

ИНДЕКС УДК

**ИОНИЗАЦИЯ ВО ФРОНТЕ СЛАБОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В ГЕЛИИ С МАЛОЙ ПРИМЕСЬЮ ГЕКСАКАРБОНИЛА МОЛИБДЕНА****Емельянов Ар.В., Ефремов В.П., Зиборов В.С., Фортгов В.Е, Шумова В.В.**

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

[vziborov@rambler.ru](mailto:vziborov@rambler.ru)**Аннотация**

Методом многоканальной эмиссионной спектроскопии и электростатическим зондом с пространственным разрешением 0.2 мм, установленным в ядре потока, исследовано распространение ударных волн в гелии, содержащем 0.01% гексакарбонила молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  как тяжелой компоненты смеси. Измерения проведены в падающих ударных волнах на высоковакуумной ударной трубе в диапазоне чисел Маха  $2.5 \div 3.6$ , при этом равновесные параметры за фронтом УВ составляли:  $P_2 = (0.109 \div 1.124)$  атм.,  $T_2 = (853 \div 1280)$  К, концентрация  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  специально контролировалась, использованы He и Ar высокой чистоты. Эксперименты проведены в условиях, когда соударениями тяжелых молекул между собой можно пренебречь. Обнаружено, что во фронте УВ появляется узкая зона проводимости, концентрация носителей зарядов в которой более  $10^5 \text{ см}^{-3}$ . Измерены ее величина и временные характеристики. Установлена корреляция зоны проводимости и пиков неравновесного излучения в видимой и УФ области спектра, которое исчезает при достижении равновесных параметров за УВ. Приход зоны проводимости и зоны излучения во фронте УВ в сечение измерений в большинстве режимов несколько опережает приход градиента плотности фронта ударной волны. Установлено, что максимальная величина проводимости увеличивается как квадрат концентрации  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и уменьшается с ростом давления. Определен эффективный порог процесса появления зарядов во фронте УВ, который составил  $(1.35 \pm 0.15)$  эВ. Предложен качественный механизм эффекта, рассматривающий возможное влияние эффекта разделения зарядов во фронте УВ и «горячего» крыла функции распределения энергии парных соударений.

**IONIZATION IN THE SHOCK WAVE FRONT IN HELIUM/MOLYBDENUM HEXACARBONYL MIXTURE**

Propagation of shock waves in mixtures of 0.01% molybdenum hexacarbonyl  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  as heavy component with He and Ar was investigated by means of multi-channel emission spectroscopy and electrostatic probe. Measurements were carried out in incident shock waves using high-vacuum shock tube at Mach numbers  $M=2.5 \div 3.6$ , equilibrium pressure  $P_2 = (0.109 \div 1.124)$  bar, temperature  $T_2 = (853 \div 1280)$  K. High purity He were used, the concentrations of  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  being especially controlled. Experimental conditions were adjusted specially that the collisions between heavy molecules could be neglected. The thin zone of conductivity was found in the front of shock wave, the concentration of charge carriers being  $10^5 \text{ cm}^{-3}$ . The length and time characteristics of the zone of conductivity were measured. The correlation between the conductivity zone and maximum values of nonequilibrium radiation in visible and UV range was established. The disappearance of the radiation after the equilibrium parameters establishment was observed. The detection of conductivity zone and radiation from the shock wave front in the measurement cross section starts prior to the pass of density gradient in the most investigated regimes. The maximum value of conductivity was registered to be proportional to the squared concentration of  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  and inversely proportional to the pressure. The effective threshold of charges appearance in the front of shock wave was determined as  $(1.35 \pm 0.15)$  eV. The qualitative mechanism of phenomenon, considering possible charges separation in the SW front and influence of "hot wing" of binary collisions distribution function, was suggested.

## 1 Введение

Проблема передачи большой порции кинетической энергии в одном соударении и истинного распределения энергии парных соударений во фронте ударной волны в газе остается весьма актуальной, поскольку механизмы наблюдаемых эффектов излучения [1, 2] во фронте УВ все еще не имеют ясного количественного обоснования. Наиболее распространенной является гипотеза о высокоэнергетичных соударениях, число которых значительно для неравновесной функции распределения молекул по скоростям во фронте УВ, распространяющейся в лёгком газе с малой примесью тяжелых молекул. Эти соударения приводят к заселению излучающих состояний и ответственны за пики излучения с характерной величиной квантов в несколько эВ. Однако прямые расчеты методом Монте-Карло не дают существенного превышения доли таких соударений в сравнении с равновесной функцией распределения. Тем не менее эффект неравновесного излучения надежно регистрируется во фронте УВ. Трудности экспериментального подхода к проблеме связаны со значительной разницей характерных масштабов явления и пространственно – временным разрешением измерительных схем при сохранении достаточной чувствительности измерений.

В настоящей работе экспериментально исследованы электрофизические и излучательные свойства фронта УВ, распространяющейся в He, содержащем малую концентрацию тяжелых молекулы  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Добавление гексакарбонила молибдена как тяжелой компоненты в легком инертном газе служило для увеличения длины зоны поступательной релаксации тяжелой компоненты во фронте УВ. Основной массив данных получен для смесей гексакарбонила Mo с гелием, имеющим соотношение масс 264/4.

## 2 Эксперимент

Генератором ударных волн служила высоковакуумная ударная труба (УТ) из нержавеющей стали диаметром 108 мм. Остаточное давление газа составляло  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст. при скорости натекания менее  $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст./мин. Это позволяло пренебречь влиянием паразитных примесей, поскольку в течение эксперимента (не более 3 мин.) их относительная концентрация оставалась на два порядка величины меньше концентрации  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Концентрация гексакарбонила молибдена варьировалась от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-2}\%$  в He, что устранило влияние столкновений тяжелых молекул друг с другом на исследуемые процессы. Все измерения были проведены в падающих ударных волнах в диапазоне чисел Маха  $M=(2.5 \div 3.6)$ , при этом равновесные параметры за фронтом УВ составляли:  $P_2 = (0.109 \div 1.124)$  атм.,  $T_2 = (853 \div 1280)$  К, концентрация  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  специально контролировалась, использован гелий высокой чистоты.

Одновременно проводились измерения излучательных и электрофизических свойств фронта ударной волны. В диэлектрический торец ударной трубы был закреплен игольчатый зонд особой конструкции, иголки которого были параллельны друг другу и перпендикулярны фронту УВ, а концы иголок лежали в одной плоскости. Зонд был установлен в ядре потока (рис.1), и пограничные эффекты на стенках УТ влияния на него не оказывали. Параллельность плоскости, где расположены острия электродов зонда, и плоскости фронта УВ задавалась точностью изготовления зонда. Максимальная кривизна или пространственное разрешение зонда составляло 0.2 мм. Электронная схема обеспечивала временное разрешение не хуже, чем 100 нс.

Эмиссионные свойства ударно-нагретого газа измерены были по двум геометрически аналогичным каналам в разных сечениях ударной трубы в каждом эксперименте. Пространственное разрешение задавалось, исходя из обеспечения максимально достижимой чувствительности и из оценки кривизны фронта УВ. В каждом канале использованы по две

одинаковые щелевые диафрагмы 0.4 мм шириной, одна из которых устанавливалась непосредственно на окно УТ, другой служила входная щель монохроматора или аналогичная щель на светофильтре. Расстояние между щелями было 100 мм. Максимально возможная стрела прогиба фронта УВ, согласно [3], не превышала ширину щели в исследованных режимах. Использован интерференционный светофильтр  $\lambda = 313.3 \pm 3$  нм и монохроматор АСТОН-150, позволивший с указанным пространственным разрешением вырезать спектр с  $\Delta\lambda = 2$  нм, что обеспечило достаточную чувствительность эмиссионных измерений в диапазоне от 260 до 460 нм. Временное разрешение электронной схемы составило 10 нс.

Скорость фронта ударной волны измерялась по четырем пьезодатчикам, расположенным в разных сечениях вблизи торца ударной трубы. Расстояние между сечением, в котором был установлен ближайший к зонду пьезодатчик и плоскостью, в которой располагались острия игловок зонда, составляло менее 0.1 базы измерения скорости УВ. В работе [1], выполненной на данной УТ ранее, была проведена специальная серия измерений момента прихода градиента плотности шпирен методом и эмиссии во фронте УВ в одном сечении УТ в перпендикулярных каналах. Было установлено совпадение момента начала крутого роста излучения на  $\lambda = 313.3 \pm 3$  нм и шпирен-сигналом. Ошибка в измерениях скорости УВ и динамическая характеристика датчика давления определила максимальную возможную ошибку в установлении момента прихода максимального градиента плотности в сечение электростатического зонда. Она составила менее 0.3 мкс ( $\Delta\tau = \pm 0.15$  мкс.). Уменьшить ошибку удалось также, проделав значительное количество экспериментов. Равновесные условия за фронтом УВ рассчитывались по скорости УВ и термодинамическим параметрам холодного газа.

### 3. Результаты измерений

Осциллограммы типичных сигналов, полученных на зонде и на фотоэлектронном умножителе в смеси гексакарбонила молибдена в гелии показаны на рис.2. Момент времени «0» соответствует моменту прихода градиента плотности в сечение измерения. Данный результат находится в согласии с лазерными шпирен измерениями в работе [1]. Хорошо видно, что сигналы излучения и сигнал проводимости появляются заметно раньше, чем в данное сечение приходит градиент плотности фронта УВ. В этот момент начинается резкий рост сигналов излучения и проводимости среды. Амплитуды сигналов излучения за одну – две микросекунды достигают максимума и спадают до нуля по мере приближения равновесной зоны за фронтом УВ. В работе [1] также был определён диапазон спектра, в котором наблюдаются пики неравновесного излучения во фронте УВ, распространяющейся в аргоне, содержащем  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , и было показано, что слабое излучение регистрируется практически во всех исследованных точках диапазона от 280 до 460 нм.

Особенность конструкции зонда такова, что максимальная амплитуда сигнала остается почти постоянной до момента, когда зона проводимости покинет участок чувствительности зонда. Максимальные значения амплитуды сигналов и скорости ее нарастания зависят от давления за фронтом УВ. На рис.3(а, б) показаны осциллограммы сигналов на зонде и излучения на 313.3 нм, полученных в близких режимах распространения УВ, но при разных давлениях. Хорошо видно, что с ростом давления примерно в 2.5 раза, существенно уменьшилось и время достижения максимума, и величина максимума сигнала на зонде (рис.3а). Рост давления увеличил заметно темп роста сигнала излучения (рис.3б). Ток проводимости на зонде проявил сильную зависимость от концентрации «тяжелых» молекул. Зависимость максимального тока  $I_{\text{max}}$  от давления для всех исследованных режимов обобщается, когда величина тока нормирована на квадрат концентрации  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ( $I_{\text{max}}/n^2$  на рис.4) – ток уменьшается с ростом давления, при этом экспериментальные точки группируются по близким температурам.

Полученные на зонде данные были представлены также в виде квазибольцмановской зависимости логарифма максимального тока, нормированного на квадрат концентрации  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ( $I_{\text{max}}/n^2$ ), от «обратной» энергии парного соударения молекулы гексакарбонила Мо и атома гелия, имеющего среднюю массовую скорость  $D$  в УВ ( $1/E=2/(mD^2)$ , где  $m$  – приведённая масса). На рис.5 видно, что экспериментальные данные распадаются на две зависимости, имеющие, однако, очень близкий угол наклона с экспоненциальным коэффициентом  $(1.35 \pm 0.15)$  эВ и  $(1.2 \pm 0.3)$  эВ.

#### 4. Обсуждение

Молекула  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  не является хорошо изученным объектом. В литературе нет надёжных данных о кинетике ее распада с отрывом отдельных лигандов СО и спектров излучения. Потенциал ионизации молекулы лежит в пределах от 8.2 до 8.5 эВ. Однако большой молекулярный вес делает ее удобной для исследований в области фронта УВ, из-за возможности получить большое отношение масс в соударениях легкого и тяжелого компонентов и, как следствие, «растянуть» фронт УВ для «тяжелой» компоненты. Измерения в отдельных участках спектра в диапазоне от 260 до 460 нм [1] показали, что слабые пики излучения во фронте УВ наблюдались в диапазоне от 280 до 460 нм при числах Маха от 2.3 до 3.6 в смесях  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  как с Аг так и с Не. Наличие континуального спектра, как правило, отождествляется со свободно-свободными и свободно-связанными переходами в слабо ионизованном газе. Однако предположение о наличии заметной ионизации при столь низких равновесных температурах не выглядело достаточно обоснованным. Одновременные эмиссионные и зондовые измерения с высоким пространственным разрешением позволили убедиться в совпадении зоны проводимости и зоны неравновесного излучения во фронте УВ. Это даёт основание полагать, что процесс излучения и процесс ионизации связаны. Квадратичное увеличение тока через зонд от концентрации «тяжелой» компоненты в исследованном диапазоне параметров позволяет предположить, что концентрация тяжелых молекул (или продуктов их распада) за фронтом УВ влияет на вероятность ионизации частицы, налетающей на фронт со стороны холодного газа. Такое предположение делает более обоснованным ещё и тот факт, что сечение захвата электрона многоатомной молекулой превышает сечение захвата инертным газом на несколько порядков [4]. Поскольку во фронте УВ наблюдается зона проводимости, то должен наблюдаться и эффект разделения зарядов из-за различия в подвижности электронов и ионов. На этом основании можно предположить, что в некотором слое перед максимальным градиентом плотности «тяжелые» молекулы «холодного» газа возбуждаются свободными электронами, либо, захватывая электрон, превращаются в отрицательные ионы (эффект диссоциативного прилипания электрона). Процесс распада таких ионов на заряженные фрагменты имеет низкий порог. К тому же концентрация атомов инертного газа из «горячего» крыла» функции распределения энергии УВ перед максимальным градиентом плотности в силу диффузии выше, чем за фронтом УВ, что так же должно снижать «эффективный» порог распада и ионизации «тяжелых» молекул, испытывающих соударения с «горячими» атомами инертного газа во фронте УВ. Это может объяснить малую величину эффективного потенциала ионизации полученную в данном исследовании (рис.5).

Появление тока на зонде и УФ излучения до прихода максимума градиента плотности может быть вызвано разделением зарядов во фронте УВ. Электроны тем сильнее опережают градиент плотности, чем меньше концентрация заряженных частиц [5], что на качественном уровне подтверждается и в данных экспериментах. На рис 3а и 3б хорошо видно, что сигнал проводимости на зонде и излучения на ФЭУ на верхней осциллограмме, появляется существенно раньше, чем на нижней осциллограмме, полученной при концентрации  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  в полтора раза меньшей. При этом меньшей концентрации гексакарбонила молибдена соответствует меньшая концентрация заряженных частиц.

Уменьшение максимального тока на зонде и уменьшение времени нарастания интенсивности излучения с ростом давления так же укладывается в общую картину процесса, поскольку с увеличением частоты соударений уменьшаются длины свободного пробега заряженных частиц и увеличивается вероятность процессов тушения. Вид квазибольцмановской зависимости максимального тока на зонде от энергии парного соударения молекулы  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и атома гелия указывает на пороговый характер процесса образования носителей заряда во фронте УВ.

## 5. Выводы

Найдены экспериментальные условия, позволяющие одновременно измерять излучение и концентрацию заряженных частиц в зоне релаксации ударной волны в ядре потока с высоким временным и пространственным разрешением.

Обнаружена зона проводимости во фронте УВ, распространяющейся в гелии, содержащем порядка 0.01% гексакарбонила молибдена при равновесной температуре за ударной волной от 853 до 1280К и давлениях от 0.15 до 1.1 атм.

Установлено, что появление зоны проводимости сопровождается пиком неравновесного излучения в УФ и видимой области спектра во фронте УВ. Показано, что максимальная величина тока на зонде растет как квадрат концентрации  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и уменьшается с ростом давления. Определен эффективный потенциал ионизации в смеси гелия с малой концентрацией гексакарбонила молибдена при распространении слабой ударной волны, который составил  $1.35 \pm 0.15$  эВ. Обнаружена связь между концентрацией носителей зарядов и временем появления сигнала проводимости и излучения, опережающих приход градиента плотности фронта УВ.

Рассмотрен качественный механизм появления зоны проводимости, который предполагает влияние эффекта разделения зарядов во фронте УВ, а так же «горячего» крыла функции распределения энергии парных соударений и связывает появление пиков УФ излучение в континуальной полосе с рекомбинационными процессами в слабоионизованном газе.

## 6. Благодарности

Авторы приносят глубокую благодарность Мочаловскому Е.И. за разработку уникального высокочувствительного зонда. Работа выполнена при поддержке РФФИ Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-09.

## Литература

1. Eremin A.V., Shmakov A.V., Velikodny V.Yu. Ziborov V.S. // Abstracts of RGD-24. Italy, 2004, P. 22.
2. Диваков О.Г., Ерёмин А.В., Ефремов В.П., Зиборов В.С., Фортов В.Е. Анализ электронных спектров неравновесного излучения во фронте ударной волны в инертном газе с малой примесью  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Тезисы XXI Международной конференции «Уравнения состояния вещества» Эльбрус 2006. С. 85.
3. Kiefer J. Laser-schlieren technique in shock tube kinetics.//Shock waves in chemistry. Ed. By Lifshits A., NY, 1981, P.219.
4. Чёрный Г.Г., Лосев С.А.//Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник, Изд. МГУ, 1995, Т.1, С.312-313.
5. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.:1966. с.404-407.

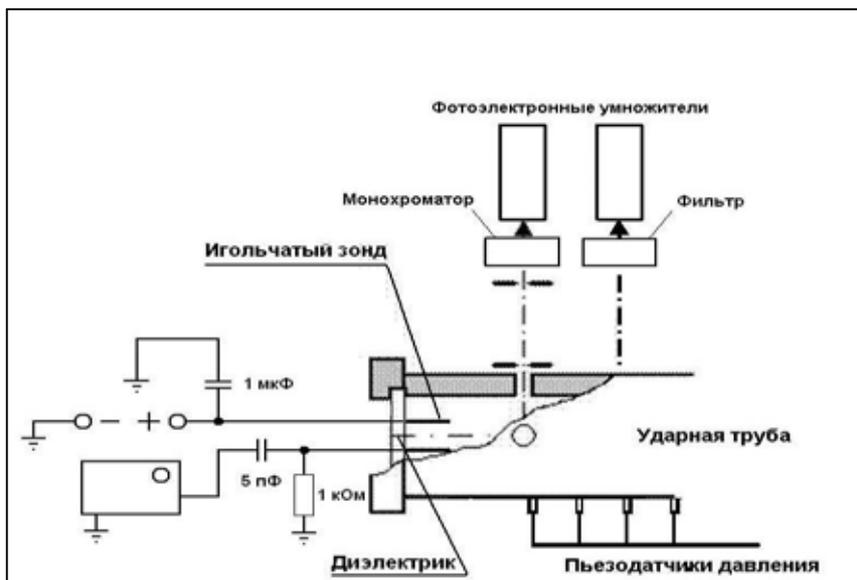


Рис.1 Схема измерительной секции УТ, оснащённой двухканальной эмиссионной диагностикой, электростатическим зондом и пьезоэлектрическими датчиками давления.

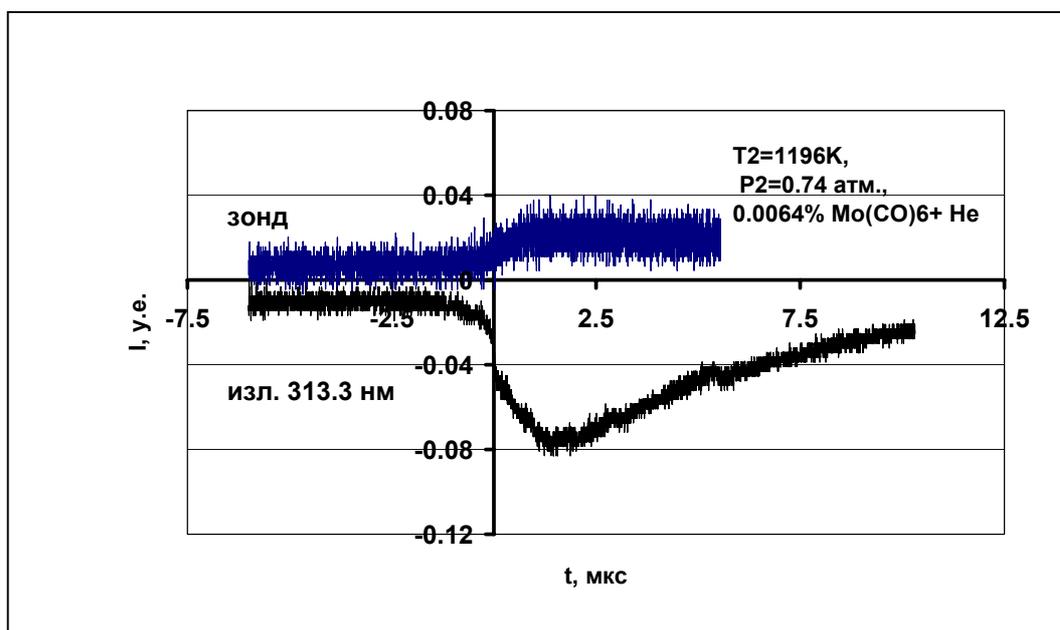


Рис.2 Типичные осциллограммы сигналов на зонде и на фотоэлектронном умножителе во фронте УВ в гелии разбавленном  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

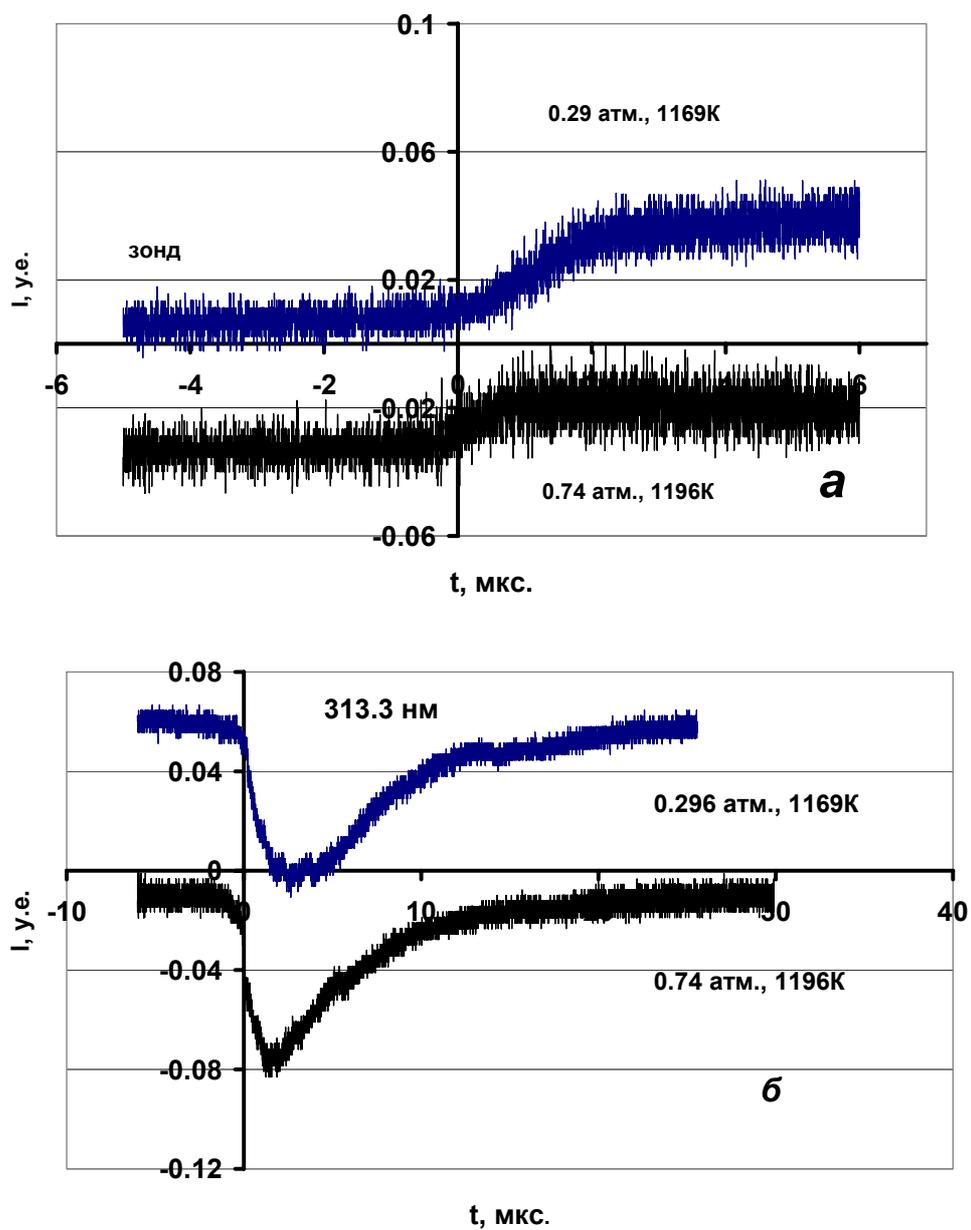


Рис 3. Осциллограммы сигналов на зонде (а) и на ФЭУ в полосе фильтра 313.3 нм (б), полученные при близких температурах и концентрациях  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , но разных давлениях.

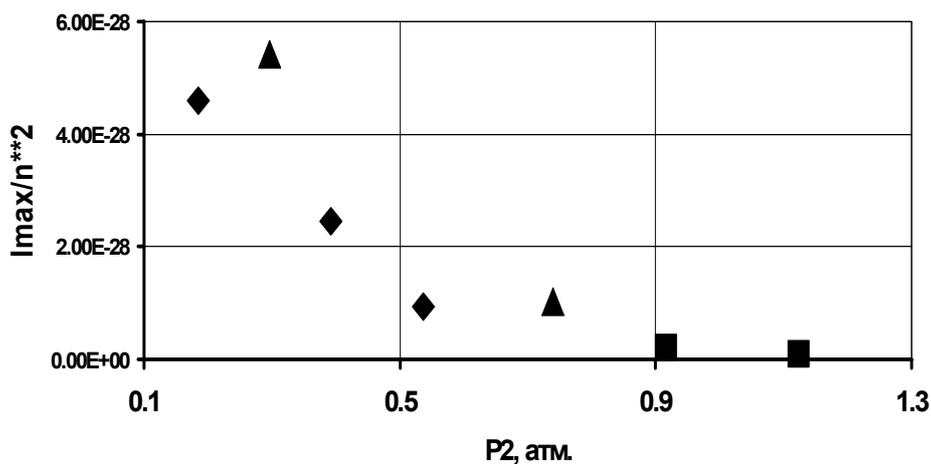


Рис.4 Зависимость тока на зонде от давления, делённая на квадрат концентрации  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ : ромбы –  $T_2=(933 - 963)\text{K}$ , треугольники -  $T_2=(1160 - 1190)\text{K}$ , квадраты =  $T_2=1060\text{K}$ .

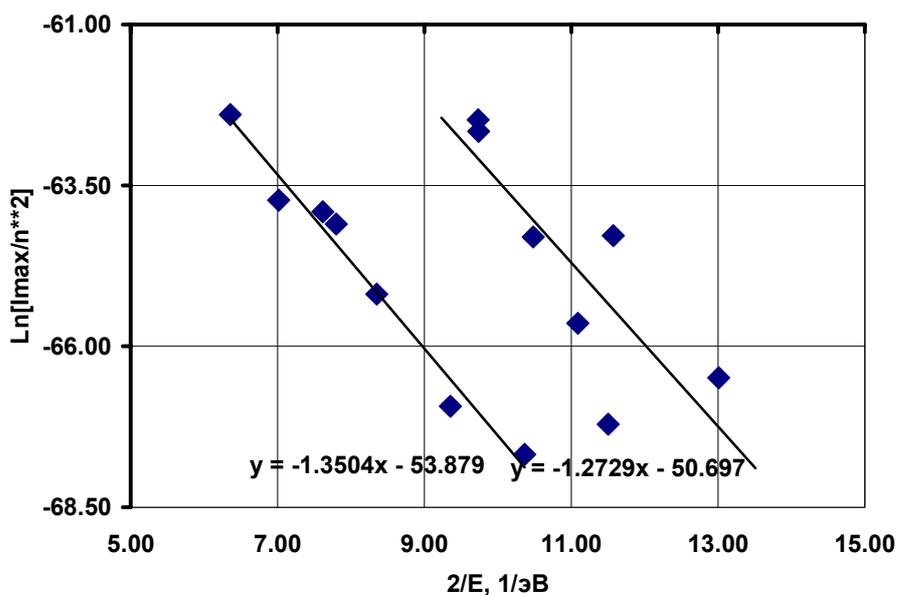


Рис.5 Зависимость максимального тока на зонде от энергии парного соударения молекулы  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  с атомом гелия, имеющим среднюю массовую скорость потока газа, больцмановский коэффициент экспоненты  $(1.3 \pm 0.2)$  эВ.