

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени академика С.П. КОРОЛЕВА  
(национальный исследовательский университет)

Факультет информатики  
Кафедра технической кибернетики

**Выпускная квалификационная работа  
бакалавра**

на тему

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

Выпускник \_\_\_\_\_ Малышев М.С.  
(подпись)

Руководитель работы \_\_\_\_\_ Загидуллин М.В.  
(подпись)

Нормоконтролёр \_\_\_\_\_ Суханов С.В.  
(подпись)

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени академика С.П. КОРОЛЕВА  
(национальный исследовательский университет)

Факультет информатики  
Кафедра технической кибернетики

«УТВЕРЖДАЮ»  
Заведующий кафедрой

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**ЗАДАНИЕ НА  
ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ  
БАКАЛАВРА**

студенту 646 группы *Малышеву Михаилу Сергеевичу*

1 Тема работы **Определение вероятности образования колебательно возбужденных молекул кислорода в реакции  $O_2(^1\Delta) + O_2(^1\Delta)$**

утверждена приказом по университету от 4 апреля 2011 г. № 115-ст

2 Исходные данные к работе:

Результаты экспериментов по измерению относительной концентрации молекул  $O_2(^1\Delta, v=1)$  в зависимости от концентрации водяных паров.

3 Перечень вопросов, подлежащих разработке:

3.1 Разработка модели, описывающей эксперимент, при помощи пакета *COMSOL Multiphysics*;

3.2 Разработка альтернативных упрощенных моделей;

3.3 Проведение вычислений при помощи различных моделей;

3.4 Определение вероятности путем сравнения результатов вычислений с результатами экспериментов.

Срок представления законченной работы «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Руководитель работы \_\_\_\_\_ Загидуллин М.В.  
(подпись)

Задание принял к исполнению «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

\_\_\_\_\_ Малышев М.С.  
(подпись)

## РЕФЕРАТ

**Выпускная квалификационная работа бакалавра:** 24 с., 9 рисунков, одна таблица, 10 источников, 0 приложений.

**Презентация:** 12 слайдов Microsoft PowerPoint.

### КОЛЕБАТЕЛЬНО ВОЗБУЖДЕННЫЙ КИСЛОРОД, СИНГЛЕТНЫЙ КИСЛОРОД, РЕЛАКСАЦИЯ, КИСЛОРОДНО-ЙОДНЫЙ ЛАЗЕР, ВЕРОЯТНОСТЬ

Объектом исследования является реакция  $O_2(^1\Delta)+O_2(^1\Delta)\rightarrow O_2(^1\Sigma)+O_2(^3\Sigma)$ , в которой образуются молекулы кислорода в колебательно возбужденных состояниях.

Цель работы – определение числа колебательных квантов и вероятностей образований колебательно возбужденных молекул кислорода в вышеупомянутой реакции.

Тема работы актуальна для разработки научных основ проектирования химических кислородно-йодных лазеров.

Решалась задача кинетики образования, обмена и релаксации колебательных квантов в молекулах кислорода, тепло- и массопереноса. Путем сравнения расчетных и экспериментальных результатов, получены значения  $p_1=0,15$  и  $p_2=0,075$  для вероятности образования 1-го и 2-х колебательных квантов в реакции  $O_2(^1\Delta)+O_2(^1\Delta)\rightarrow O_2(^1\Sigma)+O_2(^3\Sigma)$ . Проведен сравнительный анализ результатов, полученных различными методами.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	5
1 Обзор литературы .....	6
2 Постановка задачи .....	7
3 Решение задачи .....	11
2.1 Построение модели в пакете COMSOL Multiphysics .....	11
2.2 Решение приближенной одномерной задачи методом Рунге-Кутты .....	15
2.3 Решение в стационарном приближении .....	18
4 Обсуждение .....	20
Заключение .....	23
Список использованных источников .....	24

## ВВЕДЕНИЕ

Процессы, протекающие с участием колебательно возбужденных молекул кислорода, имеют очень большое значение в природе и технике. Например, в земной атмосфере на высотах от 40 до 110 километров происходит обмен колебательной энергией между молекулами кислорода и воды. Инфракрасное излучение, возникающее в результате этих процессов, позволяет судить о величине концентрации водяных паров [1]. Также реакции с участием колебательно возбужденных молекул кислорода играют очень важную роль в кинетике активной среды химического кислородно-йодного лазера [2].

В данной работе анализируется кинетика образования, обмена и релаксации колебательной энергии молекул кислорода и воды. Реакция  $O_2(^1\Delta) + O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(^1\Sigma) + O_2(^3\Sigma)$  является одной из многих реакций, в которых могут образовываться колебательно возбужденные молекулы кислорода. В данной работе полагается, что данная реакция является единственным источником колебательно возбужденных молекул, что позволяет оценить максимальную величину вероятности образования колебательно-возбужденных молекул.

## 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

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 [3] и [4]. В работе [3] было получено значение вероятности образования одного колебательного кванта  $p_1=0,05$ . В работе [4] 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 [4].

Однако, колебательно возбужденный кислород  $O_2(^1\Delta)$  наблюдался в газе на выходе химического генератора синглетного кислорода, где свободные атомы кислорода отсутствуют [5]. 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 [2]. 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 [6]. Путем моделирования кинетики проведенного эксперимента в данной работе будет сделана оценка максимального числа колебательных квантов, образующихся в реакции  $O_2(^1\Delta)+O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(^1\Sigma)+O_2(^3\Sigma)$ .

## 2 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Смесь  $O_2(a^1\Delta)$ - $O_2(X^3\Sigma)$ - $H_2O$  производилась генератором синглетного кислорода, работающим при молярном расходе хлора 0,4 ммоль/с. Из генератора смесь поступала на ловушку паров воды, в которой производилось частичное удаление паров воды из смеси, путём охлаждения её до температур порядка минус 80°C. После этого смесь поступала в канал длиной 8 см, шириной 25 мм, и высотой 8 мм. В работе [6] также производились измерения для канала высотой 15 мм, однако в данной работе этот случай рассматриваться не будет. В канале было сделано несколько отверстий, снабженных оптическими окнами. Схема канала показана на рисунке 1.

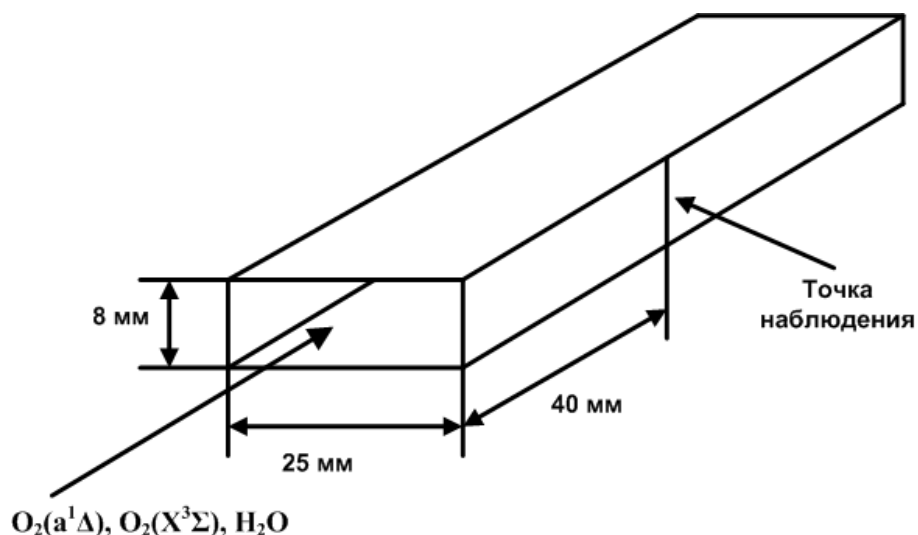


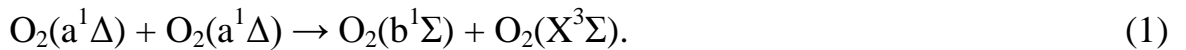
Рисунок 1 – Схема канала

Абсолютная спектральная светимость в диапазоне от 600 до 800 нм измерялась оптоволоконным спектрометром AvaSpec-3648 с линейкой ПЗС-приемников излучения. Молярный расход вещества в канале  $G=0,4$  ммоль/с (равен молярному расходу хлора в генераторе синглетного кислорода), давление  $p=3465,8$  Па, температура входного потока  $T_0=310$ К, температура стенок канала  $T_{wall}=288$ К, относительная концентрация молекул  $O_2(a^1\Delta)$  на входе в канал  $X_a=0,42$ . Относительная концентрация молекул воды менялась в пределах от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$ . Для определения температуры использовался метод синтеза частично разрешенной структуры вращательного спектра излучения перехода

$^1\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ , описанный в работе [7]. Также разница между синтезированным и полученным экспериментально спектром вышеупомянутого перехода использовалась для определения относительной концентрации колебательно возбужденных молекул кислорода в состоянии  $O_2(b^1\Sigma) f_{bIk}$ .

Ниже будут перечислены реакции, возможные в среде, в которой содержатся молекулы кислорода в возбужденном состоянии и молекулы воды [6].

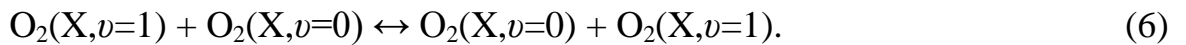
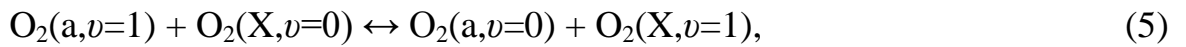
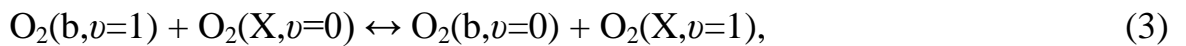
Исследуемая в данной работе реакция взаимодействия двух молекул  $O_2(a^1\Delta)$ :



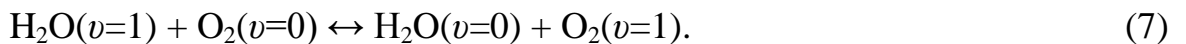
Реакция тушения:



Резонансные обмены колебательными квантами между молекулами кислорода:



Вследствие того, что энергии колебательного возбуждения кислорода и воды практически совпадают, между ними происходит реакция резонансного обмена энергией колебательного возбуждения:



Колебательная релаксация:

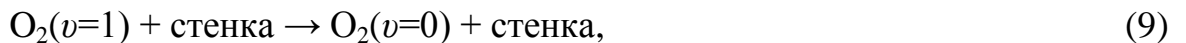




Таблица 1 – Значения констант реакций [6]

№ реак- ции	Значение константы
(1)	$k_1=4,2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$
(2)	$k_2=6,7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$
(3)	$k_3=2,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$
(5)	$k_5=5,6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$
(6)	$k_6=2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$
(7)	$k_7=6,67 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$
(8)	$k_{8O}=10^{-17} \text{ см}^3/\text{с} \text{ (M=O}_2\text{)}$
(10)	$k_{10W}=5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с} \text{ (M=H}_2\text{O)}$

На эксперименте было показано, что концентрация молекул  $O_2$  в колебательно возбужденных состояниях много меньше общей концентрации молекул. Учитывая это, можно заключить, что концентрация молекул в основном колебательном состоянии практически равна общей концентрации и меняется слабо.

Как видно из таблицы 1, константа реакции (2) много больше константы реакции (1). Образованные в ходе реакции (1) молекулы  $O_2(b)$  будут очень быстро переходить в основное состояние  $O_2(X)$ . Это позволяет исключить реакцию (2) из детального рассмотрения. Концентрация молекул  $O_2(^1\Sigma)$  находится из уравнения баланса скоростей их образования в реакции (1) и гибели в реакции (2):  $k_1 c_a^2 \approx k_2 c_w c_b$ . Из этого уравнения может быть получена оценка концентрации паров воды:

$$c_w \approx \frac{k_1 c_a^2}{k_2 c_b}, \quad (12)$$

где  $c_w$  – концентрация паров воды,  $\text{см}^{-3}$ ;

$c_a$  – концентрация молекул  $O_2(a)$ ,  $\text{см}^{-3}$ ;

$c_b$  – концентрация молекул  $O_2(b)$ ,  $\text{см}^{-3}$ .

Скорости реакций (3)-(6) значительно превосходят скорости остальных реакций. Поэтому концентрации молекул кислорода  $O_2(^1\Delta, v=1)$ ,  $O_2(^1\Sigma, v=1)$ ,  $O_2(^3\Sigma, v=1)$  соотносятся между собой согласно равновесию реакций (3)-(6) [8].

Это позволит нам рассматривать суммарную концентрацию колебательно возбужденных молекул кислорода, не проводя различие между электронными энергетическими уровнями.

### 3 РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

#### 3.1 Построение модели в пакете COMSOL Multiphysics

Решение в пакете COMSOL Multiphysics производилось для двумерной задачи, представляющей собой половину сечения канала, в направлении, параллельном меньшей грани. Решение только для половины канала производилось в силу симметрии задачи.

Уравнение Навье-Стокса для неизотермического потока:

$$\rho \bar{u} \cdot \nabla \bar{u} = \nabla \left( -\rho \bar{I} + \eta \left( \nabla \bar{u} + \nabla \bar{u}^T \right) - \frac{2\eta}{3} \nabla \cdot \bar{u} \bar{I} \right), \quad (13)$$

где  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;

$\bar{u}$  – скорость потока, м/с;

$\eta$  – динамическая вязкость, Па·с (значения плотности и вязкости были взяты из стандартных библиотек пакета COMSOL).

На входе канала была задан ламинарный поток с профилем Пуазейля и средней скоростью 1,82 м/с (данная скорость соответствует указанному ранее молярному расходу и температуре). На стенках было задано граничное условие  $u=0$ . На выходе канала было задано постоянное давление, равное давлению в канале ( $p=3465,8$  Па).

Уравнение теплопроводности:

$$\nabla \cdot \left( k \nabla T \right) = 2k_1 c_a^2 E_1 - \rho C_p \bar{u} \cdot \nabla T, \quad (14)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – температура, К;

$k_1$  – константа реакции (1), м<sup>3</sup>/с;

$c_a$  – концентрация O<sub>2</sub>(а), м<sup>-3</sup>;

$E_1 = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Дж – энергия, выделяющаяся в реакциях (1), (2);

$C_p$  – теплоёмкость при постоянном давлении для кислорода, Дж/К (значение было взято из стандартных библиотек пакета COMSOL).

Граничное условие на стенках –  $T_{wall}=288$ К, на входе в канал  $T_0=310$ К.

Для уменьшения количества уравнений конвекции и диффузии можно использовать тот факт, что реакция (7) обмена между колебательными энергетическими уровнями происходит довольно быстро, константа прямой реакции  $k_{7f}$  довольно велика по сравнению с константой исследуемой нами реакции (1). Исходя из этого, существует возможность исключения из модели уравнения для колебательно возбужденных молекул воды при помощи квазистационарного приближения. В этом приближении принимается, что концентрация колебательно возбужденных молекул воды зависит только от концентрации колебательно возбужденных молекул кислорода в конкретной точке:

$$k_{7b} X_1 X_{w0} - k_{7f} X_{w1} - X_{w1} X_{w0} k_{10W} = 0, \quad (15)$$

где  $k_{7b} = 5,1 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3/\text{с}$  – константа обратной реакции (7) при температуре 380К;

$X_1$  – относительная доля колебательно возбужденных молекул кислорода;

$X_{w0}$  – относительная доля колебательно возбужденных молекул воды;

$k_{7f}$  – константа прямой реакции (7),  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$X_{w1}$  – относительная доля колебательно возбужденных молекул воды;

$k_{10W}$  – константа реакции (10) в случае гашения на воде,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

$X_0$ , относительная концентрация колебательно невозбужденных молекул кислорода здесь принимается примерно равной единице, поэтому во втором слагаемом формулы (15) не учитывается. Отсюда следует:

$$X_{w1} = \frac{k_{7b} X_1 X_{w0}}{k_{7f} + k_{10W} X_{w0}}. \quad (16)$$

Учитывая все вышесказанные предположения нам необходимо записать уравнения конвекции и диффузии только для колебательно возбужденных молекул кислорода и молекул кислорода в состоянии  $\text{O}_2(\text{a})$ . Также уравнения конвекции и диффузии следует записывать для относительных концентраций для того, чтобы учесть неизотермичность потока и зависимость плотности среды от температуры. Таким образом, с учетом квазистационарного приближения урав-

нение конвекции и диффузии для колебательно возбужденных молекул запишется следующим образом:

$$\nabla \cdot \left( D \nabla X_1 \right) = \left( nk_1 X_a^2 - \frac{k_{7b} X_1 X_{w0}^2 k_{10w}}{k_{7f} + k_{10w} X_{w0}} - X_1 k_{8o} \right) N - \frac{D}{T} \nabla T \cdot \nabla X_1 - \bar{u} \cdot \nabla X_1, \quad (17)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии кислорода в кислороде, вычисляемый по эмпирической формуле  $1,97/p$ , где  $p$  – давление в потоке, Па;

$n$  – число квантов колебательно возбужденного кислорода, образующихся в реакциях (1), (2);

$X_a$  – относительная концентрация молекул  $O_2(a)$ ;

$k_{8o}$  – константа реакции (8) для гашения на молекулах кислорода,  $m^3/c$ ;

$N$  – общая концентрация молекул кислорода,  $m^{-3}$ .

На входе в канал относительная концентрация колебательно возбужденных молекул кислорода принималась равной нулю, на стенках канала было задано следующее граничное условие, соответствующее гашению колебательно возбужденных молекул:

$$-\bar{n} \cdot \left( D \nabla X_1 + X_1 \bar{u} \right) = -\gamma_o X_1 \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu_o}} - \gamma_w \frac{k_{7b} X_1 X_{w0}}{k_{7f} + k_{10w} X_{w0}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu_w}}, \quad (18)$$

где  $\bar{n}$  – нормаль к поверхности стенки;

$\gamma_o = 10^{-3}$  [6] – вероятность гашения молекул кислорода на стенках;

$R$  – газовая постоянная;

$\gamma_w = 1$  – вероятность гашения молекул воды на стенках;

$\mu_o$  и  $\mu_w$  – молярные массы кислорода и воды соответственно, кг/моль.

Уравнение конвекции и диффузии для молекул кислорода в состоянии  $O_2(a)$  записывается следующим образом:

$$\nabla \cdot \left( D \nabla X_a \right) = -k_1 X_a^2 - \frac{D}{T} \nabla T \cdot \nabla X_a - \bar{u} \cdot \nabla X_a, \quad (19)$$

где  $X_a$  – относительная доля молекул  $O_2(a)$ .

На входе в канал относительная доля  $O_2(a)$  была принята равной 0,42. Это соответствует наблюдаемому спаду до 0,35 на расстоянии 4 см от начала канала.

На эксперименте, описанном в работе [6], была получена зависимость неравновесной населенности уровня  $O_2(b, v=1)$   $f_{b1k}$  от фракции воды  $F_w$ . В результате вычислений с использованием вышеописанной модели была получена полная относительная концентрация колебательно возбужденных молекул кислорода  $X_I=c_I/c_0$ . Величина  $f_{b1k}$  может быть выражена через величину  $X_I$  следующим образом с использованием указанного выше предположения о быстроте обмена колебательной энергией [8]:

$$f_{b1k} = X_1 \frac{e^{-\frac{2021}{T}}}{X_a e^{-\frac{2134}{T}} + (-X_a) e^{-\frac{2237}{T}}} \cdot \quad (20)$$

При помощи вышеописанной модели было проведено вычисление значений  $f_{b1k}$  для значений  $F_w$  от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  при различных значениях числа колебательных квантов  $n$ . Достаточно хорошее схождение результатов модели и экспериментальных данных, показанное на рисунке 2, было получено при  $n=0,15$ .

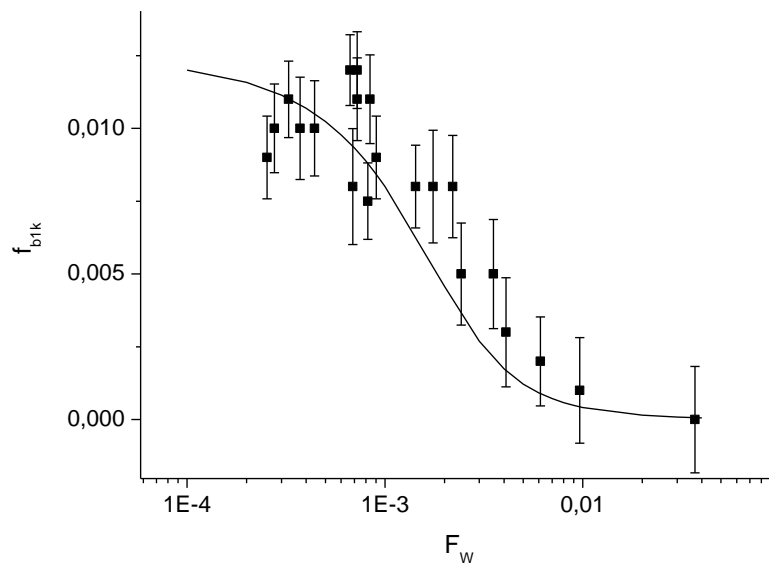


Рисунок 2 – Экспериментальная и вычисленная зависимости  $f_{b1k}$  от  $F_w$  при  $n=0,15$

### 3.2 Решение приближенной одномерной задачи методом Рунге-Кутты

Данная задача также может быть решена в упрощенном одномерном приближении. Такой метод является намного менее ресурсоемким, чем решение задачи при помощи пакета COMSOL Multiphysics. Запишем дифференциальные уравнения для концентраций колебательно возбужденных молекул кислорода и  $O_2(a)$  соответственно:

$$\begin{cases} \frac{dc_1}{dt} = nk_1c_a^2 - \frac{k_{7b}c_1c_{w0}^2k_{10w}}{k_{7f}c_0 + k_{10w}c_{w0}} - c_1c_0k_{8O} - c_1k_{Owall} - \frac{k_{7b}c_1c_{w0}k_{Wwall}}{k_{7f}c_0 + k_{10w}c_{w0}}, \\ \frac{dc_a}{dt} = -k_1c_a^2 \end{cases}, \quad (21)$$

где  $c_1$  – концентрация колебательно возбужденных молекул кислорода,  $m^{-3}$ ;  
 $c_a$  – концентрация молекул  $O_2(a)$ ,  $m^{-3}$ ;  
 $c_0$  и  $c_{w0}$  – концентрации молекул кислорода и воды соответственно,  $m^{-3}$ ;  
 $k_{Owall}$  и  $k_{Wwall}$  – константы гашения на стенках для молекул кислорода и воды соответственно,  $s^{-1}$ .

Для констант гашения на стенках применялась следующая формула [9]:

$$k_{wall} = \left( \frac{h^2}{8D} + \frac{2h}{v\gamma} \right)^{-1}, \quad (22)$$

где  $h$  – ширина канала (в данном случае 8 см);

$D$  – коэффициент диффузии,  $m^2/s$ ;

$v$  – средняя скорость движения молекул,  $m/s$ ;

$\gamma$  – вероятность гашения на стенке.

Для коэффициента диффузии кислорода в кислороде использовалась вышеупомянутая эмпирическая формула  $D_O=1.97/p$   $m^2/s$ , где  $p$  – давление в среде. Для коэффициента диффузии воды в кислороде использовалось значение  $D_W=0.411 \cdot 10^{-4}$   $m^2/s$  [10]. Вероятность гашения на стенке для молекул кислорода  $\gamma_O=10^{-3}$  [6], вероятность гашения на стенке для молекул воды  $\gamma_W=1$ .

Для уравнений были заданы следующие начальные условия:

$$\begin{cases} c_1|_{t=0} = 0 \\ c_a|_{t=0} = X_a \cdot c_0 \end{cases} \quad (23)$$

Для решения данной задачи на языке scilab была написана программа, использующая метод Рунге-Кутты 4-го порядка. В результате работы программы было получено несколько решений для различных значений вероятности. Наилучшее сходжение с экспериментальными результатами было получено при значении  $n=0,1$ , зависимость для которого показана на рисунке 3. Это довольно сильно расходится с результатами, полученными при помощи пакета COMSOL.

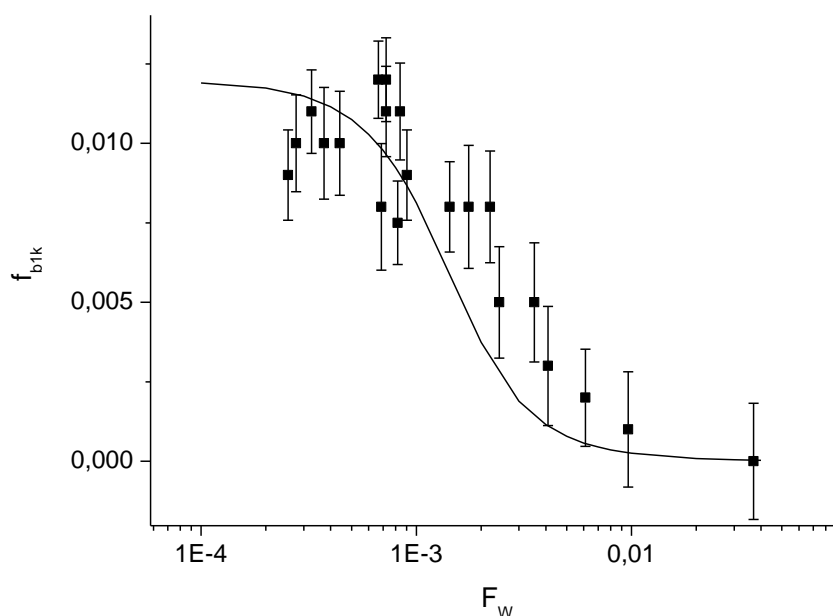


Рисунок 3 – Экспериментальная и вычисленная в одномерном приближении зависимости  $f_{bIk}$  от  $F_w$  при  $n=0,1$

Подобному расхождению могут быть даны два объяснения: неточность описания формулой (22) процесса гашения молекул на стенке или неточность одномерной модели вследствие того, что не было учтено тепловыделение в реакциях. Для проверки первого из этих предположений была рассмотрена идеализированная модель, в которой присутствовали лишь колебательно возбужденные молекулы кислорода, которые испытывали гашение на стенках в канале шириной 8 см. Данная задача была решена при помощи пакета COMSOL и при



помощи метода Рунге-Кутты в одномерном приближении с использованием формулы (22). Результаты показаны на рисунке 4 ниже.

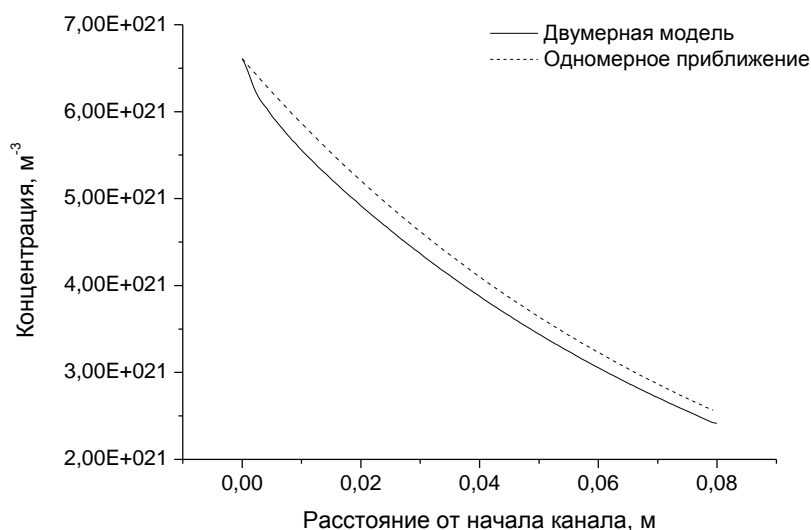


Рисунок 4 – Спад концентрации по потоку, рассчитанный в двумерном и одномерном приближениях

Как видно, графики спада довольно хорошо совпадают. Отклонение, которое все же имеется, не может давать столь сильного расхождения как то, что было получено. Таким образом, остается предположить, что одномерное приближение без учета тепловыделения в реакциях и, как следствие, без учета неизомеричности потока, неточно описывает процессы, протекающие в нём.

### 3.3 Решение в стационарном приближении

Также рассмотрим решение задачи в стационарном приближении. Положим в первом уравнении системы (21) производную по времени равной нулю:

$$nk_1c_a^2 - \frac{k_{7b}c_1c_{w0}^2k_{10W}}{k_{7f}c_0 + k_{10W}c_{w0}} - c_1c_0k_{8O} - c_1k_{Owall} - \frac{k_{7b}c_1c_{w0}k_{Wwall}}{k_{7f}c_0 - k_{10W}c_{w0}} = 0. \quad (24)$$

Элементарными преобразованиями из данного уравнения получается зависимость отношения концентраций  $c_1/c_0$  от  $c_a$ :

$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{1}{c_0} \frac{nc_a^2k_1}{k_{8O}c_0 + k_{Owall} + k_{7b}c_0F_W + \frac{k_{10W}F_W + \frac{k_{Wwall}}{c_0}}{k_{7f} + k_{10W}F_W}}, \quad (25)$$

где  $F_W = c_{w0}/c_0$  – фракция воды.

Вычисляя по этому отношению при помощи формулы (20) относительную концентрацию кислорода  $O_2(b)$  и проводя расчет для различных значений  $F_W$ , получим еще одну зависимость. Опять, проводя вычисление зависимостей для различных значений числа колебательных квантов, получим, что наилучшим образом с экспериментальными данными сходится зависимость для числа колебательных квантов  $n=0,05$ , зависимость для которого показана на рисунке 5 ниже.

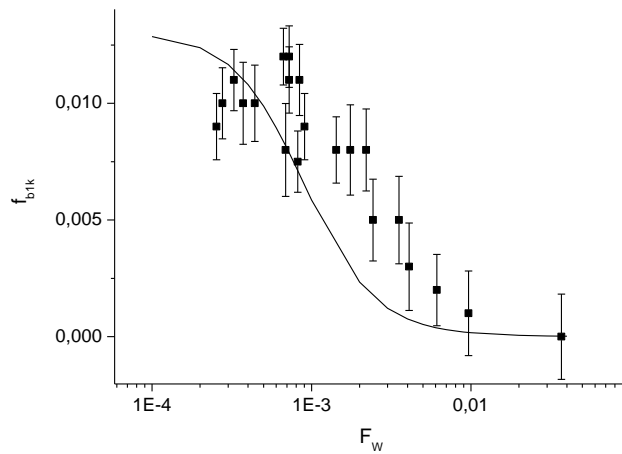


Рисунок 5 – Экспериментальная и вычисленная в стационарном одномерном приближении зависимости  $f_{bIk}$  от  $F_w$  при  $n=0,05$

Данное значение в 0,05 намного меньше, чем значения, полученные предыдущими методами. Это можно объяснить тем, что поток в точке измерения на расстоянии 4 см от входа в канал не является стационарным. Об этом позволяет судить зависимость  $f_{blk}$  от расстояния до входа в канал, вычисленная при помощи пакета COMSOL, которая показана на рисунке 6.

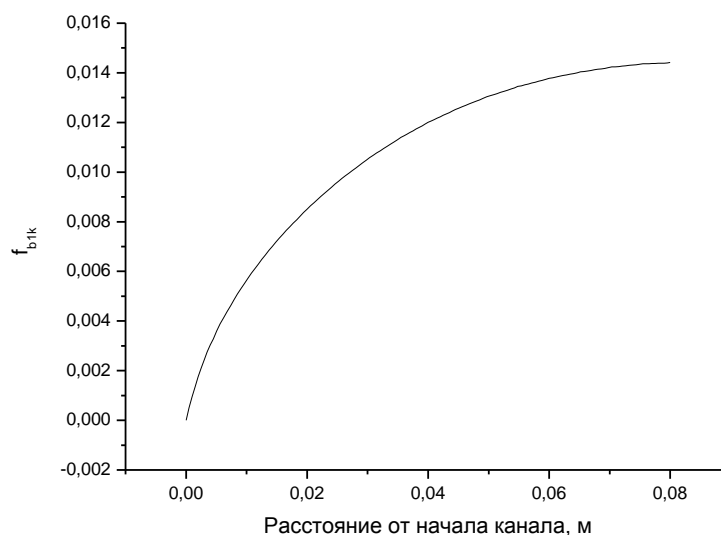


Рисунок 6 – Изменение  $f_{blk}$  по ходу канала

Отчетливо видно, что на расстоянии измерения в 4 см, относительная концентрация не спадает соответственно концентрации  $O_2(a)$ , а увеличивается, что позволяет судить о том, что установление не происходит и формула (25) здесь неприменима.

## 4 ОБСУЖДЕНИЕ

Из описания методик выше следует, что единственной адекватно описывающей процесс моделью является двумерная модель, решение которой производилось при помощи пакета COMSOL. Как видно из рисунка 7, она также обеспечивает наиболее сходящуюся с результатами эксперимента форму зависимости. Таким образом, суммарное среднее число колебательных квантов  $n=0,15$ . Если считать, что в реакции (1) образуются только колебательно возбужденные молекулы  $O_2(^1\Sigma, v=1)$  искомая вероятность их образования  $p_1=0,15$ , а если образуются в основном молекулы  $O_2(^1\Sigma, v=2)$  получим вероятность  $p_2=0,075$ . На рисунке 7 ниже показаны зависимости, вычисленные различными методами.

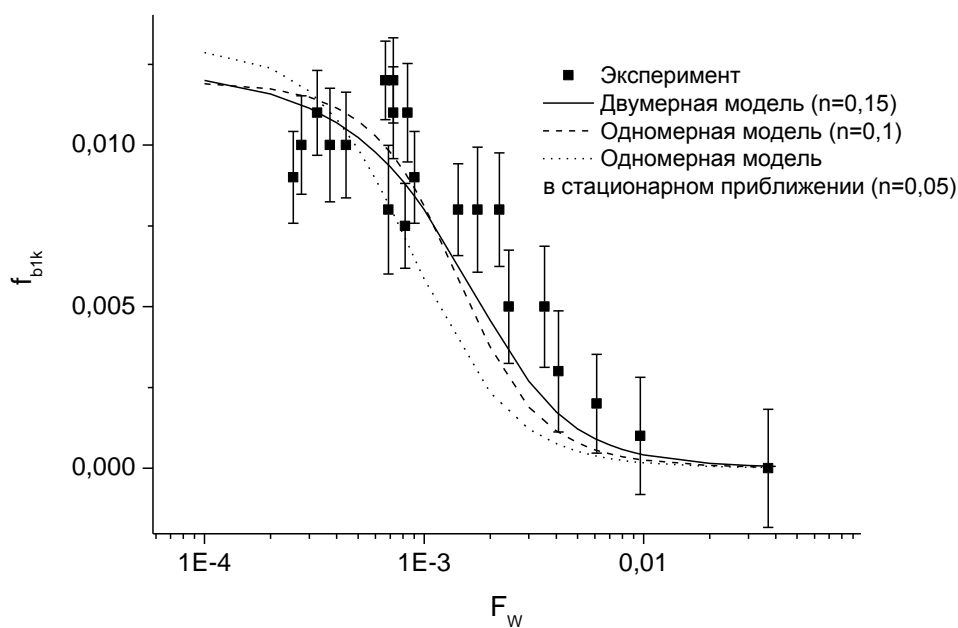


Рисунок 7 – Зависимости, вычисленные различными методами

Однако стоит заметить, что эксперименты, проведенные в СФ ФИАН, показывают что относительная концентрация  $f_{blk}$  при изменении точки измерения в пределах от 4 до 8 см от начала канала практически не увеличивается и даже немного спадает. Такое возможно в том случае, если концентрация колебатель-

но возбужденных молекул кислорода на входе в канал отлична от нуля. Например, если положить в начальную относительную концентрацию колебательно возбужденных молекул  $X_I(0) = 8 \cdot 10^{-3}$ , то в диапазоне от 4 до 8 см от начала канала концентрация будет меняться слабо, что видно на рисунке 8.

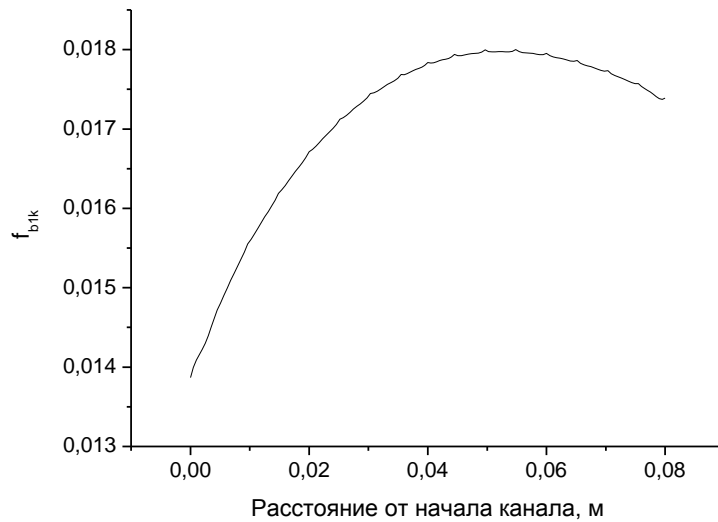


Рисунок 8 – Изменение  $f_{bIk}$  по ходу канала при  $X_I(0) = 8 \cdot 10^{-3}$ ,  $F_W = 10^{-4}$ ,  $n = 0,15$

Также, при данном предположении строя зависимости  $f_{bIk}$  от  $F_W$  для различных значений вероятности, наилучшее схождение получаем для значения  $n = 0,09$ , результат для которого показан на рисунке 9 ниже.

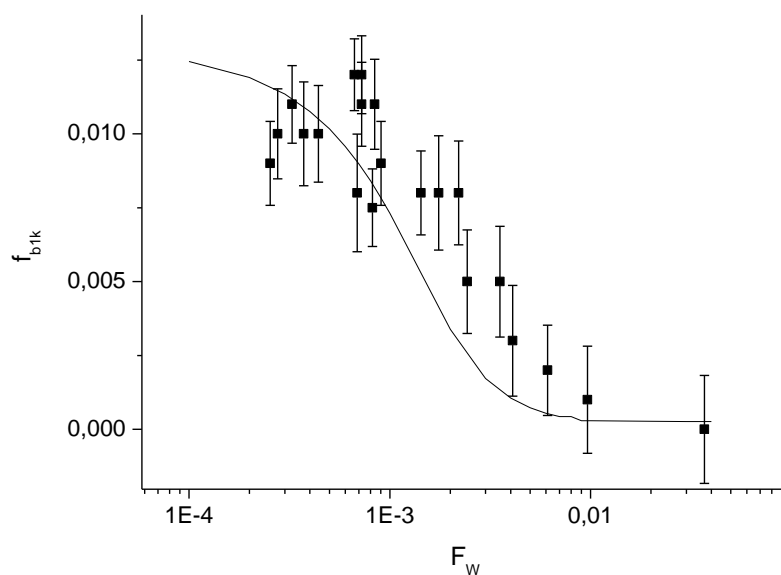


Рисунок 9 – Зависимость  $f_{bIk}$  от  $F_W$  при  $X_I(0) = 8 \cdot 10^{-3}$ ,  $n = 0,09$

Как видно, вышеупомянутое предположение о наличии колебательно возбужденных молекул на входе канала дает нам меньшее значение вероятности, однако, как видно на рисунке 10, вычисленная кривая плохо совпадает с результатами эксперимента в диапазоне фракции воды от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$ . Последние эксперименты, проведенные в СФ ФИАН, действительно показывают наличие колебательно возбужденных молекул на входе в канал, однако не в таком количестве, как было предположено выше.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа экспериментов и их численного моделирования получено, что максимальная оценка вероятности  $p_1=0,15$  и  $p_2=0,075$ . Последнее значение почти в 10 раз меньше, чем в работе [4]. 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. Однако, не стоит забывать, что значение данной вероятности довольно приблизительно, в первую очередь вследствие больших погрешностей экспериментальных данных. Также, следует заметить, что разброс в значениях констант реакций, использованных в данной работе, довольно велик и имеются сильные разногласия по поводу их точного значения. И наконец, как это уже было сказано ранее, ограничившись рассмотрением только одной реакции с образованием колебательно возбужденных молекул кислорода, мы получили лишь максимальную оценку вероятности. Можно показать на основе результатов работы [8], 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. Huestis, D.L. Vibrational Energy Transfer and Relaxation in O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O // J. Phys. Chem. A. 2006. Т. 110. С. 6638-6642.
2. Азязов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю., Уфимцев Н.И. Влияние колебательно-возбужденных молекул O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) на характеристики активной среды кислородно-йодного лазера // Квантовая электроника. 2004. Т. 34, № 12. С. 1116-1120.
3. Derwent, R.G., Thrush, B.A. Measurements on O<sub>2</sub><sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> and O<sub>2</sub><sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> in Discharge Flow Systems // Trans. Far. Soc. 1971. Т. 67. С. 2036-2043.
4. Schurath, U. The energy pooling reaction 2O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) → O<sub>2</sub>(<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) + O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>); Formation, relaxation, and quenching of vibrationally excited O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) // Journal of Photochemistry. 1975. № 4. С. 215-226.
5. Азязов 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.
6. Загидуллин М.В. Неравновесное распределение колебательной энергии молекул O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ) в потоке газа O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ)-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O на выходе химического генератора синглетного кислорода // Квантовая электроника. 2010. Т. 40, № 9. С. 794-799.
7. Зырянов С.М., Лопаев Д.В. Измерение газовой температуры в плазме кислорода с помощью спектроскопии перехода O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) → O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) // Физика плазмы. 2007. Т. 33, № 5. С. 1-12.
8. Azyazov V.N., Pichyugin S.Yu., Safonov V.S., Ufimtsev N.I. Distribution of O<sub>2</sub> molecules over vibrational levels at the output of a singlet-oxygen generator // Quantum Electronics. 2001. Т. 31, № 9. С. 794-798.
9. Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я. Гетерогенная релаксация колебательной энергии молекул // Химия плазмы: сборник статей М.: Атомиздат, 1977. С. 61-97.
10. Таблицы физических величин: справочник / под ред. акад. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.