

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РОСТЕ ЖЕЛЕЗНЫХ КЛАСТЕРОВ

А.В. Дракон, Е.В. Гуренцов, А.В. Еремин

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва

Аннотация

Настоящая работа посвящена моделированию процессов, ответственных за возникновение неравновесных пиков излучения и концентрации свободных электронов при импульсном воздействии УФ-излучения или ударных волн на смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с различными газами-разбавителями. Показано, что излучение и ионизация в рассмотренных экспериментах имеют общую природу и обусловлены неравновесным перегревом кластеров железа в процессе конденсации пересыщенного углеродного пара, образующегося в процессе фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ либо его пиролиза за ударной волной. С использованием данных ЛП-измерений, позволивших оценить эффективность энергообмена при соударениях различных молекул с железными кластерами, были развиты кинетические модели, описывающие распад $\text{Fe}(\text{CO})_5$, формирование возбужденных кластеров железа и их тушение в соударениях с атомами несущего газа в условиях проведенных экспериментов, и осуществлено моделирование с использованием программного пакета CHEMKIN II. Получены зависимости вида временного профиля концентрации возбужденных кластеров от концентрации $\text{Fe}(\text{CO})_5$, температуры, давления и рода газа-разбавителя. Сопоставление результатов моделирования и эксперимента позволило заключить, что наблюдаемое излучение связано с возбуждением малых кластеров железа Fe_n , $n < 10$, в то время как ионизация возникает в процессе роста более крупных кластеров Fe_m , $50 < m < 5000$. Полученные расчетные данные хорошо описывают экспериментальные значения максимальных амплитуд излучения и концентраций свободных электронов, в том числе ярко выраженное возрастание интенсивности эффекта в легких газах.

KINETIC MODELING OF NONEQUILIBRIUM PROCESSES IN IRON CLUSTERS GROWING

This work is devoted to modeling of processes resulting in the peaks of nonequilibrium radiation and free electron concentration following the UV impulse irradiation or shock wave propagation in gas mixtures containing $\text{Fe}(\text{CO})_5$. A general nature of nonequilibrium processes in both experiments and their origination from nonequilibrium overheating of iron clusters in the process of rapid condensation of supersaturated iron vapor was demonstrated.

Kinetic schemes describing $\text{Fe}(\text{CO})_5$ decomposition, excited iron clusters formation and their quenching in collisions with carrier gas molecules at experimental conditions have been developed. Kinetic modeling was performed using software CHEMKIN II. Dependences of the excited clusters concentration behavior on $\text{Fe}(\text{CO})_5$ concentration, temperature and carrier gas pressure were obtained.

A comparison of experimental and modeling results allowed concluding that observed radiation originates from excitation of small iron clusters Fe_n , $n < 10$, while ionization originates in a process of growing of larger clusters Fe_m , $50 < m < 5000$. Obtained modeling results are in good agreement with experimental values of maximal radiation intensities and free electron concentration. In particular, well-marked increasing of nonequilibrium effect intensity in the light gases is reproduced.

1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием технологических процессов, основанных на использовании свойств наноразмерных объектов, большое значение приобретает разработка новых способов синтеза наночастиц и их диагностики. Одним из перспективных подходов к получению наночастиц является метод, в котором используются вещества-прекурсоры в газовой фазе, распадающиеся под влиянием того или иного воздействия, в результате чего образуется пересыщенный атомный пар, который конденсируется в наночастицы. Развитие данного метода синтеза наночастиц требует исследования процессов конденсации сильно пересыщенных паров твердых веществ, их зависимости от начальной концентрации атомов, а так же от давления и рода газа разбавителя. В данной работе основным исследуемым процессом является конденсация пересыщенных паров атомов железа, полученных путем воздействия на смеси пентакарбонила железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) с инертными газами ударных волн и импульсов ультрафиолетового излучения при комнатной температуре.

В работе [1] исследовались кинетические процессы формирования железных наночастиц при конденсации

пересыщенного железного пара, полученного при импульсном лазерном фотолизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$. На основе полученных экспериментальных данных была разработана модель, описывающая рост наночастиц железа с использованием фиксированных значений начальной концентрации и размера критических кластеров (зародышей наночастиц). Предполагается, что зародышами наночастиц железа являются кластеры с размерами до 50 атомов, которые трудно наблюдать в эксперименте. От процесса формирования этих кластеров, их концентрации и размеров, зависит дальнейший рост наночастиц. Концентрация и размер критических кластеров определялись из сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными. Однако никаких экспериментальных данных о кинетике формирования критических кластеров получено не было. Таким образом, исследование кинетики процесса формирования малых кластеров при конденсации пересыщенных паров железа является актуальной задачей.

Известные методы определения непосредственно в эксперименте размеров и концентраций малых кластеров при помощи время-пролетной масс-спектрометрии [2] требует специальной конструкции эксперимен-

тальной установки, и связано со значительными техническими трудностями. Альтернативным подходом к исследованию малых кластеров может являться изучение неравновесного излучения, возникающего при соединении атомов железа между собой с образованием димера и при присоединении атома к кластерам, а также наблюдение процессов ионизации растущих кластеров. Неравновесное излучение при рекомбинации атомов несет информацию о кинетическом механизме роста малых кластеров, о влиянии на этот процесс параметров окружающей среды, например, рода газа разбавителя и его давления. Интерес представляет также экспериментальное исследование процессов ионизации растущих кластеров.

Целью данной работы являлось моделирование процессов, ответственных за возникновение экспериментально зарегистрированных пиков излучения и концентрации свободных электронов при импульсном воздействии УФ-излучения или ударных волн на смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с различными газами-разбавителями.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Ударно-трубный эксперимент

Эксперименты проводились в ударной трубе стандартной конструкции, оснащенной калиброванными пристеночными зондами, позволяющими проводить измерения концентрации свободных электронов в ударно-нагретом газовом потоке. С помощью высокоскоростной CCD-камеры регистрировались временные развертки спектров излучения из исследуемого объема ударной трубы в диапазоне 350-800 нм; дополнительно с помощью ФЭУ, оснащенного интерференционным фильтром, наблюдалась эмиссия на длине волны 615 ± 10 нм. Рост железных кластеров в исследуемой среде диагностировался путем наблюдения сигнала экстинкции на длине волны 633 нм. Детали ударно-трубного эксперимента подробно описаны в работе [3].

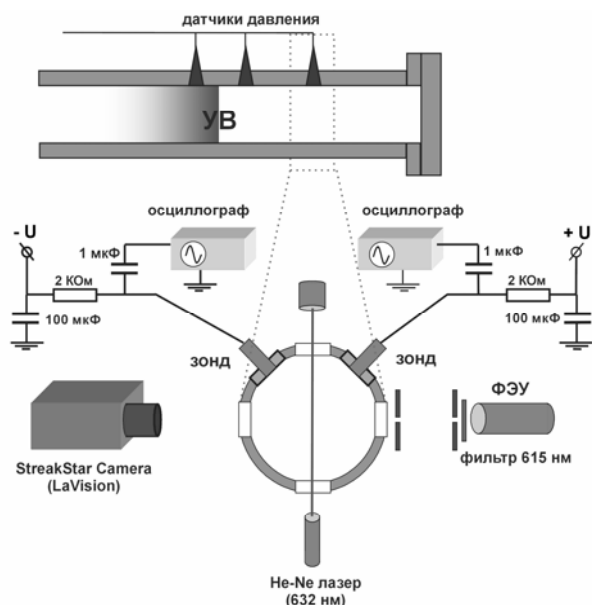


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (ударная труба)

Равновесная температура за ударной волной в проведенных экспериментах не превышала 1700 К, что исключало возможность равновесного излучения и ионизации как исследуемой среды, так и каких-либо

примесей. Тем не менее, при прохождении фронта ударной волны регистрировались пики излучения (рис.2) и электронного тока на зондах (рис. 3), связанные с неравновесным возбуждением растущих кластеров железа. Были получены зависимости интенсивности излучения и степени ионизации от температуры ($600 \div 1700$ К), концентрации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($0.1 \div 2\%$) и рода газа-разбавителя (гелий, аргон).

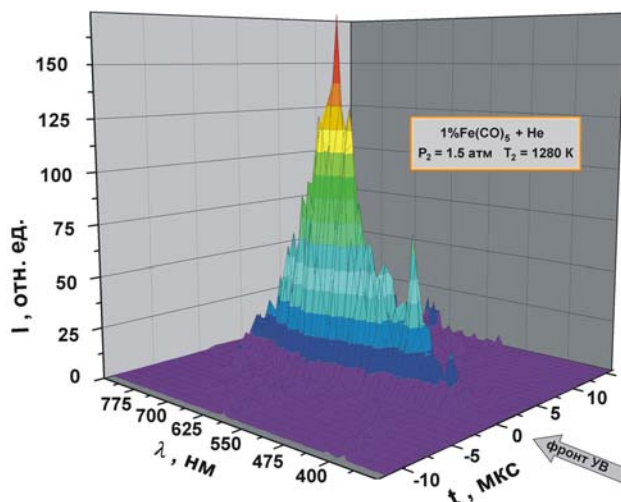


Рис. 2. Временной разрешенный спектр излучения релаксационной зоны ударной волны в смеси $1\% \text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{He}$

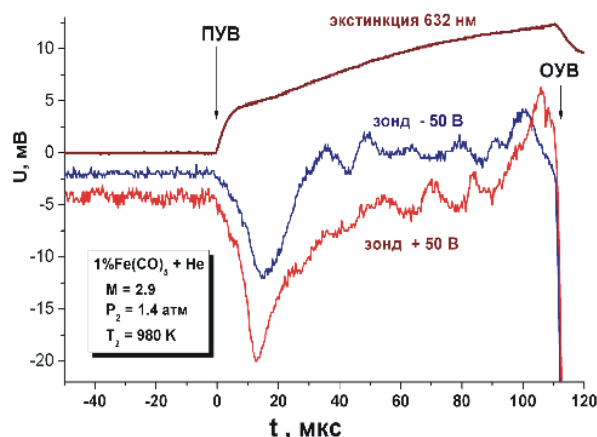


Рис. 3. Временной профиль экстинкции и сигналы зондов в смеси $1\% \text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{He}$

Значения максимальной амплитуды пиков интенсивности излучения и концентрации электронов, нормированные на концентрацию пентакарбонила железа за фронтом ударной волны, хорошо описывались прямыми в бoльцмановских координатах. Из наклона прямых была извлечена характерные энергии процессов излучения и ионизации, которые оказались различными и составили 1.1 и 0.3 эВ соответственно.

2.2. Фотолизный эксперимент

Эксперименты проводились при комнатной температуре в кварцевой кювете $10 \times 10 \times 20$ мм, которая предварительно вакуумировалась, а затем наполнялась заранее приготовленной смесью $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с инертными газами (Ar и He). В процессе экспериментов варьировалась концентрация $\text{Fe}(\text{CO})_5$ от 0.1 до 100 % в смеси с газами разбавителями – аргоном и гелием и общее давление смеси в диапазоне 1 мбар \div 1 бар. Схема экспериментальной установки показана на рис. 4. Для

фотодиссоциации молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ использовался Nd:Yag лазер Solar LQ 129 на 4-й гармонике (266 нм). Длительность лазерного импульса в соответствии с техническими характеристиками фирмы-производителя составляла 10 нс. Энергия в импульсе лазера измерялась непосредственно перед и во время эксперимента при помощи калиброванного измерителя энергии излучения Ophir PE25-S. Энергия лазера до входа в кювету составляла для всех проведенных экспериментов 120 ± 10 мДж.

Концентрация атомов железа, образующихся в результате фотодиссоциации молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$, определялась, исходя из поглощенной молекулами $\text{Fe}(\text{CO})_5$ энергии. Ввиду малой тепловой скорости как атомов железа (около 350 м/с) так и молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при комнатных температурах, на временах до 1 мкс после лазерного импульса их смещение из засвеченного объема составляло не более 0.3–0.5 мм.

Таким образом, концентрацию образующихся при фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ атомов железа в исследуемом объеме можно было считать постоянной. Регистрация излучения осуществлялась перпендикулярно цилиндрическому объему, засвеченному лазерным импульсом внутри кюветы при помощи ФЭУ 115 МСУ и цифрового осциллографа Lecroy WaveRunner 6050 A с полосой пропускания 500 МГц.

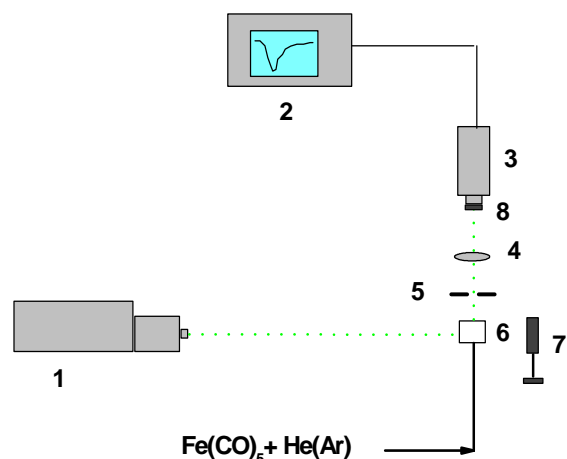


Рис. 4. Схема экспериментальной установки (фотолизный реактор). 1 - Nd: Yag лазер Solar LQ 129; 2 - осциллограф Lecroy WaveRunner 6050 A; 3 - ФЭУ 115 МСУ; 4 - линза; 5 - диафрагма; 6 - кювета с исследуемой смесью; 7 - измеритель энергии лазера; 8 - узкополосный оптический фильтр

Многофотонное УФ возбуждение любого металлоорганического соединения приводит к его диссоциации с преимущественным образованием атома или иона металла. При этом в результате многофотонной диссоциации могут образовываться свободные атомы в различных электронно-возбужденных состояниях, которые в свою очередь могут релаксировать с испусканием фотона. Таким образом, многофотонное УФ поглощение металлоорганических соединений обычно сопровождается атомной люминесценцией. Спад люминесценции определяется силой осциллятора соответствующего атомного перехода, так что длительность импульса не превышает характерного времени спонтанного излучения. Фотодиссоциация металлоорганических соединений при УФ возбуждении происходит за времена не больше 1 нс, вызванная ей атомная люминесценция возникает достаточно быстро. При

возбуждении лазерным импульсом длительностью 10–20 нс. (эксимерный лазер), люминесценция возникает практически в течение лазерного импульса. При этом линии атомной флюоресценции атомов железа при многофотонной диссоциации FeCO_5 наблюдались только на участке спектра короче 560 нм [4,5]. Так как основная регистрация излучения в данном исследовании проводилась на длине волны 633 нм и, учитывая, что длительность сигнала излучения существенно превышала длительность лазерного импульса, можно ожидать, что зарегистрированные сигналы связаны с рекомбинационным излучением атомов железа, как это наблюдалось в [3]. Однако для проверки данного предположения были проведены аналогичные измерения излучения на длине волны 385 нм, соответствующей атомной флюоресценции атома железа, чтобы показать отличия физической природы сигналов, зарегистрированных на 633 и 385 нм.

На рис. 5 представлен полученный в эксперименте характерный временной профиль сигнала излучения из реакционной кюветы после воздействия импульса лазера на смесь $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с инертным газом в сравнении с профилем лазерного импульса. Можно видеть, что пик излучения сдвинут относительно лазерного импульса на 13 нс и более продолжителен во времени.

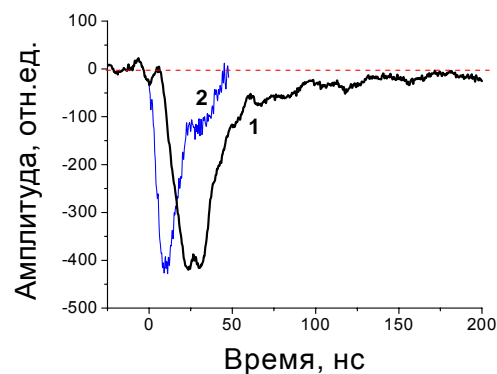


Рис. 5. Характерный временной профиль сигнала излучения (1) в сравнении с профилем лазерного импульса (2)

На рис. 6 представлены экспериментально измеренные максимальные величины амплитуды сигналов излучения, полученные при фотодиссоциации смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с аргоном, на длине волны 633 нм в зависимости от парциального давления (концентрации) железного пара.

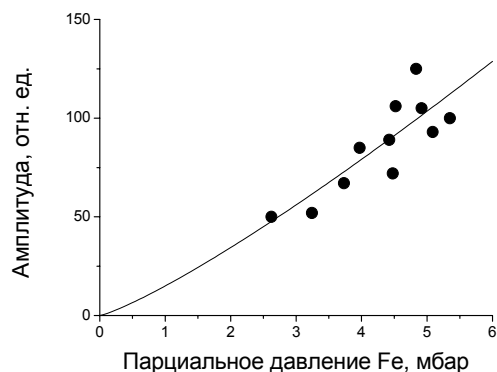


Рис. 6. Зависимость максимальной интенсивности излучения на длине волны 633 нм от концентрации атомов Fe в аргоне. $P(\text{Ar}) = 420$ мбар

Из рассмотрения рис. 4 видно, что при увеличении концентрации железного пара амплитуда сигнала излучения растет монотонно, что соответствует увеличению числа излучающих состояний при росте малых кластеров железа.

На рис. 7 представлены экспериментально измеренные максимальные величины амплитуды сигналов излучения, полученные при фотодиссоциации смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с аргоном, на длине волны 385 нм в зависимости от парциального давления (концентрации) железного пара. Видно, что характер зависимости амплитуды сигнала излучения от времени на этом рисунке отличается от зависимости, представленной на рис. 6. Это связано с тем, что на данной длине волны излучают в основном возбужденные атомы железа и с увеличением их концентрации происходит самопоглощение излучения в реакционном объеме. Данным фактом можно объяснить характер представленной на рис. 7 зависимости, которая описывается экспоненциальной функцией.

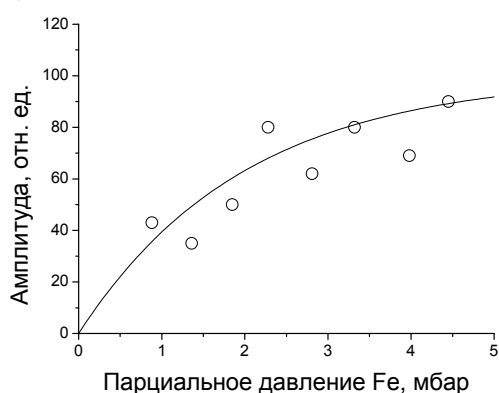


Рис. 7. Зависимость максимальной интенсивности излучения на длине волны 385 нм от концентрации атомов Fe в аргоне. $P(\text{Ar}) = 420$ мбар

На рис. 8 представлены экспериментально измеренные максимальные величины амплитуды сигналов излучения, полученные при фотодиссоциации смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с гелием, на длине волны 633 нм в зависимости от парциального давления (концентрации) железного пара.

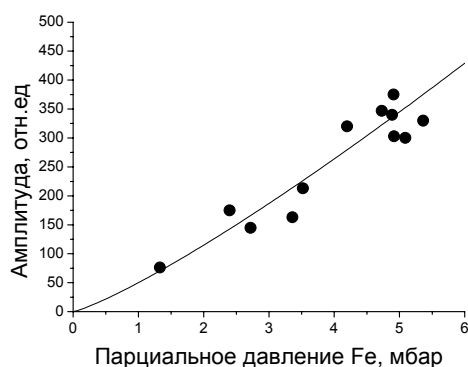


Рис. 8. Зависимость максимальной интенсивности излучения на длине волны 633 нм от концентрации атомов Fe в гелии. $P(\text{He}) = 420$ мбар

Из этого графика видно, что амплитуды сигналов, полученные в смесях с гелием при тех же условиях, в 3–4 раза превышают подобные значения, полученные в смесях с аргоном (рис. 6), хотя монотонно растущий характер зависимости амплитуды от концентрации атомов железа остается. Это связано, вероятно, с тем, что

тушение электронно-возбужденных состояний кластеров железа в гелии менее эффективно.

На рис. 9 представлены экспериментально измеренные максимальные величины амплитуды сигналов излучения, полученные при фотодиссоциации смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с гелием, на длине волны 385 нм в зависимости от парциального давления (концентрации) железного пара. Экспоненциальный характер зависимости максимальной амплитуды излучения от концентрации атомов железа на этом графике, как и на рис. 7 обусловлен излучением электронно-возбужденных атомов железа и самопоглощением этого излучения при увеличении концентрации атомов. Однако зависимость максимальной амплитуды излучения атомов железа от их парциального давления (концентрации) в гелии оказалась больше чем в аргоне. Данный факт так же свидетельствует о том, что эффективность тушения электронно-возбужденных состояний атомов железа в гелии ниже, чем в аргоне. Таким образом, было установлено, что излучение на длине волны 633 нм обусловлено появлением возбужденных кластеров железа, а излучение на длине волны 385 нм является флуоресцентным излучением атомов железа.

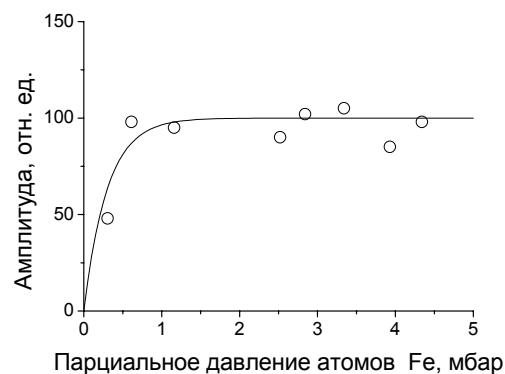


Рис. 9 Зависимость максимальной интенсивности излучения на длине волны 385 нм от концентрации атомов Fe в гелии. $P(\text{He}) = 420$ мбар

На рис. 10 представлены экспериментально измеренные максимальные величины амплитуды сигналов излучения, полученные при фотодиссоциации смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с гелием, на длине волны 633 нм в зависимости от давления газа разбавителя. Можно отметить, что амплитуда сигналов излучения, зарегистрированных на длине волны 633 нм от кластеров железа, слабо спадает при возрастании давления гелия в исследованном диапазоне давлений (10–600 мбар).

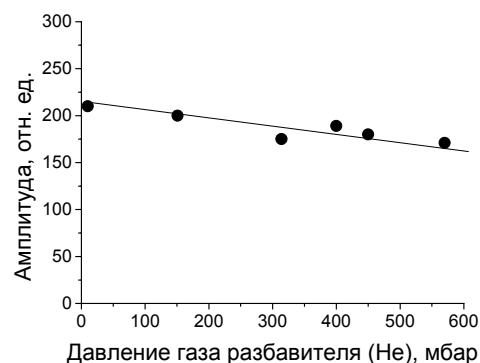


Рис. 10. Зависимость максимальной интенсивности излучения на длине волны 633 нм от давления газа-разбавителя (гелия) в смеси с $\text{Fe}(\text{CO})_5$. $P(\text{Fe}) = 4.5$ мбар

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ

3.1. Моделирование кинетики возбуждения и тушения излучающих состояний железных кластеров

Для интерпретации полученных экспериментальных данных по излучению и ионизации кластеров железа была развита кинетическая модель, описывающая наблюдаемое явление в рамках рекомбинационного механизма роста кластеров. Как было показано в [3], предложенная в [6] схема роста кластеров железа при пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в ударной трубе, дополненная реакциями образования возбужденных кластеров Fe_n и их тушения при столкновении с молекулами различных газов-разбавителей, позволяет успешно описать зависимости, полученные в ударно-трубном эксперименте, в том числе выраженное возрастание интенсивности эффекта в легких газах. Для описания результатов фотолитного эксперимента был применен аналогичный подход. Константы скоростей образования возбужденных кластеров были приняты равными константам скоростей образования невозбужденных кластеров в [6]; константы скоростей реакций тушения возбуж-

денных кластеров оценивались исходя из частоты соударений молекул в условиях эксперимента.

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 $\text{Fe}_n + \text{Fe}_m \rightarrow \rightarrow ((n+m)/10)\text{Fe}_{10}$. Краткий список использованных в модели реакций приведен в Табл. 1.

Для расчетов по данной кинетической модели был использован пакет программ CHEMKIN II. Расчеты проводились в диапазонах концентраций атомов железа и давлений газа-разбавителя, близких к использованным в эксперименте. Все расчеты проводились в изотермическом приближении. В качестве параметра модели, описывающего наблюдающуюся в эксперименте интенсивность излучения, была выбрана суммарная концентрация возбужденных кластеров $\text{Fe}_2^* - \text{Fe}_{10}^*$. Полученные в результате расчета зависимости интенсивности от парциального давления $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в смеси с гелием или аргоном представлены на рис. 11-12, а расчетная зависимость интенсивности от давления газа-разбавителя (гелия) – на рис. 13.

Таблица 1. Кинетическая схема роста и возбуждения малых кластеров железа

N	Реакция	Константа		Источник
		$K = A \times \exp(-T_A/T)$	T_A, K	
		A		
<u>Образование возбужденных кластеров:</u>				
1	$\text{Fe} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2^*$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	[6]
...
9	$\text{Fe} + \text{Fe}_9 \rightarrow \text{Fe}_{10}^*$	$5.00 \cdot 10^{14}$	0	[6]
<u>Тушение возбужденных кластеров</u>				
10	$\text{Fe}_2^* + \text{He} \rightarrow \text{Fe}_2 + \text{He}$	$1.68 \cdot 10^{12}$	0	расчет
11	$\text{Fe}_2^* + \text{Ar} \rightarrow \text{Fe}_2 + \text{Ar}$	$1.7 \cdot 10^{13}$	0	расчет
12	$\text{Fe}_2^* + \text{X} \rightarrow \text{Fe}_2 + \text{X}$	$3.19 \cdot 10^{13}$...	расчет
34	$\text{Fe}_{10}^* + \text{He} \rightarrow \text{Fe}_{10} + \text{He}$	$3.38 \cdot 10^{12}$	17800	расчет
35	$\text{Fe}_{10}^* + \text{Ar} \rightarrow \text{Fe}_{10} + \text{Ar}$	$1.64 \cdot 10^{13}$	19200	расчет
36	$\text{Fe}_{10}^* + \text{X} \rightarrow \text{Fe}_{10} + \text{X}$	$4.88 \cdot 10^{13}$...	расчет
<u>Коагуляция кластеров:</u>				
37	$\text{Fe}_2 + \text{Fe}_2 \rightarrow \text{Fe}_3 + \text{Fe}$	$5.0 \cdot 10^{14}$	0	[6]
48	$\text{Fe}_2 + \text{Fe}_2 \rightarrow \text{Fe}_4$	$5.0 \cdot 10^{14}$	0	[6]
...
81	$\text{Fe}_9 + \text{Fe}_{10} \rightarrow 1.9 \text{Fe}_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0	[6]

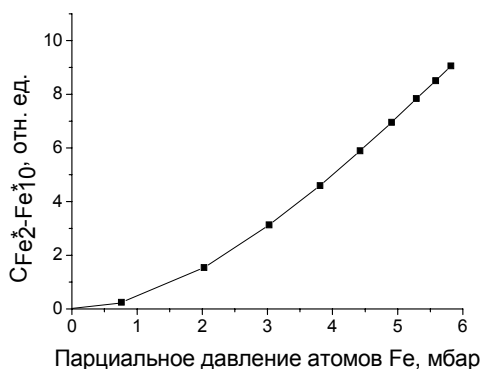


Рис. 11. Зависимость суммарной концентрации возбужденных кластеров железа Fe_{2-10} от концентрации атомов Fe в аргоне. $P(\text{Ar}) = 420$ мбар (расчет)

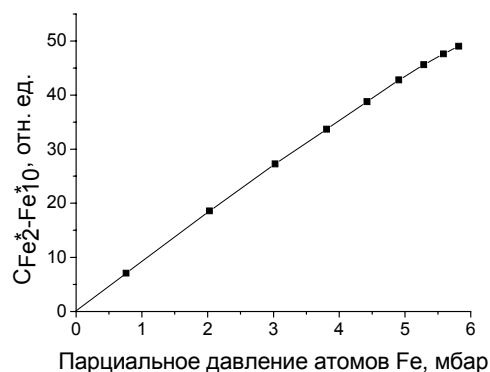


Рис. 12. Зависимость суммарной концентрации возбужденных кластеров железа Fe_{2-10} от концентрации атомов Fe в гелии. $P(\text{He}) = 420$ мбар (расчет)

Результаты проведенного кинетического моделирования хорошо описывают рост максимальной амплитуды сигнала излучения при увеличении начальной концентрации атомов железа. Качественно описана также тенденция возрастания амплитуды сигнала в легком газе, однако расчетная разница в абсолютных величинах интенсивности излучения в гелии и аргоне составляет не 3–4 раза, как в эксперименте, а 5–10 раз. Описание падения амплитуды сигнала при увеличении давления газа-разбавителя вследствие увеличения числа тушащих соударений также является лишь качественным – эксперимент демонстрирует намного менее значительное уменьшение интенсивности излучения. Это может свидетельствовать о том, что эффективность тушения электронно-возбужденных состояний кластеров железа молекулами газа-разбавителя, в частности гелием и аргонем, не соответствует принятым в модели величинам $\alpha_{He} = 0.01$ и $\alpha_{Ar} = 0.1$ соответственно.

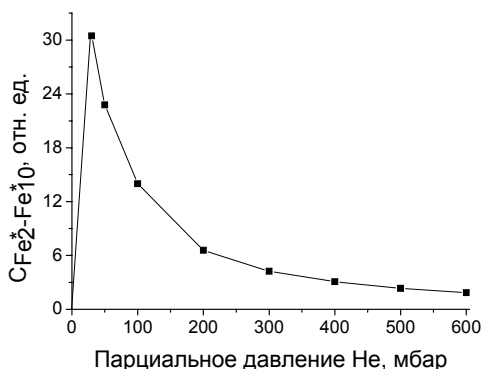


Рис. 13. Зависимость суммарной концентрации возбужденных кластеров железа Fe₂₋₁₀^{*} от давления гелия при постоянной концентрации атомов железа P(Fe) = 2.4 мбар (расчет).

Данные величины взяты из работы [1], где рассматривалась эффективность уноса тепловой энергии от нагретых лазером более крупных наночастиц железа, и, по-видимому, эти данные не применимы при

рассмотрении тушения электронно-возбужденных состояний малых кластеров в данных условиях.

Таким образом, из анализа сравнения полученных экспериментальных данных и данных, полученных при кинетическом моделировании следует, что требуется дальнейшее развитие модели роста малых кластеров железа с учетом более детального рассмотрения эффективности тушения электронно-возбужденных состояний различными молекулами.

3.2. Моделирование кинетики ионизации железных наночастиц

Как видно из представленных на рис. 3 временных профилей электронного тока зондов, полученных в ударно-трубном эксперименте, максимум концентрации электронов достигается через 15-20 мкс после прохождения фронта ударной волны. Это позволяет предположить, что в отличие от неравновесного излучения, связанного с формированием малых кластеров железа, ионизация исследуемой среды возникает при росте более крупных кластеров и наночастиц. В связи с этим соответствующая кинетическая схема была развита на основе кинетической схемы [7], описывающей термический распад Fe(CO)₅ и формирование как малых кластеров, так и наночастиц размером до 80 нм, содержащих около 5×10⁵ атомов.

На рис. 14 представлена эволюция во времени распределения содержания атомов Fe в кластерах различного размера, полученного при расчетах по развитой модели. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных позволяет заключить, что ионизация возникает при росте и коагуляции кластеров, содержащих от 50 до 5000 атомов железа. В соответствии с этим кинетическая схема была дополнена реакциями образования возбужденных кластеров, их ионизации и тушения. Список использованных в расчете реакций приведен в Табл. 2.

Таблица 2. Кинетическая схема роста и ионизации кластеров железа

<p><u>Распад пентакарбонила железа:</u></p> $Fe(CO)_n \rightarrow Fe(CO)_{n-1} + CO, \quad n = 2..5$ $Fe(CO) \rightarrow Fe + CO$ $Fe(CO)_2 + Fe_n \rightarrow Fe_{n+1}(CO) + CO, \quad n = 1..6$ <p><u>Реакции между CO и железными кластерами:</u></p> $Fe_n(CO) + Fe \rightarrow Fe_{n+1} + CO, \quad n = 1..7$ $Fe_n(CO) + Fe_m(CO) \rightarrow Fe_{n+m}(CO) + CO, \quad n, m = 1..7$ <p><u>Образование и тушение возбужденных излучающих малых кластеров:</u></p> $Fe_n + Fe \rightarrow Fe_{n+1}^*$ $Fe_n(CO) + Fe \rightarrow Fe_{n+1}(CO)^*$ $Fe_{n+1}^* + M \rightarrow Fe_{n+1} + M$ $Fe_{n+1}(CO)^* + M \rightarrow Fe_{n+1}(CO) + M$ $n = 1..7$	<p><u>Рост кластеров:</u></p> $Fe_n + Fe_m \rightarrow Fe_{n+m}, \quad n, m = 1..7$ <p><u>Рост наночастиц:</u></p> $Fe_n + B(i) \rightarrow xB(i) + yB(i+1), \quad n=1..7, \quad i=1..19$ $B(i) + B(j) \rightarrow xB(i) + yB(i+1), \quad i, j=1..19$ $B(i) = Fe_2^{i+2}$ <p><u>Возбуждение и ионизация наночастиц:</u></p> $Fe_m + Fe_k \rightarrow Fe_{m+k}^*$ $Fe_{m+k} + Fe_l \rightarrow Fe_{m+k+l}^* + e^-$ $Fe_{m+k}^* + M \rightarrow Fe_{m+k} + M$ $m, k, l = 50..5000$
---	--

Сопоставление расчетных и экспериментальных временных профилей интенсивности излучения и концентрации свободных электронов произведено на рис.15. Можно видеть, что модель успешно описывает экспериментальные данные.

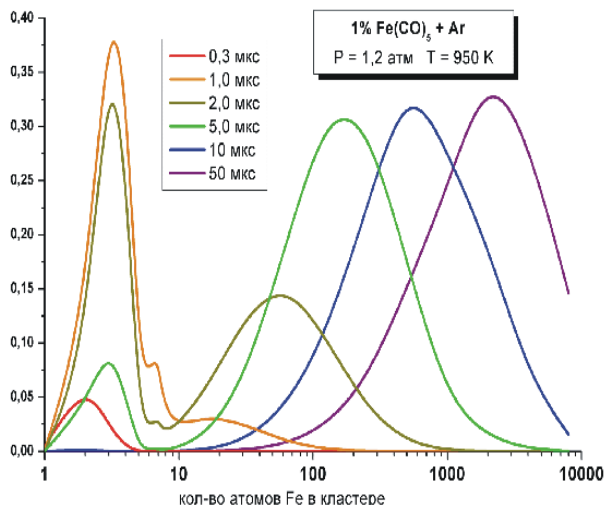


Рис. 14. Эволюция распределения атомов железа по кластерам различного размера, полученного в результате численного моделирования с использованием модели [7]

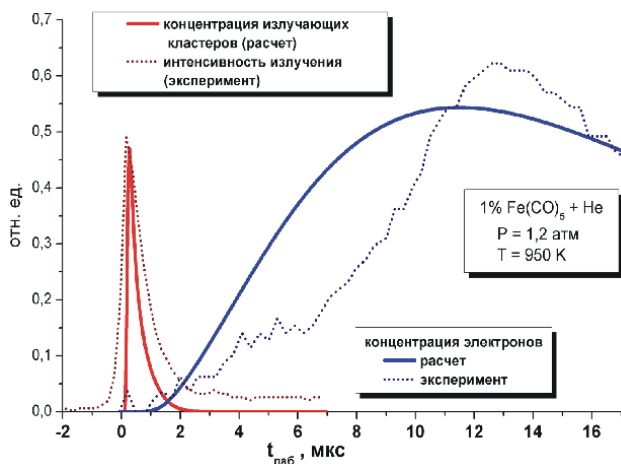


Рис. 15. Сопоставление расчетных и экспериментальных временных профилей интенсивности излучения и концентрации свободных электронов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного моделирования позволяют заключить, что излучение, наблюдаемое экспериментально при конденсации сильно пересыщенных паров железа связано с возбуждением малых кластеров железа Fe_n , $n < 10$, в то время как ионизация возникает при росте и коагуляции более крупных кластеров Fe_m , $50 < m < 5000$.

Для полного описания кинетики роста малых кластеров железа вплоть до крупных наночастиц требуется дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования процессов тушения электронно-возбужденных состояний кластеров железа.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- α – коэффициент эффективности тушения возбужденных кластеров в соударениях с молекулами различных газов
 Fe_n – кластеры железа
 Fe_n^* – возбужденные кластеры
 X – продукты распада $Fe(CO)_5$
 $B(i)$ – железные наночастицы, содержащие 2^{i+2} атомов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eremin A.V., Gurentsov E.V., Kock B., Schulz Ch. Influence of the bath gas on the condensation of supersaturated iron atom vapor at room temperature. // *Journal of Physics D*, 2008, V.41, pp.521-525.
2. Huisken F., Kohn B., Alexandrescu R., Morjan I. Mass spectrometric characterization of iron clusters produced by laser pyrolysis and photolysis of $Fe(CO)_5$ in a flow reactor. // *Eur. Phys. J.*, 1999, D9, P.141.
3. Дракон А.В., Емельянов А.В., Еремин А.В. Неравновесные процессы во фронте ударной волны в инертных газах, содержащих малую примесь $Fe(CO)_5$. *ЖТФ*, 2008, Т. 77, № 8. С. 64-70.
4. Trainor D.W. and Mani S. Iron pentacarbonyl photodissociation laser. // *Appl. Phys. Letters*, 1978, V.33, P. 31.
5. Karny Z., Naamam R. and Zare R.N. Production of excited metal atoms by UV multiphoton dissociation of metal alkyl and metal carbonyl compounds. // *Chem. Phys. Letters*, 1978, V.59, P.33.
6. Giesen A., Kovalik A., Roth P. // *Phase Transitions*, 2004, Vol. 77, № 1–2, pp. 115–129
7. Wen J.Z., Goldsmith F., Ashcraft R.W. and Green W.H. 2007. Detailed Kinetic Modeling of Iron Nanoparticle Synthesis from the Decomposition of $Fe(CO)_5$. *J. Phys. Chem. C*, **111**, pp. 5677-5688.