

Определение вероятности образования колебательно возбужденных молекул кислорода в реакции $O_2(^1\Delta)+O_2(^1\Delta)\rightarrow O_2(^1\Sigma)+O_2(^3\Sigma)$

Процессы, протекающие с участием колебательно возбужденных молекул кислорода, имеют очень большое значение в природе и технике. В частности, реакции с участием колебательно возбужденных молекул кислорода играют очень важную роль в кинетике активной среды химического кислородно-йодного лазера [1].

Вероятность образования колебательно-возбужденных молекул в реакции $O_2(^1\Delta)+O_2(^1\Delta)\rightarrow O_2(^1\Sigma)+O_2(^3\Sigma)$ ранее определялась в работах [2] и [3]. В работе [2] было получено значение вероятности образования одного колебательного кванта $p_1=0,05$. В работе [3] было показано, что вероятность образования колебательно возбужденных молекул на первом колебательном уровне $p_1=0,04$, а вероятность возбуждения сразу на второй колебательный уровень $p_2=0,64$. В целом это дает суммарное число колебательных квантов, образующихся в этой реакции $n=1,32$. В обеих работах для генерации $O_2(^1\Delta)$ использовался электрический разряд, в котором генерируются свободные атомы кислорода. В результате рекомбинации атомов кислорода могут возникать колебательно возбужденные молекулы, причем преимущественно на высоких колебательных уровнях. Это может послужить причиной столь высокой вероятности, как та, что была получена в работе [3].

Однако, колебательно возбужденный кислород $O_2(^1\Delta)$ наблюдался в газе на выходе химического генератора синглетного кислорода, где свободные атомы кислорода отсутствуют [4]. Данный эксперимент послужил основанием для предположения, что молекулы $O_2(^1\Delta, v=1)$ и $O_2(^1\Delta, v=2)$ могут играть существенную роль в кинетике диссоциации молекул йода в химическом кислородно-йодном лазере [1]. Необходимо было провести дополнительные эксперименты и расчеты относительно содержания молекул $O_2(^1\Delta, v>0)$ и $O_2(^1\Sigma, v>0)$.

В СФ ФИАН была получена зависимость относительной концентрации $O_2(^1\Sigma, v=1)$ от относительной концентрации паров воды [5]. Путем моделирования кинетики проведенного эксперимента будет сделана оценка максимального числа колебательных квантов, образующихся в реакции $O_2(^1\Delta)+O_2(^1\Delta)\rightarrow O_2(^1\Sigma)+O_2(^3\Sigma)$.

Моделирование производилось различными методами, первым из которых было моделирование задачи в пакете COMSOL Multiphysics. Данным методом было получено значение числа колебательных квантов $n=0,15$. Также было принято решение рассмотреть несколько упрощенных моделей, в том числе одномерную модель, расчеты при помощи

которой дали значение числа колебательных квантов $n=0,1$. Также было рассмотрено стационарное приближение задачи, при помощи которого было получено значение $n=0,05$. Это значение довольно сильно отличается от значений, полученных предыдущими методами, и как показала последующая проверка, стационарное приближение для решения данной задачи действительно неприменимо.

Таким образом, в результате анализа экспериментов и их численного моделирования получено, что максимальная оценка вероятности возбуждения на первый и второй колебательные уровни $p_1=0,15$ и $p_2=0,075$ соответственно. Последнее значение почти в 10 раз меньше, чем в работе [3]. Тем не менее и эти значения p_1 и p_2 существенно больше по сравнению с оценкой, что предсказывает принцип Франка-Кондона из квантовой механики. Как уже было сказано ранее, ограничившись рассмотрением только одной реакции с образованием колебательно возбужденных молекул кислорода, мы получили лишь максимальную оценку вероятности. Можно показать, что при значении $n=0,15$ концентрация молекул $O_2(^1\Delta, v=2)$ на выходе генератора синглетного кислорода будет настолько мала, что этим нельзя объяснить наблюдаемую скорость диссоциации молекул йода в активной среде кислородно-йодного лазера.

Список использованных источников

1. Аязов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю., Уфимцев Н.И. Влияние колебательно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на характеристики активной среды кислородно-йодного лазера // Квантовая электроника. 2004. Т. 34, № 12. С. 1116-1120.
2. Derwent, R.G., Thrush, B.A. Measurements on $O_2(^1\Delta_g)$ and $O_2(^1\Sigma_g^+)$ in Discharge Flow Systems // Trans. Far. Soc. 1971. Т. 67. С. 2036-2043.
3. Schurath, U. The energy pooling reaction $2O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-) + O_2(^1\Sigma_g^+)$; Formation, relaxation, and quenching of vibrationally excited $O_2(^1\Sigma_g^+)$ // Journal of Photochemistry. 1975. № 4. С. 215-226.
4. Аязов В.Н., Николаев В.Д., Свистун М.И., Уфимцев Н.И. Люминесценция димоля кислорода на выходе химического генератора синглетного кислорода // Квантовая электроника. 1999. Т. 28, № 3. С. 212-216.
5. Загидуллин М.В. Неравновесное распределение колебательной энергии молекул $O_2(^1\Sigma)$ в потоке газа $O_2(^1\Delta)-O_2-H_2O$ на выходе химического генератора синглетного кислорода // Квантовая электроника. 2010. Т. 40, № 9. С. 794-799.