тока  $i=100$  и 150 мА и ниже для  $i=100$  мА:

$p$ , Торр	0,18	0,25	0,32	0,39	0,50	0,60
$N_{b2} \cdot 10^{12}$ , $\text{см}^{-3}$	13,5	8,2	5,3	4,6	3,2	3,0
$N_{b1} \cdot 10^{12}$ , $\text{см}^{-3}$	1,2	1,4	1,5	1,6	1,6	1,8
$p$ , Торр	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
$N_{b1} \cdot 10^{12}$ , $\text{см}^{-3}$	2,6	3,3	4,1	5,0	5,1	4,2

На рис. 3 показана типичная запись излучения разряда  $O_2$  в спектральной области 621-636 нм, полученная в данной работе. На спектре идентифицированы следующие особенности: 1 -  $\lambda=625,7$  нм,  $O_2(A^3\Sigma_u^+, v'=0 \rightarrow a^1\Delta_g, v''=8)$ ; 2 -  $\lambda=628,6$  нм,  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v'=2 \rightarrow X^3\Sigma_g^-, v''=0)$ ; 3 -  $\lambda=630$  нм,  $O(^1D \rightarrow ^3P)$ ; 4 -  $\lambda=632,4$  нм,  $O_2(A_2'^3\Delta_u, v'=0 \rightarrow b^1\Sigma_g^+, v''=4)$ ; 5 -  $\lambda=634,9$  нм,  $O_2(A_1'^3\Delta_u, v'=0 \rightarrow X^3\Sigma_g^-, v''=13)$ ; 6 -  $\lambda=634,3$  нм, димольная эмиссия, образующаяся в процессе  $O_2(a) + O_2(a) \rightarrow 2O_2(X) + h\nu$ . Интересующая нас слабая Атм(2-0)  $O_2$  при  $\lambda=628,6$  нм четко идентифицируется в спектре при давлениях  $p=0,2-2,5$  Торр и становится неразличимой на фоне шумов при  $p > 2,5$  Торр. При  $p < 0,2$  Торр Атм(2-0)  $O_2$  перекрывается интенсивными полосой  $O_2(A, v'=0 \rightarrow a, v''=8)$  и линией  $\lambda=630$  нм  $O(^1D \rightarrow ^3P)$ . При абсолютной градуировке интенсивности полосы  $I_b(2,0)$  в качестве фона использованы части спектра в интервалах 633-634 и 623-624 нм. Величина  $I_b(2,0) = (2-6) \cdot 10^{-10} \text{ Вт/см}^2$ . Значения относительной заселенности  $N_{b2}/N_{b0}$  и концентрации  $N_{b2} = I_b(2,0)/A_{20}$ , где  $A_{20} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  из Приложения, представлены на рис. 2, 4 и выше. Погрешность определения  $N_{b2}$  описанным методом была не хуже 40%. Зависимость от тока разряда достоверно доказать не удалось.

Предварительный анализ зависимостей концентраций возбужденных компонент от давления газа позволяет высказать несколько суждений. Во-первых, зависимости  $N_{b2}(p)$  и  $n_D(p) = [O(^1D)]$  при  $p=0,2-2,5$  Торр имеют аналогичную форму. Это позволяет сделать вывод о доминировании реакции (1) в образовании  $O_2(b, 2)$ . В свою очередь «плато»  $N_{b2}$  в интер-

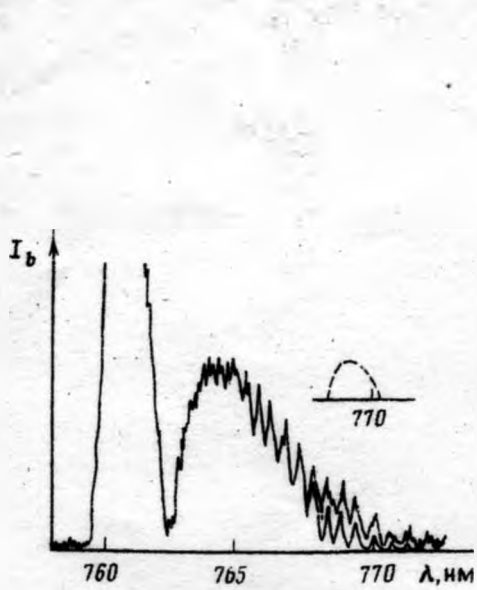


Рис. 1

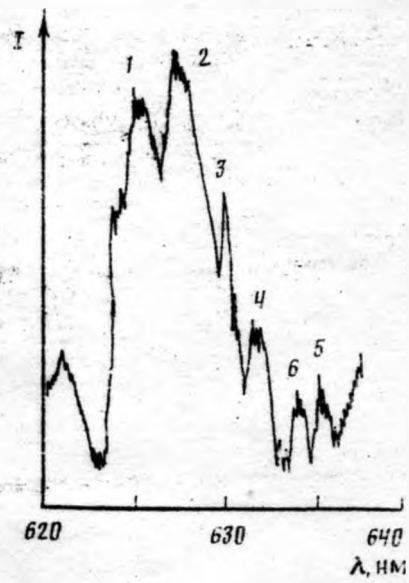


Рис. 3

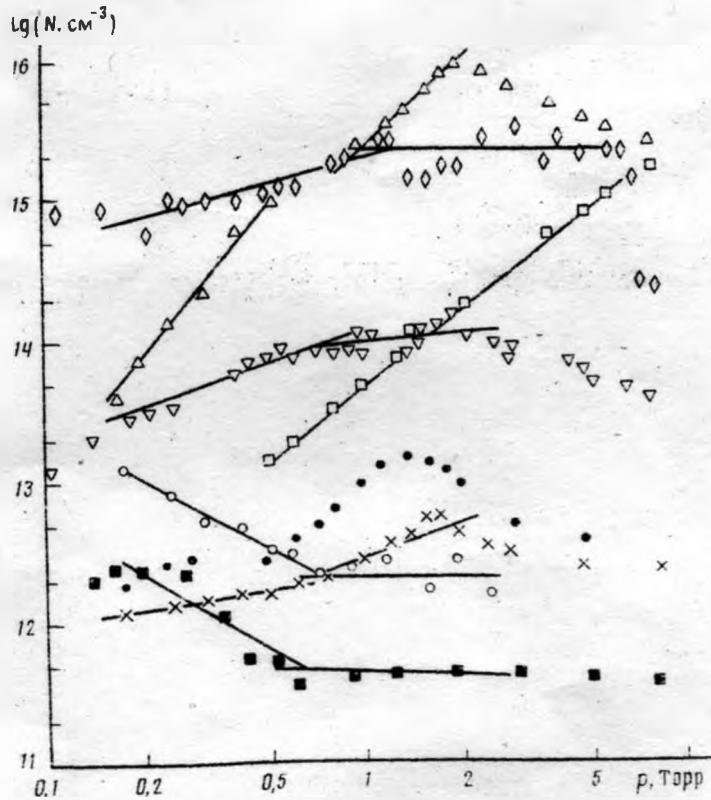


Рис. 2

Рис. 1. Запись спектра Атм(0-0)O<sub>2</sub> в разряде, сплошная линия — модельный спектр, штриховая на врезке — рассчитанная интенсивность H-ветви Атм(1-1)O<sub>2</sub> в том же масштабе

Рис. 2. Измеренные на оси разрядной трубки концентрации:  $\diamond$  — O<sub>2</sub>(a),  $\Delta$  — O(<sup>3</sup>P),  $\nabla$  — O<sub>2</sub>(b, 0),  $\times$  — O<sub>2</sub>(b, 1) ( $\bullet$  —  $i=150$  мА),  $\circ$  — O<sub>2</sub>(b, 2),  $\square$  — O<sub>2</sub>,  $\blacksquare$  — O(<sup>1</sup>D) при  $i=100$  мА. Точки — эксперимент, сплошные прямые — аппроксимация измеренных значений (см. табл. 2)

Рис. 3. Эмиссия разряда в области 621–636 нм (расшифровка в тексте)

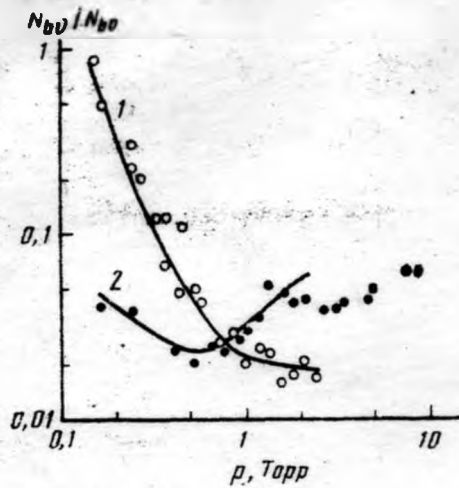


Рис. 4

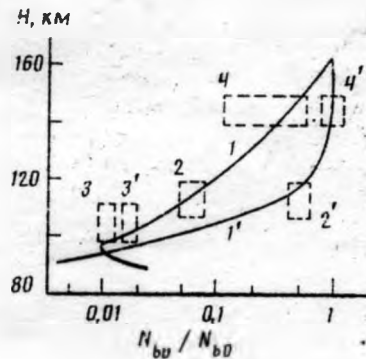


Рис. 6

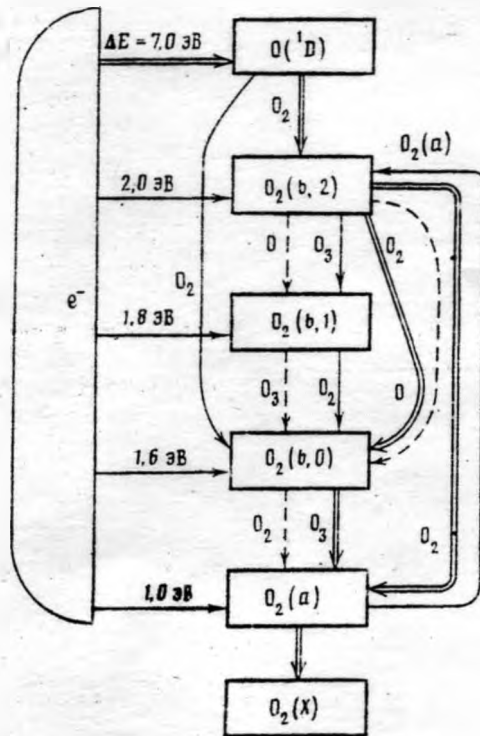


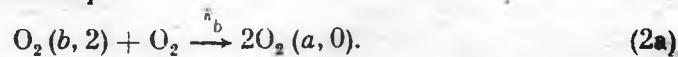
Рис. 5

Рис. 4. Относительные заселенности: 1 -  $N_{b2}/N_{b0}$ , 2 -  $N_{b1}/N_{b0}$ . Точки - эксперимент, сплошные линии - расчет с использованием результатов данной работы

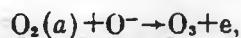
Рис. 5. Блок-схема электронно - колебательной релаксации  $O_2(b, v < 2)$  в кислородной атмосфере

Рис. 6. Относительные заселенности в земной атмосфере: 1 -  $N_{b2}/N_{b0}$ , 1' -  $N_{b1}/N_{b0}$ . Сплошные линии - расчет (данная работа), штрихи - эксперимент: 2, 2' - [3], 3, 3' - [4], 4, 4' - [1]

вале  $p=0,9-2,5$  Торр «отслежено» в широком максимуме  $N_a(p)=[O_2(a)]$ . Таким образом, по-видимому, можно говорить о первом «прямом» наблюдении эффекта перекачки энергии:



Доминирование обратного канала (2a) над прямым в реакции (2) происходит в связи с эффективным стоком образующихся молекул  $O_2(a)$  в результате диффузии к стенкам разрядной трубки, а с ростом давления из-за возрастающей роли процесса





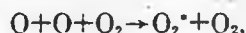
как это показано в [16, 21, 22]. Во-вторых, выясняется происхождение «аномального» провала в профиле  $N_s$  при  $p \approx 2$  Торр, обнаруженного нами в [23, 16] (рис. 2). Его положение в шкале давлений «синхронизировано» с пиками  $N_{b1}$  и  $n_1$ . Наиболее вероятное объяснение заключается в том, что быстрый процесс  $O_2(b, 2) + O \rightarrow O_2(b, 1) + O$ , с одной стороны, приводит к росту заселенности  $N_{b1}$ , а с другой — в этом интервале давлений газа конкурирует по эффективности гибели  $O_2(b, 2)$  с реакцией (2а). Более наглядно резкое отличие  $N_{b2}(p)$  от  $N_{b1}(p)$  видно на рис. 4, где проведено сравнение опытных значений относительных заселенностей  $N_{b2}/N_{b0}$  с рассчитанными в данной работе (см. ниже). В-третьих, обращает на себя внимание еще одно интересное свойство измеренных концентраций. Большинство активных компонент имеют три четко различимые области в шкале давлений  $p$ , Торр: 0,2—0,6; 0,8—2; 3—8. Причина «согласованного» изменения поведения релаксирующих компонент связана с доминированием в этих областях давлений различных типов тушащих процессов. Так, при  $p < 0,7$  Торр нет озона и важна диффузия  $O_2(b, v)$ ; при  $p = 0,8$ —2 Торр резко усиливается роль атомарного кислорода; при  $p > 2$  Торр, очевидно, доминирует озон. В табл. 2 даны аппроксимации зависимостей концентраций  $N_{b2}$ ,  $N_{b1}$ ,  $N_{b0}$ ,  $N_a$ ,  $n_3$ ,  $n_1$ ,  $n_D$  и  $N$  от давления газа в виде степенных функций вида  $N = dp^m$  в двух интервалах  $p = 0,2$ —0,6 и 0,8—2 Торр. Графики этих аппроксимаций на рис. 2 даны сплошными линиями. Точность подбора  $d$  и  $m$  методом наименьших квадратов была не хуже 20%. Эти параметры понадобятся ниже для анализа методом характерных зависимостей от давления газа системы кинетических уравнений

$$dN_i/dt = P_i - N_i Q_i, \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad (3)$$

где  $N_i = N_{b2}, N_{b1}, N_{b0}, N_a$ ;  $P_i$ ,  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  — сумма объемных скоростей процессов образования и  $Q_i$ ,  $\text{с}^{-1}$  — сумма вероятностей гибели соответствующих компонент.

Прежде чем перейти к кинетическому анализу, необходимо сделать несколько замечаний.

1. Как далее будет видно, характерная величина объемной скорости колебательной релаксации  $O_2(b, v)$  в наших условиях  $V \geq 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Однако реакция возбуждения электронным ударом нижних синглетных уровней  $O_2$  обеспечивает  $V < 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  для  $O_2(b, 0)$  [17] и меньше  $10^{15} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  для  $O_2(b, v \geq 1)$  [14], поэтому ими можно пренебречь. Реакция типа Барта



с  $k_B = 5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^6/\text{с}$  [25] при низких давлениях также неэффективна.

2. Анализ в работах [6, 24, 12] показал, что колебательная релаксация в  $O_2$  имеет скорости на 1—2 порядка величины больше скорости обмена электронным возбуждением, поэтому полагаем  $B_{20} + B_{21} = 1$  в

Таблица 2

Аппроксимации  $N(p) = dp^m$  при  $i = 100$  мА

Компоненты	$p = 0,18$ —0,6 Торр		$p = 0,8$ —2 Торр	
	$d$	$m$	$d$	$m$
$N_{b2}$	1,4(12)	-1,3	2(12)	0
$N_{b1}$	2,1(12)	0,3	2,8(12)	0,85
$N_{b0}$	1,0(14)	0,65	9(13)	0,2
$N_a$	1,7(15)	0,5	2,3(15)	0
$n_1$	4,3(15)	2,5	2,2(15)	2,0
$n_D$	2,3(11)	-1,4	4(11)	-0,1
$n_3$	—	—	4,5(13)	1,7
$N$	3(16)	1,0	3(16)	1,0

Процессы образования и гибели  $O_2(b^1 \Sigma_g^+, v \leq 2)$ 

Реакции	Константа скорости в см <sup>3</sup> /с и квантовые выходы продуктов	
	литературные данные (при T=300 К за исключением указанных случаев)	настоящая работа (T=340—445 К)
$O(^1D) + O_2 \rightarrow O_2(b, v \leq 2) + O$	$k_D = 2.9 \cdot 10^{-11} \exp(67/T)$ , $T = 104-354$ К [30] $k_D = 1.15 \cdot 10^{-11} (300/T)^{2.5} \times$ $\times \exp(340/T)$ $T = 345-605$ К [16] — выход $O_2(b, 0)$ $B_{D1}$ — см. текст	$B_{D2} = 0.92 \pm 0.05$ $B_{D1} \ll 0.04$ $B_{D0} = 0.08 \pm 0.01$
$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(b, v \leq 2) + O_2$	$k_a = 3 \cdot 10^{-14}$ [31]; $k_a = 2 \cdot 10^{-17}$ [25] $B_{a2} = 0.64$ ; $B_{a1} \leq 0.04$ ; $B_{a0} = 0.32$ [6]	$k_a \ll 3.8 \cdot 10^{-13}$
$O_2(b, 2) + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_2(a)$ $O_2(b, 2) + O_2 \rightarrow O_2(b, v \leq 1) + O_2$ $O_2(b, 2) + O \rightarrow O_2(b, v \leq 1) + O$	$k_2^2 = 9 \cdot 10^{-13}$ ; $B_{21}^2 < 0.01$ ; $B_{20}^2 > 0.99$ [6] $k_2^1 = 3 \cdot 10^{-11}$ [2] — аэрономи- ческая оценка	$k_2^2 = (3.15 \pm 0.78) \cdot 10^{-13}$ $k_2^2 B_{20}^2 = (3.5 \pm 2.6) \cdot 10^{-14}$ $B_{21}^2 \ll 0.5$ $k_2^1 = (1.07 \pm 0.65) \cdot 10^{-11}$ $B_{20}^1 = 0.50 \pm 0.31$ ; $B_{21}^1 = 0.52 \pm 0.45$ $B_{21}^2 k_2^2 = (2.9 \pm 1.2) \cdot 10^{-10}$ $B_{20}^2 k_2^2 \ll 2.9 \cdot 10^{-10}$
$O_2(b, 2) + O_3 \rightarrow O_2(b, v \leq 1) + O_3$	—	—
$O_2(b, 1) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2(b, 0)$	$k_1^2 \ll 9 \cdot 10^{-13}$ [6]; $k_1^2 = 2.2 \cdot 10^{-11}$ [9] $k_1^2 = 4.8 k_D$ [8]	$k_1^2 = (5.9 \pm 2.0) \cdot 10^{-13}$
$O_2(b, 1) + O \rightarrow O_2(b, 0) + O$ $O_2(b, 1) + O_3 \rightarrow O_2(b, 0) + O_3$ $O_2(b, 0) + O_2 \rightarrow$ Продукты $O_2(b, 0) + O \rightarrow$ Продукты $O_2(b, 0) + O_3 \rightarrow$ Продукты $O_2(a) + O_2 \rightarrow$ Продукты $O_2(a) + O \rightarrow$ Продукты $O_2(a) + O_3 \rightarrow$ Продукты	$k_1^1 = 8 \cdot 10^{-13}$ [9, 2] $k_1^3 = 8 k_D$ [8] $k_1^2 = 4 \cdot 10^{-17}$ [25] $k_0^1 = 8 \cdot 10^{-14}$ [9, 2] $k_0^2 = 2 \cdot 10^{-11}$ [25] $k_0^3 = 1.6 \cdot 10^{-18}$ [36] $k_a^1 \ll 7 \cdot 10^{-16}$ [25] $k_0^3 = 5.2 \cdot 10^{-11} \exp(-2840/T)$ , $T = 280-360$ К [25]	$k_1^1 \ll 5.4 \cdot 10^{-12}$ $k_1^2 \ll 3.0 \cdot 10^{-10}$
$O_2(b, v) \rightarrow$ Диффузия	$(ND_{br})_0 = 5.0 \cdot 10^{16}$ , (см·с) <sup>-1</sup> [14]	Полагаем $D_{b2} = D_{b1} = D_{b0}$
$O_2(a) \rightarrow$ Диффузия	$(ND_a)_0 = 4.9 \cdot 10^{18}$ , (см·с) <sup>-1</sup> [32]	

табл. 3 ( $B_{21}$  обозначает квантовый выход канала релаксации  $O_2(b, v' = 2 \rightarrow b, v'' = 1)$ ). Далее удастся проверить это предположение для процессов  $O_2(b, 2) + O \rightarrow O_2(b, v \leq 1) + O$ .

3. В данной работе предполагается, что коэффициент диффузии  $D$  не зависит от величины колебательного уровня  $O_2(b, v)$ . Оказалось, что это предположение не имеет принципиального значения.

Вероятность диффузионного стока возбужденных компонент  $O_2^*$  в цилиндрической разрядной трубке равна

$$W = \left( \frac{R^2}{5.8D} + \frac{2R}{C_T \gamma} \right)^{-1},$$

где первый член в скобках — диффузионное время жизни, второй — время жизни  $O_2^*$  в стеночной дезактивации,  $C_T$  — средняя тепловая скорость молекул,  $\gamma$  — константа дезактивации  $O_2^*$  на стенке [26, 27]. При  $\gamma \gg 11.6D/RC_T$ , плотность возбужденных частиц не зависит от величины  $\gamma$ . В наших условиях это справедливо для  $O_2(b)$  (см.  $\gamma_b$  на стекле в [28]). Для  $O_2(a)$  значение  $\gamma_a$  слишком неопределенно [26, 29]. В [16] качественно было показано, что  $O_2(a)$  в наших условиях гибнет в диффузионной области. Ниже мы проверили это положение количественно, представив вероят-



цреть диффузионного стока  $O_2(a)$  в виде

$$W_a = C_a \cdot 5,8 D_a / R^2, \quad (4)$$

где  $C_a$  — неизвестный параметр. Значение  $C_a \ll 1$  будет указывать на необходимость учета  $\gamma_a$  — константы дезактивации на стенке.

#### КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ ХАРАКТЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ОТ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА

Ввиду стационарности процессов в разряде далее будем рассматривать систему уравнений (3) в виде

$$P_i(p) = N_i(p) Q_i(p). \quad (5)$$

По традиционной методике кинетического анализа в этой системе уравнений выделяются доминирующие члены притока и стока компонент  $N_i$ , но неполнота данных по константам скорости (табл. 3) закрывает этот путь. Поэтому в данной работе в дополнение к традиционной методике в каждом уравнении из (5) составим слева и справа от знака равенства члены с одинаковыми зависимостями объемной скорости реакции от давления газа.

1. *Интервал давлений газа*  $p = 0,18 - 0,6$  Торр. Запишем в полном виде первое уравнение из (5) для  $N_1 = N_{b_2}$  с учетом, что при  $p \leq 0,6$  Торр в плазме отсутствует озон:

$$n_D N k_D B_{D_2} + N_a^2 k_a B_{a_2} = N_{b_2} \{ N k_b + N k_2^2 + n_1 k_2^4 + W_{b_2} \}, \quad (6)$$

$$(p^{-0,4})^* + (p^{1,0}) = (p^{-0,3})^* + (p^{-0,3})^* + (p^{1,2}) + (p^{-2,2}). \quad (6')$$

В уравнении (6') ниже каждого члена уравнения (6) записано в круглых скобках выражение, пропорциональное его степенной зависимости от давления газа (использованы данные табл. 2). В левой части (6) среди процессов образования  $O_2(b, 2)$  первый член ( $V = 1,3 \cdot 10^{17} p^{-0,4}$  [см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>]) много больше второго ( $V \leq 4 \cdot 10^{16} p^{1,0}$  [см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>]), даже если использовать максимальное из известных значений  $k_a = 3 \cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/с (табл. 3). В правой части (6) среди процессов гибели  $O_2(b, 2)$  подобную левой части уравнения зависимость от давления ( $p^{-0,4}$ ) имеют только первый и второй член ( $p^{-0,3}$ ). Только в этом случае баланс приходов и стоков  $O_2(b, 2)$  будет соблюдаться при изменении давления. Иными словами, константы скорости остальных процессов настолько малы, что вклад их в сток  $O_2(b, 2)$  несуществен. В результате проведенных оценок в (6') остаются только члены, отмеченные звездочкой, и упрощенное уравнение

$$n_D N k_D B_{D_2} = N_{b_2} N (k_b + k_2^2) \quad (6'')$$

адекватно описывает поведение  $N_{b_2}(p)$  в зависимости от давления  $p = 0,2 - 0,6$  Торр.

Аналогичный кинетический анализ методом характерных зависимостей от давления газа позволяет упростить остальные уравнения (5) соответственно для  $N_{b_1}$ ,  $N_{b_0}$ ,  $N_b$ :

$$n_D N k_D B_{D_1} + N_a^2 k_a B_{a_1} + N_{b_2} \{ N k_2^2 B_{2_1}^2 + n_1 k_2^4 B_{2_1}^4 \} = N_{b_1} \{ N k_1^2 + n_1 k_1^4 + W_{b_1} \}, \quad (7)$$

$$(p^{-0,4})^* + (p^{1,0}) + (p^{-0,3}) + (p^{1,2})^* = (p^{1,3})^* + (p^{2,8}) + (p^{-0,7}), \quad (7')$$

$$N_{b_2} n_1 k_2^4 B_{2_1}^4 = N_{b_1} N k_1^2, \quad (7'')$$

$$n_D N k_D B_{D_0} + N_a^2 k_a B_{a_0} + N_{b_2} \{ N k_2^2 B_{2_0}^2 + n_1 k_2^4 B_{2_0}^4 \} + N_{b_1} \{ N k_1^2 + n_1 k_1^4 \} = N_{b_0} \{ N k_0^2 + n_1 k_0^4 + W_{b_0} \}, \quad (8)$$

$$(p^{-0,4})^* + (p^{1,0}) + (p^{-0,3})^* + (p^{1,2}) + (p^{1,3}) + (p^{2,8}) = (p^{1,65}) + (p^{3,4}) + (p^{-0,35})^*, \quad (8')$$

$$n_D N k_D B_{D_0} + N_{b_2} N k_2^2 B_{2_0}^2 = N_{b_0} W_{b_0}, \quad (8'')$$

$$n_D N k_D B_{D_2} + n_e N k_{ea} + 2NN_{b_2} k_b = N_a^2 k_a + N_a \{N k_a^2 + n_1 k_a^1 + C_a W_a\}, \quad (9)$$

$$(p^{-0,4}) + (p^{0,5}) + (p^{-0,3})^* = (p^{1,0}) + (p^{1,5}) + (p^{2,0}) + (p^{-0,2})^* \quad (9')$$

$$2NN_{b_2} k_b = N_a W_a C_a. \quad (9'')$$

В (9) использованы значения  $k_{ea}$  и  $n_e$  из [17], а двойка перед  $N_{b_2} N k_b$  учитывает то, что в реакции (2а) образуются две молекулы  $O_2(a)$ . Таким образом, существенно более простая система уравнений (6'')–(9'') дает описание колебательной релаксации  $O_2(b, v \leq 2)$  при  $p \leq 0,6$  Торр. Решение (6'')–(9'') будем искать, используя уже не приближенные аппроксимации  $N_{b_2}$  и  $N_{o_1}$ , а измеренные значения.

Уравнение (8'') приведем к виду

$$(B_{D_0}) + (B_{2_0}^2 k_2^2) \frac{N_{b_2}}{n_D k_D} = \frac{N_{b_0} W_{b_0}}{n_D N k_D}. \quad (10)$$

Неизвестные параметры в круглых скобках определим методом наименьших квадратов для линейной регрессии в шести точках:  $p=0,18; 0,25; 0,32; 0,39; 0,5; 0,6$  Торр. Получены следующие значения:  $B_{D_0}=0,0788 \pm \pm 0,0079$ ,  $B_{2_0} k_2^2 = (3,5 \pm 2,6) \cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/с. Из сравнения (7) и (7'') следуют три соотношения:

$$k_1^2 / (B_{2_1} k_2^1) = N_{b_2} n_1 / (N_{b_1} N) = 0,106 \pm 0,011,$$

$$B_{2_1}^2 k_2^2 \ll B_{2_1} k_2^1 n_1 / N, \quad (11)$$

$$B_{D_1} \ll N_{b_2} k_1^2 / (n_D k_D).$$

Причем из (8) и (8'') можно получить  $k_1^2 \ll k_2^2 B_{2_0}^2 N_{b_2} / N_{b_1}$ , что позволяет из (11) найти верхнюю границу  $B_{D_1} \ll (k_2^2 B_{2_0}^2) N_{b_2} / (k_D n_D) \approx 0,04$ . Таким образом,  $B_{D_2} = 1 - B_{D_0} - B_{D_1} \approx 0,92 \pm 0,05$ , что подтверждает квазирезонансный характер процесса (1). В погрешность включена оценка  $B_{D_0}$  из [12]. Если сложить уравнения (7) и (8), то из сравнения с (7'') и (8'') легко получить соотношение  $k_2^1 \ll k_2^2 N / n_1$ . С учетом (11) из этого следует

$$B_{2_1}^2 \ll B_{2_1}^1. \quad (12)$$

Дополнительную информацию можно получить из (9'') в тех же шести точках:

$$\frac{k_b}{C_a} = \frac{N_a W_a}{2N_{e_2} N} = (2,98 \pm 0,37) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}. \quad (13)$$

Наконец, из (6'') найдем

$$k_b + k_2^2 = n_D k_D B_{D_2} / N_{b_2} = (3,12 \pm 0,34) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}. \quad (14)$$

К вопросам о значениях  $k_b$  и  $C_a$  вернемся в следующем разделе. В качестве погрешности в (11), (13), (14) использовано стандартное отклонение, в (10) на основе дисперсии адекватности рассчитаны доверительные границы коэффициентов линейной регрессии.

2. Интервал давлений газа  $p=1-2$  Торр. При повышении давления газа существенно меняется состав плазмы. Концентрации  $O(^3P)$  и  $O_2$  пропорциональны приблизительно квадрату давления газа. На этом фоне роль поперечной диффузии возбужденных молекул становится несущественной. В диапазоне  $p=0,2-2$  Торр вариации констант скорости в интервале температур газа 340–445 К [18] меньше погрешности определения значений константы, поэтому установить зависимость  $k=f(T)$  не удалось. С учетом этих обстоятельств система уравнений стационарности для  $O_2(b, 2)$ ,  $O_2(b, 1)$  и  $O_2(b, 0)$  соответственно будет иметь вид

$$n_D N k_D B_{D_2} + N_a^2 k_a B_{a_2} = N_{b_2} \{N k_b + N k_2^2 + n_1 k_2^1 + n_3 k_2^3\}, \quad (15)$$

$$(p^{0,0})^* + (p^{0,0}) = (p^{1,0})^* + (p^{1,0})^* + (p^{2,0}) + (p^{1,1}), \quad (15')$$

$$n_D N k_D B_{D2} = N_{b2} N (k_b + k_2^2), \quad (15'')$$

$$n_D N k_D B_{D1} + N_{b2} \{N k_2^2 B_{21}^2 + n_1 k_2^4 B_{21}^4 + n_3 k_2^3 B_{21}^3\} = N_{b1} \{N k_1^2 + n_1 k_1^4 + n_3 k_1^3\}, \quad (16)$$

$$(p^{0,0}) + (p^{1,0}) + (p^{2,0}) + (p^{1,7}) = (p^{1,85}) + (p^{2,85}) + (p^{2,25}), \quad (16')$$

$$N_{b2} \{n_1 k_2^4 B_{21}^4 + n_3 k_2^3 B_{21}^3\} = N_{b1} N k_1^2, \quad (16'')$$

$$n_D N k_D B_{D0} + N_{b2} \{N k_2^2 B_{20}^2 + n_1 k_2^4 B_{20}^4 + n_3 k_2^3 B_{20}^3\} + N_{b1} \{N k_1^2 + n_1 k_1^4 + n_3 k_1^3\} = N_{b0} \{N k_0^2 + n_1 k_0^4 + n_3 k_0^3\}, \quad (17)$$

$$(p^{0,0}) + (p^{1,0}) + (p^{2,0}) + (p^{1,7}) + (p^{1,85}) + (p^{2,85}) + (p^{2,25}) = (p^{1,2}) + (p^{2,2}) + (p^{1,9}), \quad (17')$$

$$N_{b2} n_1 k_2^4 B_{20}^4 + N_{b1} N k_1^2 = N_{b0} n_3 k_0^3. \quad (17'')$$

Полученная методом характерных зависимостей от давления система уравнений (15'')–(17'') в отличие от (6'')–(9'') дает адекватное описание колебательной релаксации  $O_2(b, v \leq 2)$  при давлениях  $p \geq 1$  Торр. При решении этой системы использованы экспериментальные значения  $N_{b1}$ , но для  $O_2(b, 2)$  мы вынуждены были взять аппроксимацию  $N_{b2} = (2 \pm 0,5) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  ввиду сильного разброса экспериментальных значений. Измерения проводили на пороге чувствительности установки.

Уравнение (17'') в форме

$$B_{20}^4 k_2^4 + k_1^2 N N_{b1} / (n_1 N_{b2}) = k_0^3 N_{b0} n_3 / (n_1 N_{b2})$$

решено методом наименьших квадратов в шести точках ( $p = 1; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0$  Торр):

$$B_{20}^4 k_2^4 = (5,4 \pm 3,3) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}, \quad (18)$$

$$k_1^2 = (5,9 \pm 2,0) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}.$$

Из суммы (16'') и (17'') выведено уравнение

$$k_2^4 + B_{21}^3 k_2^3 n_3 / n_1 = k_0^3 N_{b0} n_3 / (n_1 N_{b2}),$$

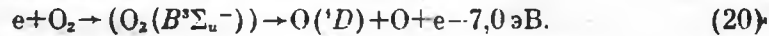
имеющее решение

$$B_{21}^3 k_2^3 = (2,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}, \quad (19)$$

$$k_2^4 = (1,07 \pm 0,65) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}.$$

Из (18) и (19) определяем квантовый выход  $B_{20}^4 = 0,50 \pm 0,31$ , кстати, из (11) теперь можно оценить  $B_{21}^4 = k_1^2 / (0,106 k_2^4) = 0,52 \pm 0,45$ . Несмотря на большую погрешность, эти результаты подтверждают предположение  $B_{21}^4 + B_{20}^4 = 1$ . Из (12) имеем  $B_{21}^2 \ll 0,5$ , т. е. можно ожидать, что  $1 \geq B_{20}^2 > 0,5$  и, как следствие из (10),  $k_2^2 \ll 7 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ . Из (15) получим еще одну оценку для полной константы скорости процесса  $O_2(b, 2) + O_2 \rightarrow k_b + k_2 = n_D k_D B_{D2} / N_{b2} = (3,18 \pm 1,30) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ , практически не отличающуюся от (14). Ввиду того, что  $k_2^2 \ll k_b$ , получаем окончательную оценку для  $k_b = 0,5(3,12 + 3,18) \cdot 10^{-12} = (3,15 \pm 0,78) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ . Теперь можно вернуться к определению из (13) значения параметра  $C_a = k_b / 2,98 \cdot 10^{-12} = 1,06 \pm 0,39$ . Физический смысл этого результата очевиден. Получено экспериментальное подтверждение предположения об основном процессе перекачки энергии [34, 35] в квазирезонансном процессе (2а), в котором образуются две молекулы  $O_2(a)$ . С другой стороны, близость  $C_a$  к единице указывает на то, что, действительно, молекулы  $O_2(a)$  в папих экспериментальных условиях гибнут в диффузионной зоне при давлениях газа  $p = 0,18 - 0,6$  торр (см. (4)). Сравнение (15'')–(17'') с (15)–(17) дает возможность оценить сверху константы скорости трех процессов:  $B_{20}^3 k_2^3 \ll B_{20}^4 k_2^4 n_1 / n_3 = 2,9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $k_1^3 \ll k_1^2 N / n_1 = 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  и  $k_1^4 \ll k_1^2 N / n_1 = 5,4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ , а из (9) и (9'') получаем  $k_a \ll 2 N k_b N_{b2} / N_a^2 = 3,8 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ . Полная сводка

результатов, полученных в данной работе, дана в табл. 3. На основе этих результатов построена блок-схема колебательной релаксации молекул  $O_2(b, v \leq 2)$  в чисто кислородной атмосфере с учетом  $O(^3P)$ ,  $O_2$  и  $O_3$  (рис. 5). Слева на рис. 5 схематично изображен основной источник энергии возбуждения — электроны, причем символом  $\Delta E$  обозначена пороговая энергия возбуждения соответствующих компонент электронным ударом  $e + O_2 \rightarrow$ . В наших условиях доминировала реакция



На схеме сплошными стрелками отмечены наиболее эффективные релаксанты, а штриховыми — менее эффективные (безотносительно к их концентрации). Двойными линиями показаны наиболее вероятные пути переноса энергии в условиях данного эксперимента. Из блок-схемы видно, что при дефиците  $O$  и  $O_3$  будет перезаселен уровень  $O_2(b, 2)$ . Действительно, нарушение локального термодинамического равновесия для  $N_{b2}/N_{b0}$  наблюдалось в лабораторном эксперименте [6] и в низколежащих полярных сияниях [4]. При повышенном содержании атомарного кислорода возрастает заселенность  $N_{b1}/N_{b0}$  (зафиксировано в атмосфере [1] на высоте  $H \approx 150$  км) и уменьшается роль «перекачки»  $O_2(b, 2) \rightarrow O_2(a)$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В первую очередь обратим внимание на результаты, имеющие аналоги в других работах. Получило экспериментальное подтверждение предположение автора [2] о высокой скорости процесса  $O_2(b, 2) + O \rightarrow O_2(b, v \leq 1) + O$ , причем удалось определить, что каналы релаксации на уровнях  $v=1$  и  $v=0$  приблизительно равновероятны. Оценки  $k_a$  и  $k_1$ , полученные в данной работе, не противоречат данным других авторов, а значение  $k_1^2 = 5,9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$  согласуется с [6], но существенно ниже оценок [8, 9]. Впервые измерены константы скорости двух процессов:  $O_2(b, 2) + O_3 \rightarrow O_2(b, 1) + O_3$  и  $O_2(b, 2) + O_2 \rightarrow 2O_2(a)$  и подтвержден вывод [6] о том, что процесс  $O_2(b, 2) + O_2 \rightarrow$  приводит к колебательной дезактивации, однако измеренная константа скорости этой реакции более чем на порядок величины меньше значения из [6]. Такое расхождение требует объяснения. Рассмотрим на основе блок-схемы (рис. 5) упрощенную систему уравнений стационарности для  $O_2(b, 2)$  и  $O_2(b, 0)$  в условиях этой работы (нет  $O$  и  $O_3$ ):

$$N_a^2 k_a B_{a2} = N_{b2} N (k_b + k_2^2), \quad (21)$$

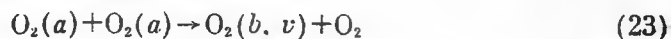
$$N_a^2 k_a B_{a0} + N_{b2} N k_2^2 = N_{b0} (N k_0^2 + W_{b0}).$$

• Здесь учтено, что  $B_{a0} + B_{a2} \approx 1$ . Решение (21)

$$\frac{N_{b2}}{N_{b0}} = \frac{B_{a2} (N k_0^2 + W_{b0})}{N (k_2^2 + B_{a0} k_b)} \equiv \frac{B_{a2} (N k_0^2 + W_{b0})}{N k_2^2} \quad (22)$$

Авторы [6] не учитывали  $k_b$  реакция  $O_2(b, 2) + O_2 \rightarrow 2O_2(a)$  и оценили из измеренного значения  $N_{b2}/N_{b0} = 9 \cdot 10^{-5}$  величину  $k_2^2 = 9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ . Однако из (22) следует, что это лишь «кажущееся» значение  $k_2^2 = k_2^2 + B_{a0} k_b$ , но оно позволяет легко оценить из их данных  $k_b = (9 \cdot 10^{-13} - 3,5 \cdot 10^{-14}) / 0,32 = 2,7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ , в пределах погрешности опытов совпадающее с измеренным в данной работе  $k_b = 3,15 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ .

В [36, 37] процесс «объединения» энергии



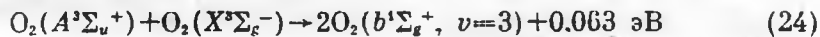
рассматривался как единственный источник  $O_2(b, 0)$  после фронта ударной волны в проточном разряде. В [36] обнаружен необъяснимый рост эффективности реакции (23) с увеличением концентрации атомарного кис-

лорода. Блок-схема (рис. 5) позволяет объяснить это явление. Система уравнений (21), дополненная процессом релаксации  $O_2(b, 2)$  на атомах  $O(^3P)$ , имеет решение  $N_{b0} = N_a^2 k_{\text{эф}} / (Nk_0^2)$ , где  $k_{\text{эф}}$  — эффективная скорость колебательной релаксации  $O_2(b, 2)$ :

$$k_{\text{эф}} = k_a \left\{ B_{a0} + B_{a2} \frac{k_2^2 + (n_1/N) k_2^4 B_{20}^1}{k_2^2 + k_b + (n_1/N) k_2^4} \right\}.$$

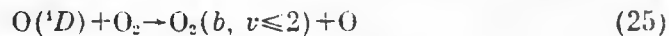
Авторы [36] полагали, что  $k_{\text{эф}}$  — константа скорости простого бинарного процесса (23). При низких значениях  $n_1/N < 10^{-2}$  имеет место  $k_{\text{эф}} \approx k_a B_{a0} \approx 0,3k_a$ , при увеличении концентрации атомарного кислорода до  $n_1/N \geq 10^{-1}$  растет  $k_{\text{эф}} \approx k_a (B_{a0} + B_{a2} B_{20}^1) \approx 0,6k_a$ , т. е. возрастает в 2 раза, что требовалось показать.

К экспериментам в разряде прилегают эксперименты в [14, 38]. После импульсного возбуждения  $O_2$  пучком электронов в опытах наблюдался распад  $N_{b0}(t)$  и  $N_a(t)$  в результате тушащих столкновений и диффузии к стенкам. Получено удивительно большое значение  $k_e^*$  — константы скорости возбуждения  $O_2(a)$  и  $O_2(b)$  электронным ударом, причем совпадение с известными сечениями реакций наблюдалось лишь при энергии электронов ниже порога возбуждения уровня  $b^1\Sigma_g^+$ . Выше  $\Delta E = 1,6$  эВ даже  $k_e^{\text{пол}}$  — полная константа скорости возбуждения всех электронных уровней с  $\Delta E \leq 7,0$  эВ оказалась недостаточной для объяснения наблюдаемых концентраций  $O_2(a, 0)$  и  $O_2(b, 0)$ , тем более оставался неясным механизм деградации этой энергии. Блок-схема (рис. 5) в определенном смысле дает ответ на эти вопросы. Во-первых, по условиям экспериментов в [14, 38]  $t_{\text{зр}}$  — время задержки начала регистрации распада  $N_b(t)$  или  $N_a(t)$  в несколько раз превышало время жизни этих компонент:  $\tau_{b0} = (Nk_0^2 + W_{b0})^{-1} \sim 0,1$  с и  $\tau_a = (Nk_a^2 + W_a)^{-1} \sim 1$  с, которые в свою очередь были на 2–4 порядка величины больше, чем времена жизни  $O_2(b, 2)$ ,  $O_2(b, 1)$ ,  $O(^1D)$ . Следовательно, к моменту начала измерения процесс колебательно-колебательного обмена этих возбужденных компонент был полностью завершен, т. е. в образовании  $O_2(b, 0)$  необходим учет реакции (20) с последующей передачей энергии возбуждения в реакции (1). Во-вторых, возможная причина превышения наблюдаемых значений  $k_e^* > k_e^{\text{пол}}$  связана с передачей возбуждения молекулам  $O_2(b, v)$  с одного из герцберговских уровней  $O_2$ . Наиболее вероятная претендентка на эту роль — слабо запрещенная реакция квазирезонансного обмена возбужденным:



с последующей колебательной релаксацией  $O_2(b, 3) \rightarrow O_2(b, 2) \rightarrow O_2(b, 0)$ . Реакция (24) обеспечивает удвоенное количество молекул  $O_2(b, 0)$  в части спектра потерь энергии электронов  $\Delta E = 4,5-6,0$  эВ.

В ряде работ реакция передачи возбуждения



исследовалась методом импульсного фотолиза, в котором восстановить механизм колебательной релаксации сложно, так как характерные времена жизни промежуточных компонент очень малы. Например, при фотолизе озона в [8]  $\tau_{b2} = (Nk_2^2 + n_3k_2^3)^{-1} \leq 10^{-7}$  с,  $\tau_{b1} = (Nk_1^2 + n_3k_1^3)^{-1} \leq 10^{-6}$  с, однако регистрация начиналась через  $\tau_{\text{зр}} > 10^{-6}$  с. Во время фотолиза смеси  $O_2 : He = 6 \cdot 10^{-3} : 1$  в [9]  $\tau_{b2} < 10^{-4}$  с,  $\tau_{b1} \leq 10^{-3}$  с, но, хотя  $t_{\text{зр}}$  было такого же порядка величины, спад  $N_{b2}(t)$  не контролировался. На основе такой неполной информации авторы все же сделали вывод о невысокой эффективности канала  $B_{D2}$  в реакции (25). Авторы более поздних работ [34, 35] склоняются к выводу о квазирезонансном характере реакции (25). Это получило подтверждение в данной работе ( $B_{D2} = 0,92$ ).

В заключение вернемся к интерпретации атмосферных измерений. Как

следует из табл. 1, колебательная релаксация  $O_2(b, v)$  на высотах  $H=100-150$  км происходит с участием  $O_2$  и  $O(^3P)$ . Относительные заселенности уровней  $O_2(b, v=1, 2)$  получим из решения системы кинетических уравнений с учетом реакции (25) (см. рис. 5), причем  $\tau_v$  — радиационное время жизни молекул  $O_2(b, v)$  из табл. 4:

$$\frac{N_{b2}}{N_{b0}} = \frac{B_{D2}(\tau_0^{-1} + n_1 k_0^1 + M k_0^M)}{\tau_2^{-1} B_{D0} + N(B_{D0} k_1 + k_2^2) + n_1 k_2^1 [1 - B_{D2} B_{21}^1 / (1 + \tau_1 N k_1^2)]}, \quad (26)$$

$$\frac{N_{b1}}{N_{b0}} = \frac{N_{b2}}{N_{b0}} \frac{n_1 k_2^1 B_{21}^1}{(\tau_1^{-1} + N k_1^2 + n_1 k_1^1)},$$

где  $M = [N_2]$  и  $k_0^M = 2 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/с — константа скорости реакции  $O_2(b) + N_2 \rightarrow$  [25, 33]. На рис. 6 даны вертикальные профили относительных заселенностей уровней  $O_2(b, v=1, 2)$  для модели состава атмосферы из [1, 39], рассчитанные из (26) (сравните с рис. 4, где давление — аналог высоты). Можно сделать два важных вывода, не связанные с конкретной моделью атмосферы.

1. Заселенность  $N_{b2}/N_{b0}$  сильно зависит от высоты и служит индикатором содержания атомарного кислорода в интервале  $H=100-160$  км:

$$n_1(H) = \frac{(\tau_1^{-1} + N k_1^2) N_{b1}}{k_2^1 B_{21}^1 N_{b2}}. \quad (27)$$

Более того, из рис. 6 можно уточнить высоты аврор для условий [3]  $H \approx 117$  и [4]  $\approx 99$  км. В обеих работах авторы оценивали  $H \sim 100-120$  км.

2. Профиль  $N_{b1}/N_{b0}$  при  $H > 140$  км не зависит от концентраций атмосферных компонент и равен

$$\frac{N_{b1}}{N_{b0}} \approx \frac{\tau_1}{\tau_0 [(B_{D2} B_{21}^1)^{-1} - 1]}. \quad (28)$$

Последний вывод совершенно противоположен выводу в [2], где путем варьирования отношения  $n_1/N$  в атмосфере и констант скорости реакций тушения  $O_2(b, 1)$  получено  $N_{b1}/N_{b0} \approx 0.3$ . По нашим данным, из (28)  $N_{b1}/N_{b0} = 0.97$ , что близко к значениям  $0.97-1.05$ , измеренным со спутника на высоте около 150 км [1, 5]. Таким образом, прямые измерения интенсивности атмосферных полос  $O_2$  могут помочь уточнить значения  $n_1(H)$ ,  $B_{D2}$  и  $B_{21}^1$  из (27), (28).

Сформулируем основные выводы. В работе впервые измерены константы скорости ряда реакций и предложен механизм колебательной релаксации молекул  $O_2(b^1 \Sigma_g^+, v \leq 2)$  в кислородной атмосфере с участием атомарного кислорода и озона. Полученные результаты позволили объяснить основную совокупность известных лабораторных и атмосферных экспериментов с участием этих компонентов.

Автор признателен Михайловой Е. В. и Волоскову В. П. за участие в эксперименте, Янковской Л. М. за помощь в обработке данных, Хворостовской Л. Э. и проф. Беккеру К. Х. (Вюрцбургский университет, ФРГ) за обсуждение результатов.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

В свечениях атмосферы и разрядной плазмы наблюдаются атмосферные полосы  $O_2(b, v' \rightarrow X, v'')$  для значений  $v' \leq 4$  и более, однако систематизированной информации о вероятностях этих переходов  $A_{v',v''}$  не существует. В рамках предположения о независимости электронного момента  $R_e$  этого перехода от межядерного расстояния рассчитали для  $v' \leq 4$  значения  $A_{v',v''} = \text{const } q_{v',v''} |R_e|^2 / \lambda^3$  (табл. 4), где  $\lambda$  — длина волны (в нм) пере-



Длины волн (в вакууме) и вероятности  $A_{v',v''}$  в  $s^{-1}$  переходов  $O_2$   
( $b^1\Sigma_g^+$ ,  $v' \rightarrow X^3\Sigma_g^-, v''$ )

$v''$	$v'$						$\tau_{v'}$ , с *
	0	1	2	3	4	5	
0	762,1 8,5(-2) <sup>a</sup> 7,3(-2) 7,5(-2) <sup>г</sup>	864,7 4,6(-3) <sup>а</sup> 3,6(-3)	996,8 8,8(-5)	1173,4 1,2(-6)	1421,3	1794,8	12,1±0,9
1	688,4 6,9(-3) <sup>а</sup> 7,1(-3) 5,1(-3) <sup>г</sup>	771,0 7,0(-2) <sup>а</sup> 6,0(-2) 6,5(-2) <sup>г</sup>	874,4 6,9(-3)	1007,4 2,8(-4)	1184,8 5,7(-6)	1433,4 7,6(-8)	12,7±0,8
2	628,8 3,2(-4) <sup>а</sup> 3,7(-4) 1,4(-4) <sup>г</sup>	697,1 1,4(-2) 1,0(-2) <sup>г</sup>	780,4 4,8(-2) 5,4(-2) <sup>г</sup>	884,7 9,8(-3)	1018,6 5,9(-4)	1197,2 1,7(-5)	13,6±1,0
3	579,7 6,7(-6) <sup>а</sup> 1,2(-5) 6,3(-6) <sup>г</sup>	637,2 1,2(-3) 5,0(-4) <sup>г</sup>	706,1 1,9(-2) 1,6(-2) <sup>г</sup>	790,4 3,6(-2) 4,4(-2) <sup>г</sup>	895,6 1,2(-2)	1030,6 1,0(-3)	14,0±1,2
4	538,5 1,5(-7) <sup>г</sup> -2,4(-7) <sup>с</sup>	587,7 5,6(-6) <sup>г</sup>	645,9 1,2(-3) <sup>г</sup>	715,5 2,0(-2) <sup>г</sup> 2,1(-2) <sup>с</sup>	800,4 3,4(-2)	907,3	—

Примечание. В первых пяти столбцах 3- и 4-значные числа — длины волн в нм, остальные числа — вероятности  $A$  в  $s^{-1}$ .

хода. Факторы Франка — Кондона  $q_{v',v''}$  взяты из [40], а также в ряде случаев из [1] — индекс «т» и [41] — индекс «с». Значения  $|R_e|^2 = (4,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$  а. е. [42]. Эталонном для расчетов служили значения  $A_{v',v''}$ , вычисленные в [42] и нормированные к экспериментальным данным [40] — индекс «э». В последнем столбце табл. 4 приведены оценки времени жизни уровней  $O_2(b, v=0; 1; 2; 3)$ , равные  $\tau_{v'} = \left( \sum_{v''=0}^5 A_{v',v''} \right)^{-1}$ . Параметры состояния молекулы  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  — из [43] и  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  — из [40].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Torr M. R., Welsh B. Y., Torr D. G. // J. Geoph. Res. 1986. V. 91. № A4. P. 4561.
2. Slanger T. G. // Canad. J. Phys. 1986. V. 64. № 12. P. 1657.
3. Henriksen K., Sivjee G. G., Deehr C. S., Myrabo H. K. // Planet. Space Sci. 1985. V. 33. № 1. P. 119.
4. Gattinger R. L., Vallance Jones A. // J. Geoph. Res. 1976. V. 81. № 25. P. 4789.
5. Torr M. R., Owens J. K., Torr D. G. // J. Geoph. Res. 1987. V. 92. № A7. P. 7756.
6. Schurath U. // J. Photochemistry. 1975. V. 4. № 1. P. 215.
7. Derwent R. G., Thrush B. A. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. № 583. P. 2036.
8. Gauthier M. J. E., Snelling D. R. // Canad. J. Chem. 1974. V. 52. № 24. P. 4007.
9. Lee L. C., Slanger T. G. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 6. P. 4053.
10. Izod T. P. J., Wayne R. P. // Proc. Royal Soc. 1968. V. A308. № 1492. P. 61.
11. Scott P. M., Cvetanovic R. J. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 4. P. 1440.
12. Elsayed-Ali H. E., Miley G. H. // IEEE. 1984. V. QE-20. № 8. P. 977.
13. Clark M., Reiffsteek A., Lesigne B. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 9. P. 3721.
14. Lawton S. A., Phelps A. V. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 3. P. 1055.
15. Tachibana K., Phelps A. V. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 7. P. 3315.
16. Хворостовская Л. Э., Янковский В. А. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 11. С. 1561.
17. Янковский В. А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1986.
18. Минаев С. В., Янковский В. А. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 9. С. 1177.
19. Хворостовская Л. Э., Янковский В. А. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 7. С. 910.
20. Голубовский Ю. Б. // Вестн. ЛГУ. 1967. Т. 10. № 2. С. 64.

21. Хворостовская Л. Э., Янковский В. А. // Теа. докл. 1-й Всесоюз. симпоз. по фотохимии процессов в земной атмосфере. М.: ИХФ АН СССР, 1987. С. 38.
22. Хворостовская Л. Э., Янковский В. А. // Тр. симпоз. «Атмосферный озон». Л.: Гидрометеонадат, 1987. С. 150.
23. Янковский В. А., Волосков В. П. // Теа. докл. 2-го Всесоюз. семинара «Электронные процессы в плазме электроотрицательных газов». Ереван: ЕГУ, 1984. С. 80.
24. Wildt J., Bednarek G., Fink E. H. // Chem. Phys. 1988. V. 122. № 3. P. 463.
25. Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F. Jr. et al. // J. Phys. Chem. Referen. Data. 1984. V. 13. № 4. P. 1259.
26. Смирнов Б. М. Возбужденные атомы. М.: Энергоатомиздат, 1982.
27. Грановский В. Л. Электрический ток в газе. М.: Наука, 1971.
28. Thomas R. G. O., Thrush B. A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1975. V. 71. № 3. P. 664.
29. Беркут В. Д., Кудрявцев Н. Н., Новиков С. С. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 1. С. 95.
30. Streit G. E., Howard C. J., Schmeltekopf A. L. et al. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 11. P. 4761.
31. Young R. A., Black G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 7. P. 2311.
32. Vidand P. H., Wagne R. P., Yaron M. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 38. № 4. P. 306.
33. Скаба Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981.
34. Steinfeld J. I., Sutton D. G. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 64. № 3. P. 550.
35. Heidner R. F., Gardner C. E., El-Sayed T. M. et al. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 10. P. 5618.
36. Borell P., Borrell P. M., Pedley M. D. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 51. № 2. P. 300.
37. Borrell P. M., Borrell P., Richards D. S., Quinney D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1987. V. 83. № 11. P. 2045.
38. Yamabe C., Phelps A. V. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 6. P. 298.
39. Hedin A. E. // J. Geoph. Res. 1983. V. 88. № A12. P. 10170.
40. Krupenie P. H. // J. Phys. Chem. Referen. Data. 1972. V. 1. № 2. P. 423.
41. Slanger T. G. // J. Geoph. Res. 1987. V. 92. № A7. P. 7753.
42. Галкин В. Д. // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. № 2. С. 266.
43. Rothman L. S. // Appl. Optics. 1982. V. 21. № 13. P. 2428.

Ленинградский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
11.06.1990

ИХФ зак. 3829 т. 4 - 24.09.91