

03;12

## Неравновесные процессы во фронте ударной волны в инертных газах, содержащих малую примесь $\text{Fe}(\text{CO})_5$

© А.В. Дракон, А.В. Емельянов, А.В. Еремин

Институт теплофизики экстремальных состояний  
Объединенного института высоких температур РАН,  
125412 Москва, Россия  
e-mail: eremin@ihed.ras.ru

(Поступило в Редакцию 8 октября 2007 г.)

Проведено экспериментальное и численное исследование неравновесных процессов в ударных волнах в аргоне и гелии, содержащих различные концентрации  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . В экспериментах зарегистрированы пики неравновесного излучения в релаксационной зоне ударной волны и найдены зависимости его интенсивности от параметров ударной волны и концентрации  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Измерены спектры возникающего излучения в области 400–700 nm, имеющие неразрешенную структуру. Показано, что наблюдаемые эффекты не могут быть объяснены влиянием высокоэнергетических столкновений в зоне поступательной релаксации ударной волны. Сделан вывод о связи наблюдаемых неравновесных явлений с электронным возбуждением малых железных кластеров при быстрой конденсации пересыщенного пара железа, образующегося при распаде  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Предложена кинетическая модель, описывающая формирование возбужденных кластеров.

PACS: 82.40.Fr, 36.40.Jn

### Введение

Распространение ударной волны (УВ) сопровождается большим количеством неравновесных процессов, начиная с релаксации поступательных степеней свободы и заканчивая установлением химического и ионизационного равновесия. Одним из наиболее сложных и малоизученных неравновесных явлений такого рода являются высокопороговые реакции, которые могут протекать за счет неадиабатических столкновений непосредственно в зоне поступательной релаксации УВ. Физические основы этого явления, сформулированные Я. Зельдовичем почти 30 лет назад [1], вплоть до настоящего времени являются предметом как экспериментальных [2–5], так и теоретических исследований [6–8]. В последние годы интерес к этой проблеме был подогрев экспериментальным обнаружением интенсивных пиков излучения и ионизации в области фронта ударных волн, распространяющихся в газовых смесях, содержащих малые добавки карбонилы металлов  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [9,10] и  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  [11]. В этих работах были рассмотрены два возможных механизма данного явления. Первый связывает наблюдаемое излучение с высокоэнергетическими столкновениями в зоне поступательной релаксации во фронте УВ. Второй предполагает, что излучение возникает в релаксационной зоне ударной волны при быстрой рекомбинации образующихся при распаде карбонилы атомов металла. Подобный механизм, описанный в [12], отвечает за возникновение неравновесного излучения в смеси, содержащей малую примесь карбонила углерода  $\text{C}_3\text{O}_2$ , причем неравновесность оказывается столь сильной, что наблюдается инверсия заселенности электронно-колебательных состояний димера  $\text{C}_2$ .

Следует подчеркнуть, что характерные времена и длины свободного пробега в условиях ударно-трубного экс-

перимента не позволяют разрешить зону поступательной релаксации ударной волны какой-либо диагностикой и в явном виде разделить явления, обусловленные двумя указанными механизмами. Поэтому окончательное выяснение природы излучения и определение механизмов неравновесной энергопередачи потребовало проведения дополнительных экспериментов, в ходе которых были бы измерены зависимости интенсивности и спектрального распределения возникающего излучения от концентрации реагирующих молекул, общего давления смеси и интенсивности ударной волны.

Таким образом, целью настоящей работы явилось проведение экспериментальных измерений времяразрешенных спектров неравновесного излучения в ударных волнах в аргоне и гелии, содержащих различные концентрации  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и построение соответствующих кинетических механизмов, адекватно описывающих полученные данные.

### Эксперимент

Эксперименты проводились в ударной трубе стандартной конструкции. Внутренний диаметр трубы составлял 70 mm, длина камеры низкого давления — 4.5 m. Использовались смеси, содержащие 0.1–2%  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (пентакарбонила железа, ПКЖ) в аргоне или гелии. Прохождение ударной волны и последующее формирование железных наночастиц наблюдалось путем регистрации сигнала экстинкции на длине волны 633 nm. Времяразрешенные спектры неравновесного излучения области фронта ударной волны были получены с помощью высокоскоростной CCD-камеры (StreakStar II, LaVision GmbH), оснащенной светосильным внешним спектрографом (Oriel Instruments) [10]. Камера обладала

быстродействием менее  $1 \mu\text{s}$ , поэтому временное разрешение измерений определялось исключительно размерами области в ударной трубе, из которой собиралось излучение (около  $5 \text{ mm}$ ). Кроме того, с помощью ФЭУ, оснащенного интерференционным фильтром, регистрировались временные профили излучения исследуемой среды на длине волны  $615 \pm 10 \text{ nm}$ . Пространственное разрешение этих измерений составляло около  $2 \text{ mm}$ , что соответствовало временному разрешению в диапазоне  $1\text{--}3 \mu\text{s}$ . Схема установки представлена на рис. 1.

Было проведено несколько серий экспериментов при сравнительно низкой интенсивности ударных волн (числа Маха  $2\text{--}4$ ) и варьировании газа-разбавителя (аргон–гелий) и концентрации ПКЖ ( $0.1\text{--}2\%$ ). Равновесная температура за ударной волной при такой постановке эксперимента составляла менее  $1600 \text{ K}$ , что исключало возможность возникновения равновесного излучения как исследуемой среды, так и каких-либо примесей. Тем не менее в экспериментах были зарегистрированы пики излучения значительной интенсивности.

На рис. 2 представлен типичный времяразрешенный спектр излучения релаксационной зоны ударной волны. Хорошо видно, что спектр располагается в области  $400\text{--}700 \text{ nm}$  и не имеет выраженных линий, которые могли бы быть связаны с атомами железа. Излучение возникает сразу после прохождения фронта ударной волны и продолжается в течение  $15\text{--}20 \mu\text{s}$ , что, по всей видимости, определяется пространственно-временными параметрами измерений. В целом, спектр имеет сплошную природу, что является свидетельством сложной структуры излучающих молекул, которыми могут являться как исходные молекулы ПКЖ, так и малые железные кластеры, образующиеся при их распаде.

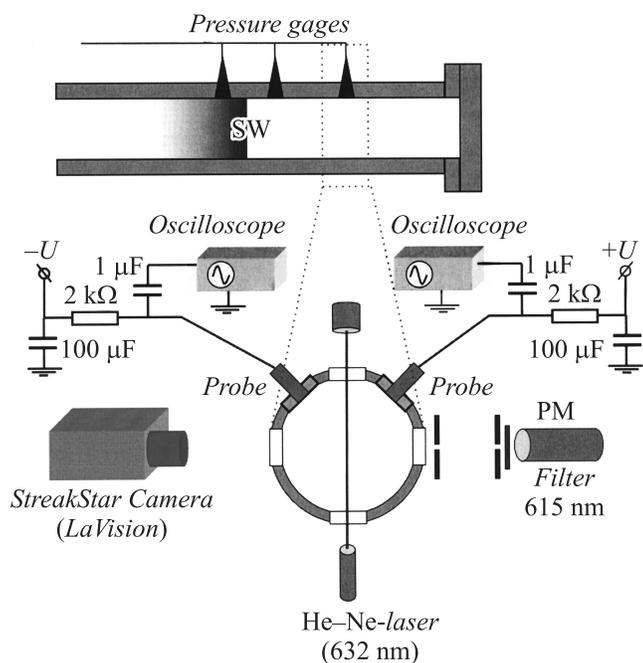


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

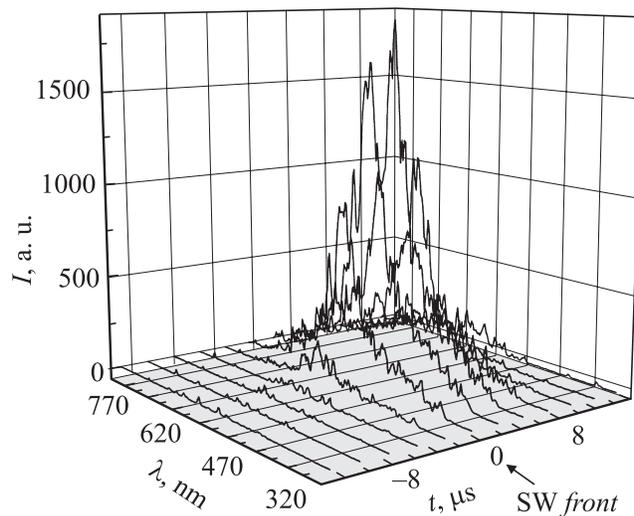


Рис. 2. Времяразрешенный спектр излучения релаксационной зоны ударной волны в смеси  $1\% \text{ Fe(CO)}_5 + 99\% \text{ He}$ .

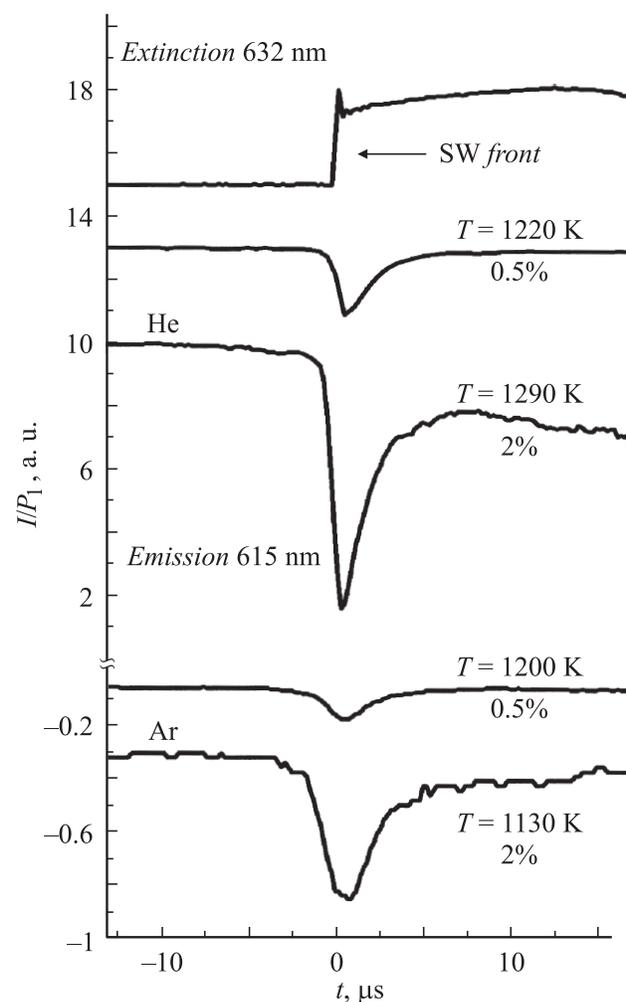


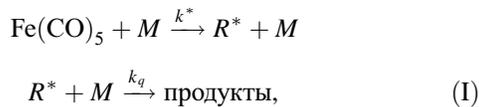
Рис. 3. Временные профили экстинкции и эмиссии в смесях  $0.5\text{--}2.0\% \text{ Fe(CO)}_3 + \text{He/Ar}$ .

Максимум спектра лежит в области 615 nm. Исходя из результатов этих измерений для получения более точных временных профилей излучения были проведены измерения с помощью ФЭУ, оснащенного интерференционным фильтром с центром полосы на 615 nm и полосой пропускания 10 nm.

На рис. 3 представлены типичные для проведенных экспериментов временные профили экстинкции и эмиссии за падающей ударной волной при различных концентрациях  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в гелии и аргоне. Сигналы эмиссии нормированы на начальное давление смеси. Как видно из сигнала экстинкции, характеризующего объемную фракцию конденсированных частиц [13], в условиях данного эксперимента формирование достаточно крупных ( $> 1$  nm) железных частиц происходит очень быстро — в течение одной-двух микросекунд. Видно, что зависимость интенсивности излучения от концентрации ПКЖ близка к линейной. Наблюдается выраженная зависимость интенсивности излучения от рода газа-разбавителя: сигналы в гелии примерно на порядок превосходят сигналы в аргоне.

## Обсуждение

Полученные данные свидетельствуют о протекании интенсивных неравновесных процессов в зоне фронта ударной волны в инертном газе, содержащем малую примесь тяжелых реагирующих молекул  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Первый возможный подход к описанию данного процесса, обсуждавшийся ранее в [1–7], связывает наблюдаемое явление с высокоэнергетическими столкновениями в зоне поступательной релаксации ударно-волнового фронта. В рамках такого предположения упрощенную кинетическую модель происходящих процессов можно записать в виде

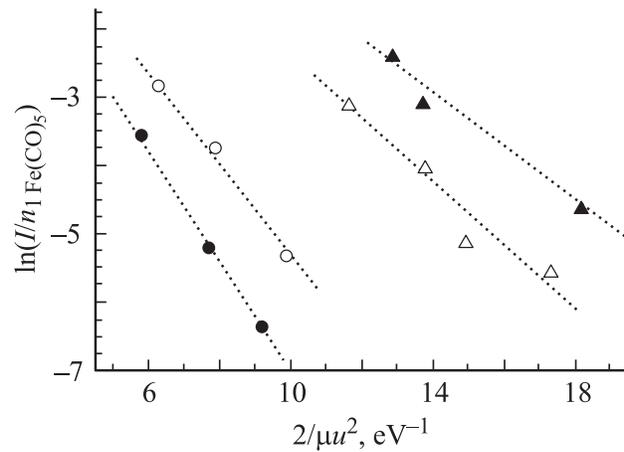


где через  $R^*$  обозначены излучающие молекулы,  $M$  — молекулы несущего газа,  $k_q$  — константа скорости тушения возбужденных молекул,  $k^*$  — эффективная константа скорости возбуждения  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в столкновениях с высокоскоростными атомами несущего газа во фронте. Приближенно  $k^*$  может быть оценено как

$$k^* \sim A \exp\left(-\frac{2E^*}{\mu_i u^2}\right), \quad (1)$$

где  $E^*$  — энергия возбуждения,  $\mu_i$  — приведенная масса соударяющихся молекул,  $u$  — скорость соударения, приближенно приравненная скорости ударно-нагретого потока.

Как было отмечено выше, в экспериментально полученном спектре излучения не наблюдается отдельных линий или полос. Это является свидетельством сложной структуры излучающей молекулы (которой, например, может являться возбужденная исходная молекула



**Рис. 4.** Больцмановская зависимость максимальной интенсивности излучения, наблюдавшегося при различных концентрациях  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (●, ▲ — 2%; ○, △ — 0.5%) в аргоне (●, ○) и гелии (▲, △).

$\text{Fe}(\text{CO})_5^*$  или ее фрагменты  $\text{Fe}(\text{CO})_x^*$ ), хотя и не указывает напрямую на ее природу. В рамках данного подхода максимальная концентрация  $R^* = [\text{Fe}(\text{CO})_5^*]$  может быть оценена из следующего уравнения:

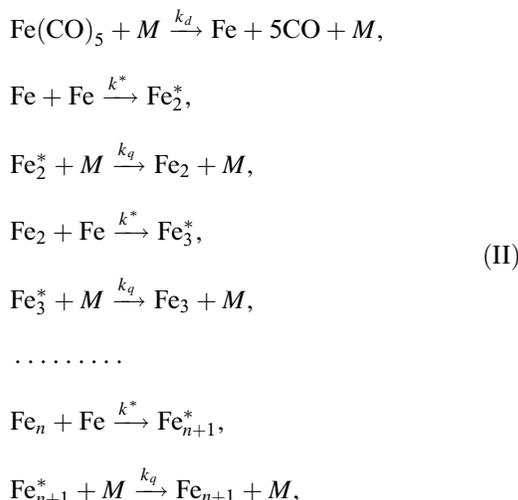
$$\frac{dR^*}{dt} = k^* n_1 M_2 - k_q R^* M_2 \approx 0, \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{R_{\max}^*}{n_1}\right) \approx \ln(A) - \frac{2E^*}{\mu_i u^2}. \quad (3)$$

Здесь  $n_1$  — концентрация ПКЖ перед фронтом,  $M_2$  — концентрация газа-разбавителя во фронте. Если предположить, что измеренная интенсивность излучения  $I$  пропорциональна концентрации возбужденных молекул, то все полученные при различных скоростях ударной волны в различных газах результаты должны лечь на единую прямую на графике в координатах  $\ln(R_{\max}^*/n_1) \sim 2/\mu_i u^2$ . Однако, как видно из рис. 4, это не так. Точки для каждой из смесей описываются различными прямыми с разными наклонами.

Другой возможный механизм предполагает, что излучение возникает при быстрой рекомбинации атомов железа, образующихся при распаде ПКЖ в релаксационной зоне ударной волны. Кинетические данные по распаду  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и последующей конденсации атомов железа представлены в работе [14]. Согласно результатам этой работы, в условиях данного эксперимента ( $T > 800$  K,  $P > 3$  bar) диссоциация  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и образование малых кластеров железа протекают очень быстро, так что максимальная концентрация малых кластеров  $\text{Fe}_2$ – $\text{Fe}_9$  достигается менее чем на одну микросекунду. Поэтому для предварительного анализа полученных данных упрощенная кинетическая модель формирования возбужденных железных кластеров может быть записана в

следующем виде:



где  $k_d$ ,  $k^*$  и  $k_q$  — константы реакции диссоциации  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , образования возбужденных кластеров и их тушения соответственно. Ограничивая рассмотрение простейшим случаем и предполагая, что регистрируемое излучение обусловлено только кластерами  $\text{Fe}_2^*$ , мы можем оценить их концентрацию  $R^* = [\text{Fe}_2^*]$  из следующих уравнений:

$$\frac{d[\text{Fe}]}{dt} = k_d n_2 M - k^* [\text{Fe}]^2, \tag{4}$$

$$\frac{dR^*}{dt} = k^* [\text{Fe}]^2 - k_q R^* M, \tag{5}$$

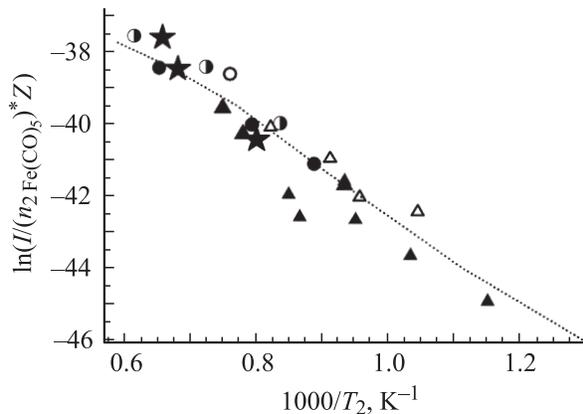
где  $n_2$  — начальная концентрация  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  за фронтом ударной волны. Квазистационарное приближение, отражающее пиковую концентрацию  $R^*$  ( $\frac{d[\text{Fe}]}{dt} = 0$ ,  $\frac{dR^*}{dt} = 0$ ), дает:

$$R_{\text{max}}^* \approx z_i n_2, \tag{6}$$

где

$$z_i = \left( \frac{k_d}{k_q} \right)_i \tag{7}$$

— коэффициент, учитывающий различную эффективность соударений с атомами аргона и гелия в реакциях диссоциации и тушения. В литературе не содержится данных о разнице констант диссоциации  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в гелии и аргоне, однако по аналогии с данными о скоростях диссоциации других молекул в различных газах-разбавителях, можно ожидать, что данное различие будет не очень существенным. С другой стороны, константы скоростей тушения электронно-возбужденных частиц обычно очень сильно зависят от массы тушащих атомов. Для оценки соотношения эффективностей тушащих соударений кластеров железа с аргоном и гелием могут быть использованы коэффициенты accommodation тепловой энергии в соударениях с железными наночастицами, полученные путем ЛП-измерений [15]. Согласно этим данным, вероятность тушения кластера при столкновении с атомом гелия составляет около 0.01, а с атомом аргона — 0.1, т.е.  $k_q(\text{He}) \approx 0.1 k_q(\text{Ar})$ .



**Рис. 5.** Зависимость максимальной интенсивности излучения при различных концентрациях  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в аргоне ( $\circ$  — 0.1,  $\ominus$  — 0.5,  $\bullet$  — 2%) и гелии ( $\triangle$  — 0.5,  $\blacktriangle$  — 2,  $\star$  — 1%) от температуры. Линия — результат моделирования.

Таким образом, представив все полученные данные по максимальной интенсивности излучения при различных концентрациях  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в аргоне и гелии в координатах

$$\ln \left( \frac{R_{\text{max}}^*}{z_i n_2} \right) \sim \frac{1}{T_2}, \tag{8}$$

можно определить соответствие предложенного механизма экспериментальным результатам, что и сделано на рис. 5. Звездочками представлены данные максимальной интенсивности излучения, извлеченные из результатов спектральных измерений с помощью высокоскоростной CCD-камеры, прочие точки получены из зарегистрированных с помощью ФЭУ временных профилей излучения на длине волны 615 nm. На основании результатов ЛП-измерений [15] принято значение отношения  $z_{\text{He}}/z_{\text{Ar}} = 10$ . Можно видеть, что все экспериментальные данные достаточно хорошо ложатся на единую прямую. Эффективная энергия активации процесса, извлеченная из ее наклона, составляет около 1.1 eV, что неплохо согласуется с данными об энергии активации константы скорости диссоциации ПКЖ  $k_d$  [14,16].

Таким образом, представленные на рис. 5 результаты показывают, что механизм (II) дает вполне убедительное объяснение природы наблюдаемых пиков излучения.

На основании этого вывода была разработана полная кинетическая модель, описывающая наблюдаемое явление в рамках рекомбинационного механизма роста кластеров железа. В качестве кинетической схемы была взята предложенная в [14] модель распада  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и конденсации малых углеродных кластеров, дополненная реакциями образования возбужденных кластеров Fe и их тушения (см. таблицу). Пороги реакций образования возбужденных кластеров  $D^*$  (реакции 12–20, данные настоящей работы) были выбраны равными 12 760 K, так чтобы энергия возбуждения излучающих кластеров  $E^*$  равнялась сумме  $D^*$  и экзотермики реакции присоединения атома железа  $\Delta Q_{\text{Fe}}$ . Поскольку коротковолновая

Кинетическая схема роста и возбуждения кластеров железа

Продолжение таблицы

№	Реакция	Константа	
		$K = A \exp\left(-\frac{T_A}{T}\right)$	
		A	$T_A, K$

**Распад  $Fe(CO)_5$** 

1	$Fe(CO)_5 + M \rightarrow Fe(CO) + 4CO + M$	$8.30 \cdot 10^{14}$	8700
2	$Fe(CO) + M \rightarrow Fe + CO + M$	$1.46 \cdot 10^{15}$	8700

**Образование невозбужденных кластеров**

3	$Fe + Fe + M \rightarrow Fe_2 + M$	$1 \cdot 10^{19}$	0
4	$Fe + Fe_2 + M \rightarrow Fe_3 + M$	$1 \cdot 10^{19}$	0
5	$Fe + Fe_3 + M \rightarrow Fe_4 + M$	$1 \cdot 10^{19}$	0
6	$Fe + Fe_4 \rightarrow Fe_5$	$5 \cdot 10^{14}$	0
7	$Fe + Fe_5 \rightarrow Fe_6$	$5 \cdot 10^{14}$	0
8	$Fe + Fe_6 \rightarrow Fe_7$	$5 \cdot 10^{14}$	0
9	$Fe + Fe_7 \rightarrow Fe_8$	$5 \cdot 10^{14}$	0
10	$Fe + Fe_8 \rightarrow Fe_9$	$5 \cdot 10^{14}$	0
11	$Fe + Fe_9 \rightarrow Fe_{10}$	$5 \cdot 10^{14}$	0

**Образование возбужденных кластеров**

12	$Fe + Fe \rightarrow Fe_2^*$	$1 \cdot 10^{18}$	12 760
13	$Fe + Fe_2 \rightarrow Fe_3^*$	$1 \cdot 10^{18}$	12 760
14	$Fe + Fe_3 \rightarrow Fe_4^*$	$1 \cdot 10^{18}$	12 760
15	$Fe + Fe_4 \rightarrow Fe_5^*$	$1 \cdot 10^{18}$	12 760
16	$Fe + Fe_5 \rightarrow Fe_6^*$	$1 \cdot 10^{18}$	12 760
17	$Fe + Fe_6 \rightarrow Fe_7^*$	$1 \cdot 10^{18}$	12 760
18	$Fe + Fe_7 \rightarrow Fe_8^*$	$1 \cdot 10^{18}$	12 760
19	$Fe + Fe_8 \rightarrow Fe_9^*$	$1 \cdot 10^{18}$	12 760
20	$Fe + Fe_9 \rightarrow Fe_{10}^*$	$1 \cdot 10^{18}$	12 760

**Тушение возбужденных кластеров**

21	$Fe_2^* + He \rightarrow Fe_2 + He$	$1.7 \cdot 10^{12}$	0
22	$Fe_2^* + Ar \rightarrow Fe_2 + Ar$	$1.7 \cdot 10^{13}$	0
23	$Fe_3^* + He \rightarrow Fe_3 + He$	$1.9 \cdot 10^{12}$	0
24	$Fe_3^* + Ar \rightarrow Fe_3 + Ar$	$1.9 \cdot 10^{13}$	0
25	$Fe_4^* + He \rightarrow Fe_4 + He$	$2.2 \cdot 10^{12}$	0
26	$Fe_4^* + Ar \rightarrow Fe_4 + Ar$	$2.2 \cdot 10^{13}$	0
27	$Fe_5^* + He \rightarrow Fe_5 + He$	$2.4 \cdot 10^{12}$	0
28	$Fe_5^* + Ar \rightarrow Fe_5 + Ar$	$2.4 \cdot 10^{13}$	0
29	$Fe_6^* + He \rightarrow Fe_6 + He$	$2.6 \cdot 10^{12}$	0
30	$Fe_6^* + Ar \rightarrow Fe_6 + Ar$	$2.6 \cdot 10^{13}$	0
31	$Fe_7^* + He \rightarrow Fe_7 + He$	$2.7 \cdot 10^{12}$	0
32	$Fe_7^* + Ar \rightarrow Fe_7 + Ar$	$2.7 \cdot 10^{13}$	0
33	$Fe_8^* + He \rightarrow Fe_8 + He$	$2.8 \cdot 10^{12}$	0
34	$Fe_8^* + Ar \rightarrow Fe_8 + Ar$	$2.8 \cdot 10^{13}$	0
35	$Fe_9^* + He \rightarrow Fe_9 + He$	$2.9 \cdot 10^{12}$	0
36	$Fe_9^* + Ar \rightarrow Fe_9 + Ar$	$2.9 \cdot 10^{13}$	0
37	$Fe_{10}^* + He \rightarrow Fe_{10} + He$	$3.0 \cdot 10^{12}$	0
38	$Fe_{10}^* + Ar \rightarrow Fe_{10} + Ar$	$3.0 \cdot 10^{13}$	0

**Распад кластеров**

39	$Fe_2 + M \rightarrow Fe + Fe + M$	$4.3 \cdot 10^{19}$	17 800
40	$Fe_3 + M \rightarrow Fe_2 + Fe + M$	$1.0 \cdot 10^{19}$	19 200
41	$Fe_4 + M \rightarrow Fe_3 + Fe + M$	$5.0 \cdot 10^{17}$	21 600
42	$Fe_5 \rightarrow Fe_4 + Fe$	$1.8 \cdot 10^{13}$	23 200
43	$Fe_6 \rightarrow Fe_5 + Fe$	$1.7 \cdot 10^{13}$	24 400
44	$Fe_7 \rightarrow Fe_6 + Fe$	$1.7 \cdot 10^{13}$	25 400
45	$Fe_8 \rightarrow Fe_7 + Fe$	$1.6 \cdot 10^{13}$	27 000
46	$Fe_9 \rightarrow Fe_8 + Fe$	$1.5 \cdot 10^{13}$	28 100

№	Реакция	Константа	
		$K = A \exp\left(-\frac{T_A}{T}\right)$	
		A	$T_A, K$

**Коагуляция кластеров**

47	$Fe_2 + Fe_2 \rightarrow Fe_3 + Fe$	$5.0 \cdot 10^{14}$	0
48	$Fe_2 + Fe_2 \rightarrow Fe_4$	$5.0 \cdot 10^{14}$	0
49	$Fe_2 + Fe_3 \rightarrow Fe_5$	$5.0 \cdot 10^{14}$	0
50	$Fe_2 + Fe_4 \rightarrow Fe_6$	$5.0 \cdot 10^{14}$	0
51	$Fe_2 + Fe_5 \rightarrow Fe_7$	$5.0 \cdot 10^{14}$	0
52	$Fe_2 + Fe_6 \rightarrow Fe_8$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
53	$Fe_2 + Fe_7 \rightarrow Fe_9$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
54	$Fe_2 + Fe_8 \rightarrow Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
55	$Fe_2 + Fe_9 \rightarrow 1.1Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
56	$Fe_2 + Fe_{10} \rightarrow 1.2Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
57	$Fe_3 + Fe_3 \rightarrow Fe_6$	$5.0 \cdot 10^{14}$	0
58	$Fe_3 + Fe_4 \rightarrow Fe_7$	$5.0 \cdot 10^{14}$	0
59	$Fe_3 + Fe_5 \rightarrow Fe_8$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
60	$Fe_3 + Fe_6 \rightarrow Fe_9$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
61	$Fe_3 + Fe_7 \rightarrow Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
62	$Fe_3 + Fe_8 \rightarrow 1.1Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
63	$Fe_3 + Fe_9 \rightarrow 1.2Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
64	$Fe_3 + Fe_{10} \rightarrow 1.3Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
65	$Fe_4 + Fe_4 \rightarrow Fe_8$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
66	$Fe_4 + Fe_5 \rightarrow Fe_9$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
67	$Fe_4 + Fe_6 \rightarrow Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
68	$Fe_4 + Fe_7 \rightarrow 1.1Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
69	$Fe_4 + Fe_8 \rightarrow 1.2Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
70	$Fe_4 + Fe_9 \rightarrow 1.3Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
71	$Fe_4 + Fe_{10} \rightarrow 1.4Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
72	$Fe_5 + Fe_5 \rightarrow Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
73	$Fe_5 + Fe_6 \rightarrow 1.1Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
74	$Fe_5 + Fe_7 \rightarrow 1.2Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
75	$Fe_5 + Fe_8 \rightarrow 1.3Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
76	$Fe_5 + Fe_9 \rightarrow 1.2Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
77	$Fe_5 + Fe_{10} \rightarrow 1.5Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
78	$Fe_6 + Fe_6 \rightarrow 1.2Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
79	$Fe_6 + Fe_7 \rightarrow 1.3Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
80	$Fe_6 + Fe_8 \rightarrow 1.4Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
81	$Fe_6 + Fe_9 \rightarrow 1.5Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
82	$Fe_6 + Fe_{10} \rightarrow 1.6Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
83	$Fe_7 + Fe_7 \rightarrow 1.4Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
84	$Fe_7 + Fe_8 \rightarrow 1.5Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
85	$Fe_7 + Fe_9 \rightarrow 1.6Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
86	$Fe_7 + Fe_{10} \rightarrow 1.7Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
87	$Fe_8 + Fe_8 \rightarrow 1.6Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
88	$Fe_8 + Fe_9 \rightarrow 1.7Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
89	$Fe_8 + Fe_{10} \rightarrow 1.8Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
90	$Fe_9 + Fe_9 \rightarrow 1.8Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0
91	$Fe_9 + Fe_{10} \rightarrow 1.9Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0

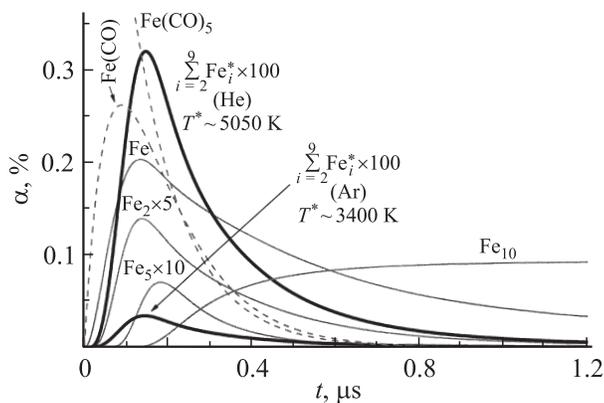
граница спектра излучения лежала в области 400 nm (см. рис. 2), энергии возбуждения кластеров  $E^*$  должны быть приняты не ниже 3 eV. Для оценки  $\Delta Q_{Fe}$  была принята энергия диссоциации  $D_{Fe}$  димера  $Fe_2$ , найденная численными методами в [17]. Поскольку температура во всех экспериментах существенно превосходила

точку Кюри железа (770°C), было принято значение  $D_{Fe} = 1.87 \text{ eV}$ , соответствующее парамагнитной модификации димера. При этом абсолютная скорость образования возбужденных кластеров, определяемая предэкспонентами реакций 12–20, подбиралась из соображений пренебрежимости влияния этих процессов на общую кинетику роста кластеров в диапазоне температур, исследованном в работе [13].

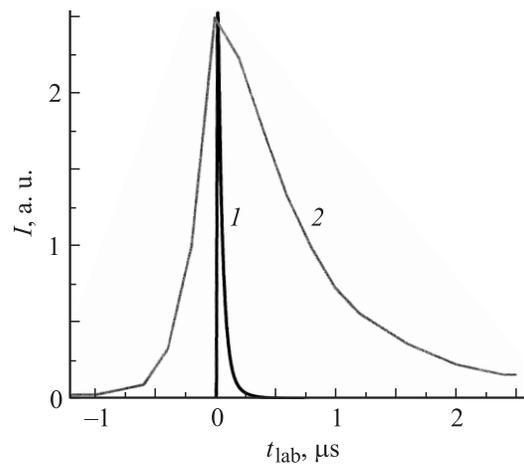
Константы скоростей реакций тушения возбужденных кластеров (реакции 21–38, данные настоящей работы) оценивались исходя из частоты соударений молекул в условиях эксперимента, эффективность соударения с Ar принималась в соответствии с данными [15] за 0.1, с He — за 0.01. Размер кластеров в расчете был ограничен десятью атомами железа; реакции коагуляции кластеров  $Fe_n + Fe_m$  при  $n + m > 10$  были записаны как  $Fe_n + Fe_m \Rightarrow ((n + m)/10)Fe_{10}$ . Полный список использованных в модели реакций приведен в таблице, данные по реакциям 1–11 и 39–91 взяты из работы [14].

В качестве параметра модели, описывающего наблюдающуюся в эксперименте интенсивность излучения, была выбрана суммарная концентрация возбужденных кластеров  $Fe_2^* + \dots + Fe_9^*$ . В расчетах варьировались род газа-разбавителя, концентрация  $Fe(CO)_5$  в смеси, давление и температура. Расчет производился в изотермическом приближении. На рис. 6 представлены типичные результаты моделирования. Показаны временные профили концентраций  $Fe(CO)_5$ ,  $Fe(CO)$ ,  $Fe$ ,  $Fe_2$ ,  $Fe_5$ ,  $Fe_{10}$  и  $(Fe_2^* + \dots + Fe_9^*)$ .

Видно, что характерные времена образования малых кластеров в условиях эксперимента составляют гораздо менее одной микросекунды. Интенсивности излучения в аргоне и гелии отличаются на порядок, что хорошо соответствует результатам экспериментов. Следует отметить, что род газа-разбавителя влияет лишь на амплитуду пика интенсивности излучения, но не на его характерную продолжительность, поскольку она определяется преимущественно скоростью образования атомов Fe при распаде  $Fe(CO)_5$  и их потреблением в основном канале реакции рекомбинации.



**Рис. 6.** Результаты численного моделирования кинетики распада  $Fe(CO)_5$  и образования железных кластеров; 1%  $Fe(CO)_5 + He/Ar$ ,  $P = 2.5 \text{ bar}$ ,  $T = 1100 \text{ K}$ .



**Рис. 7.** Сопоставление расчетного (1) и экспериментального (2) временного профиля излучения; 0.5%  $Fe(CO)_5 + He$ ,  $T_2 = 1220 \text{ K}$ ,  $P_2 = 2.5 \text{ bar}$ .

Как видно из рис. 7, зарегистрированные экспериментально пики излучения обладают значительно большей продолжительностью, которая, по-видимому, полностью определяется временным разрешением измерений (2–3 мкс). Полученная путем моделирования зависимость интенсивности неравновесного излучения от температуры потока за ударной волной представлена на рис. 5 совместно с экспериментальными точками. Видно, что предложенная кинетическая схема успешно воспроизводит экспериментально полученную зависимость.

Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что возникновение пиков неравновесного излучения во фронте ударных волн в различных инертных газах, содержащих малые примеси ПКЖ, обусловлено не высокоэнергетичными соударениями в зоне поступательной неравновесности, а возбуждением малых железных кластеров при быстрой конденсации пересыщенного пара атомов железа, образующегося при мгновенной диссоциации  $Fe(CO)_5$  за фронтом ударной волны. Отметим, что малые характерные времена этих процессов (менее 1 мкс), приводят к тому, что они развиваются в тонком слое за фронтом менее 1 мм, который в силу специфики ударно-трубного эксперимента не может быть уверенно разрешен какой-либо диагностикой. Подчеркнем, что полученный результат еще раз подтверждает необоснованность попыток пространственно сепарировать явления в зоне поступательной неравновесности от других неравновесных явлений, протекающих в зоне фронта ударной волны.

Следует отметить также, что предложенный механизм успешно объясняет возрастание интенсивности излучения в легких несущих газах. В ряде предшествующих работ, посвященных изучению поступательной неравновесности [2–5], подобный эффект связывался с увеличением абсолютной скорости ударной волны при тех же числах Маха при уменьшении атомного веса несущего газа, что вело к увеличению эффективной энергии соударений во фронте.

Результаты данной работы объясняют возрастание интенсивности излучения возбужденных частиц в легких газах уменьшением эффективности тушащих соударений с легкими молекулами.

В заключение отметим, что подход, развитый в данной работе, позволяет дать альтернативную интерпретацию ряда результатов, приписываемых влиянию высокоэнергетических соударений в зоне поступательной релаксации ударной волны [2,4]. В частности, одним из вероятных механизмов возникновения возбужденных частиц являются быстрые вторичные экзотермические процессы при конденсации продуктов распада тяжелых молекул.

Финансовая поддержка работы осуществлялась РФФИ и программой П-9 президиума РАН.

## Список литературы

- [1] Зельдович Я.Б., Генич А.П., Манелис Г.Б. // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 2. С. 349–351.
- [2] Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.Б., Черешнев С.А. Поступательная релаксация в ударных волнах в газах. Препринт/ОИХФ АН СССР. Черногоровка, 1991. 68 с.
- [3] Великодный В.Ю., Емельянов А.В., Еремин А.В. // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 10. С. 23.
- [4] Диваков О.Г., Еремин А.В., Зиборов В.С., Фортвов В.Е. // ДАН. 2000. Т. 373. № 4. С. 141.
- [5] Козлов П.В., Лосев С.А., Романенко Ю.В. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 22. С. 69.
- [6] Великодный В.Ю., Битторин В.А. // ДАН. 1997. Т. 352. № 2. С. 184–186.
- [7] Сазонов А.Ю., Шуть Н.В. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 20.
- [8] Куликов С.В., Манелис Г.В., Терновая О.Н. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 6. С. 70–73.
- [9] Ахмадов У.С., Заслонко И.С., Смирнов В.Н. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 10. С. 1400.
- [10] Deppe J., Drakon A., Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.Cg. // In: „Non-equilibrium Processes: Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena“. Ed. by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. TORUS PRESS, 2007. P. 20.
- [11] Eremin A.V., Shmakov A.V., Velikodny V.Yu., Ziborov V.S. // Abstracts of RGD-24. Italy, 2004. P. 22.
- [12] Вагнер Х.Г., Денпе Й., Емельянов А.В., Еремин А.В., Заслонко И.С., Шумова В.В. // ДАН. Химия. 2001. Т. 379. № 1. С. 63–68.
- [13] Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Штарке Р., Потт П. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 3. С. 333–343.
- [14] Giesen A., Kovalik A., Roth P. // Phase Transitions. 2004. Vol. 77. N 1–2. P. 115–129.
- [15] Eremin A., Gurentsov E., Schulz C. // In: „Non-equilibrium Processes: Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena“. Ed. by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. TORUS PRESS, 2007. P. 25.
- [16] Смирнов В.Н. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 4. С. 591–598.
- [17] Chen J.L., Wang C.S., Jackson K.A., Pederson M.R. // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44. N 12. P. 6558–6561.