

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 C_3O_2 , причем неравновесность оказывается столь сильной, что наблюдается инверсия заселенности электронно-колебательных состояний димера 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 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 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 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.

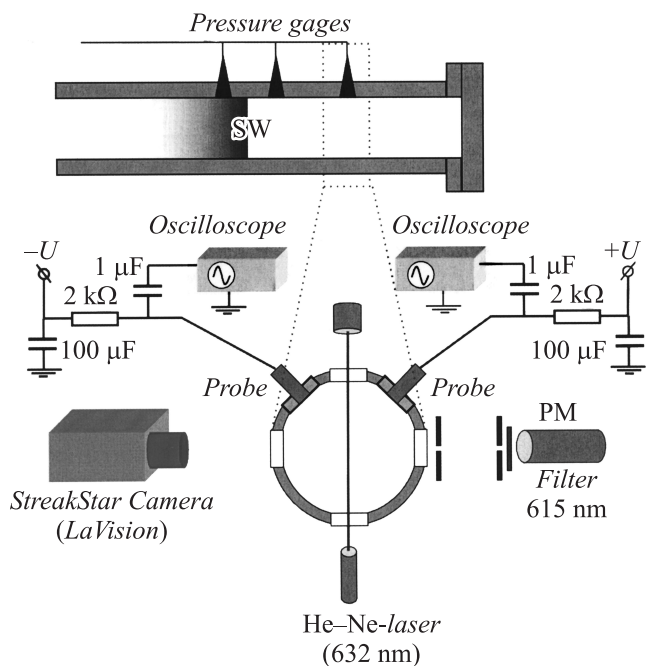


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

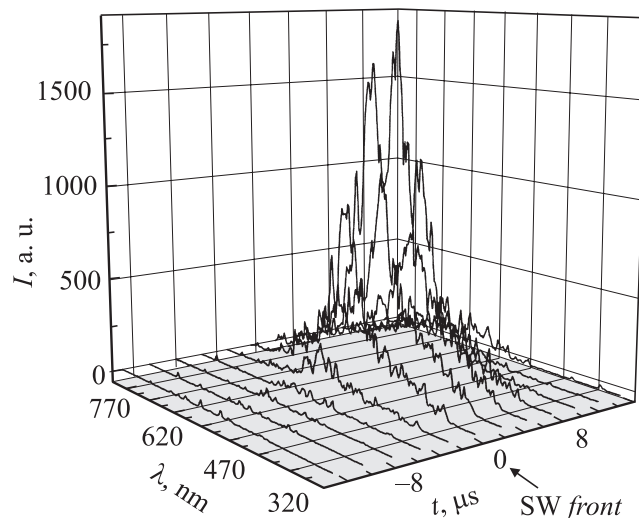


Рис. 2. Времяразрешенный спектр излучения релаксационной зоны ударной волны в смеси $1\% \text{ Fe}(\text{CO})_5 + 99\% \text{ He}$.

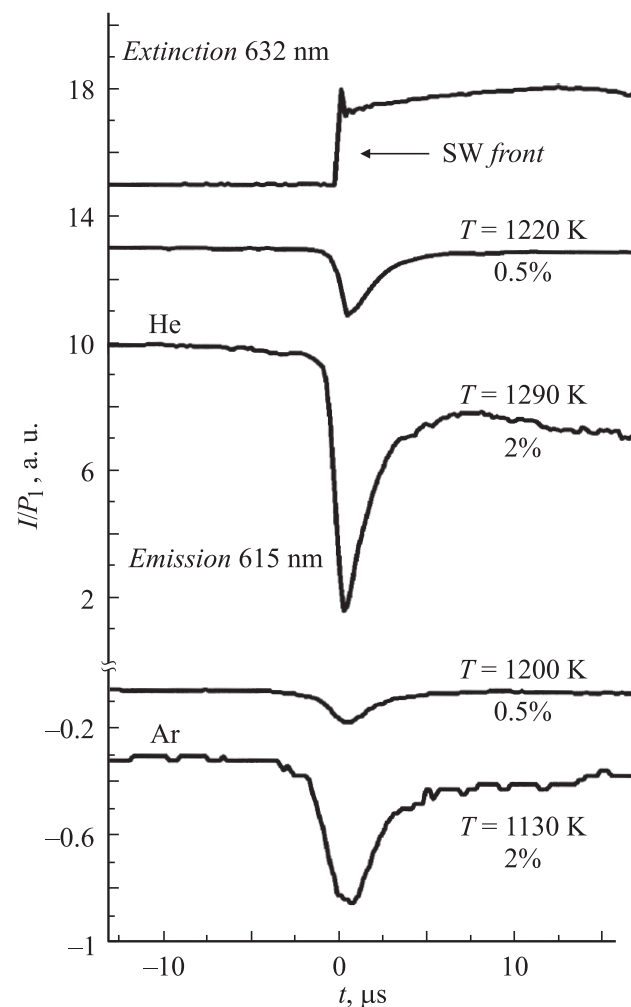


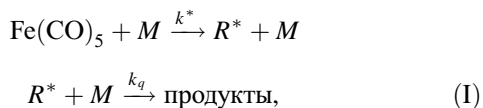
Рис. 3. Временные профили экстинкции и эмиссии в смесях $0.5\text{--}2.0\% \text{ Fe}(\text{CO})_3 + \text{He}/\text{Ar}$.

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, μ_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

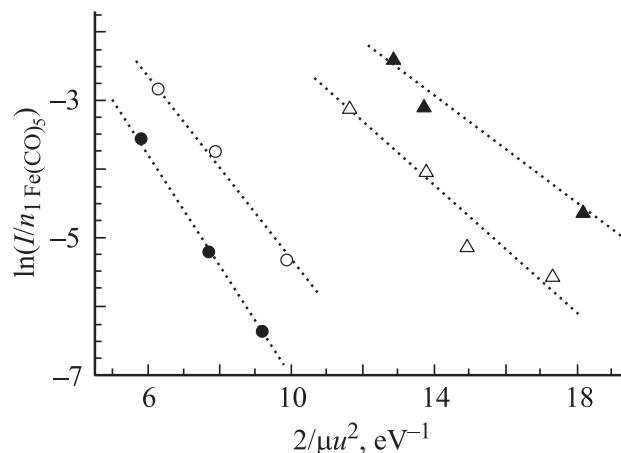


Рис. 4. Больцмановская зависимость максимальной интенсивности излучения, наблюдавшегося при различных концентрациях $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (●, ▲ — 2%; ○, △ — 0.5%) в аргоне (●, ○) и гелии (▲, △).

$\text{Fe}(\text{CO})_5^*$ 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:

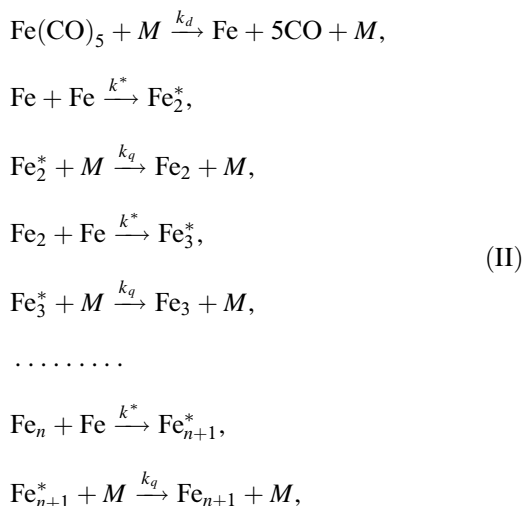
$$\frac{dR^*}{dt} = k^* n_1 M_2 - k_q R^* M_2 \approx 0, \quad (2)$$

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

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 $\ln(R_{\text{max}}^*/n_1) \sim 2/\mu_i u^2$. 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 Fe_2 – 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 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. $k_q(\text{He}) \approx 0.1 k_q(\text{Ar})$.

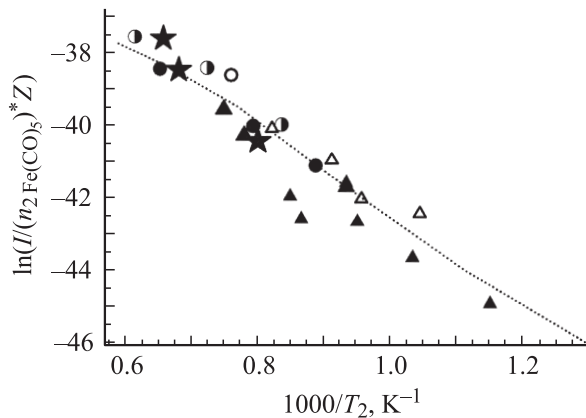


Рис. 5. Зависимость максимальной интенсивности излучения при различных концентрациях $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в аргоне (\circ — 0.1, \bullet — 0.5, \blacktriangle — 2%) и гелии (\triangle — 0.5, \blacktriangle — 2, \star — 1%) от температуры. Линия — результат моделирования.

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 ΔQ_{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 ΔQ_{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 $D_{\text{Fe}} = 1.87 \text{ eV}$, 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 $\text{Fe}_n + \text{Fe}_m$ при $n + m > 10$ были записаны как $\text{Fe}_n + \text{Fe}_m \Rightarrow ((n + m)/10)\text{Fe}_{10}$. 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 $\text{Fe}_2^* + \dots + \text{Fe}_9^*$. В расчетах варьировались род газа-разбавителя, концентрация $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в смеси, давление и температура. Расчет производился в изотермическом приближении. На рис. 6 представлены типичные результаты моделирования. Показаны временные профили концентраций $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})$, Fe , Fe_2 , Fe_5 , Fe_{10} и $(\text{Fe}_2^* + \dots + \text{Fe}_9^*)$.

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 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и их потреблением в основном канале реакции рекомбинации.

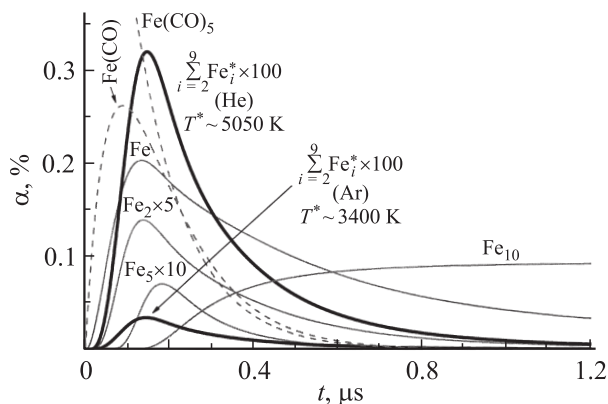


Рис. 6. Результаты численного моделирования кинетики распада $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и образования железных кластеров; 1% $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{He}/\text{Ar}$, $P = 2.5 \text{ bar}$, $T = 1100 \text{ K}$.

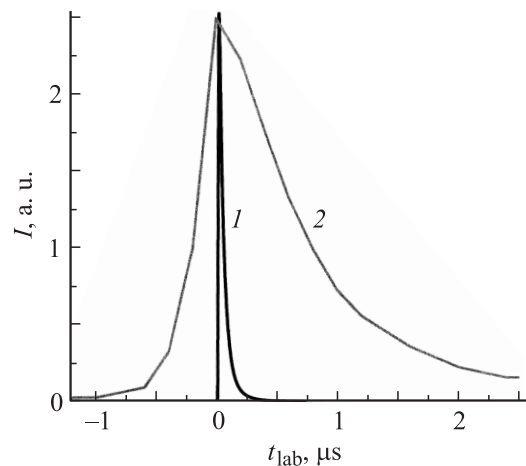


Рис. 7. Сопоставление расчетного (1) и экспериментального (2) временного профиля излучения; 0.5% $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{He}$, $T_2 = 1220 \text{ K}$, $P_2 = 2.5 \text{ bar}$.

Как видно из рис. 7, зарегистрированные экспериментально пики излучения обладают значительно большей продолжительностью, которая, по-видимому, полностью определяется временным разрешением измерений ($2\text{--}3 \mu\text{s}$). 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 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ за фронтом ударной волны. Отметим, что малые характерные времена этих процессов (менее $1 \mu\text{s}$), приводят к тому, что они развиваются в тонком слое за фронтом менее 1 mm , 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., Терновская 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., Денне 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.