

**КОМПЛЕКСНОЕ ПРЯМОЕ МОНТЕ-КАРЛО И КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ВО ФРОНТЕ УДАРНОЙ ВОЛНЫ****А.В. Еремин<sup>1</sup>, А.В. Дракон<sup>1</sup>, С.В. Куликов<sup>2</sup>**<sup>1</sup> *Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва,*<sup>2</sup> *Институт проблем химической физики Российской академии наук, Мос. обл., п. Черноголовка***Аннотация**

В работе рассмотрена совокупность неравновесных процессов, описывающих пики излучения и концентрации свободных электронов, наблюдаемые во фронте слабых ударных волн в инертных газах, содержащих малую примесь тяжелых молекул пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

Анализ функции распределения энергий парных соударений в зоне поступательной релаксации ударной волны проведен с использованием методов прямого статистического моделирования Монте-Карло. Показано, что перехлест функции распределения по отношению к равновесию за фронтом может достигать  $10^4 - 10^5$ . Последующий учет вероятностей неадиабатических переходов при однократных соударениях показал, что данный эффект не позволяет описать экспериментальные данные.

Для анализа кинетики образования возбужденных и ионизованных кластеров железа, формирующихся за фронтом волны, разработана детальная кинетическая схема процесса и проведено моделирование в программе ChemKin. Результаты расчетов хорошо согласуются с закономерностями, наблюдаемыми в экспериментах.

**COMPLEX DIRECT MONTE-CARLO AND KINETIC MODELLING OF NONEQUILIBRIUM PROCESSES IN SHOCK WAVE FRONT**

The aggregate of nonequilibrium processes described peaks of radiation and free electrons concentration experimentally observed in the front of weak shock waves in inert gases with small admixture of heavy iron pentacarbonyl molecules  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  are studied in this work.

Analysis of pair collision energy distribution function in the zone of transitional relaxation of shock wave was performed using direct Monte-Carlo simulation method. It was shown that distribution function exceeding in compare with equilibrium state behind the shock wave front may amount  $10^4 - 10^5$ . Subsequent analysis of non-adiabatic processes probabilities had shown that this effect can't describe experimental data.

For analysis of kinetic of formation of excited and ionized iron clusters forming behind the shock wave front a numerical modeling was performed using developed detailed kinetic scheme. Results of calculation are in good agreement with the experimental dependences.

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Целью работы являлось комплексное моделирование экспериментально наблюдаемых пиков неравновесного излучения и ионизации за ударными волнами в инертных газах, содержащих малую примесь тяжелых молекул.

В силу специфики ударно-трубного эксперимента не представляется возможным разрешить какой-либо диагностикой не только зону поступательной релаксации ударной волны, но также и зону быстропротекающих химических реакций за ее фронтом. Доступными наблюдению являются исключительно интегральные эффекты, что затрудняет экспериментальное исследование природы данных явлений. Поэтому выяснение природы наблюдаемого эффекта потребовало рассмотрения и интегрированного моделирования всего спектра процессов, которые могут быть ответственны за возникновение неравновесного возбуждения в исследуемой системе.

В ряде недавних работ, посвященных исследованию неравновесного излучения, возникающего в области фронта ударных волн, распространяющихся в инертном газе с примесью карбониллов металлов, были предложены два механизма данного явления. Первый механизм, обоснованный Зельдовичем [1], связывает наблюдаемое излучение с высокоэнергетическими столкновениями в зоне поступательной релаксации во

фронте ударной волны. Второй же предполагает, что излучение возникает в релаксационной зоне ударной волны при быстрой рекомбинации образующихся при распаде карбониллов атомов металла. Подобный механизм, впервые описанный в [2], 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  $\text{C}_2$ .

**2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ**

На экспериментальном стенде «ИРИС» ИТЭС ОИВТ РАН была проведена серия экспериментов по наблюдению неравновесных эффектов при распространении ударной волны в инертном газе, содержащем малую примесь пентакарбонила железа.

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 в диапазоне 350÷800 нм; дополнительно с помощью ФЭУ, оснащенного интерференционным фильтром, наблюдалась эмиссия на длине волны  $615 \pm 10$  нм. Рост железных кластеров в

исследуемой среде диагностировался путем наблюдения сигнала экстинкции на длине волны 632 нм.

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 и электронного тока на зондах. Были получены зависимости интенсивности излучения и степени ионизации от температуры (600÷1700 К), концентрации  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (0.1÷2%) и рода газа-разбавителя (гелий, аргон).

Полученный в эксперименте спектр излучения имел сплошную природу, что является указанием на сложную структуру излучающих молекул. Интенсивность излучения монотонно возрастала с увеличением температуры и падала с увеличением молекулярной массы газа-разбавителя.

На рис. 1а,б приведены значения максимальной амплитуды пиков интенсивности излучения и концентрации электронов, нормированные на концентрацию пентакарбонила железа за фронтом ударной волны. Видно, что полученные данные хорошо описываются прямыми в больцмановских координатах. Из наклона прямых была извлечена характерные энергии процессов излучения и ионизации, которая оказались различными и составили 1.1 и 0.3 эВ соответственно. Анализу этих результатов и посвящены последующие этапы работы.

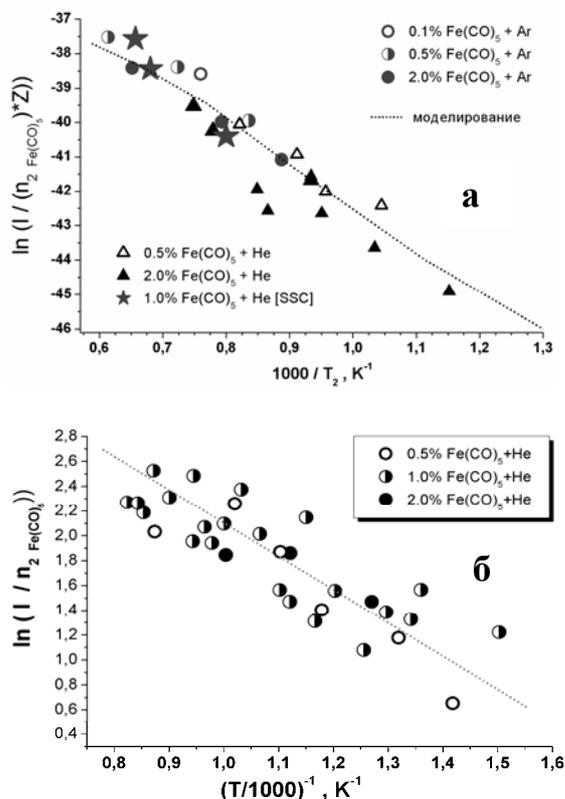


Рис. 1. а) больцмановская зависимость интенсивности излучения от температуры за ударной волной, б) больцмановская зависимость концентрации электронов от температуры за ударной волной

### 3. РАССМОТРЕНИЕ ВЫСОКО-ЭНЕРГЕТИЧНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ ВО ФРОНТЕ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

#### 3.1. Прямое Монте-Карло моделирование

Возможность влияния эффектов поступательной неравновесности на кинетику физико-химических процессов во фронте ударной волны была впервые высказана в работе [1]. Сущность явления заключается в том, что средняя энергия соударений молекул во фронтальной зоне в ходе трансформации функции распределения молекул по скоростям от более узкого покоящегося «холодного» распределения к движущемуся высокотемпературному в большей мере определяется не тепловыми скоростями молекул перед и за фронтом, а скоростью движения самого фронта. При определенных условиях она может существенно превышать средние энергии соударений молекул в равновесной зоне за УВ, что создает благоприятные условия для протекания реакций с высокими энергетическими порогами.

Наиболее сильно описанный эффект должен проявляться в легком газе, содержащем примесь тяжелых молекул. В этом случае несущий легкий газ, имеющий высокую скорость звука, обеспечивает ускорение медленных тяжелых молекул, вследствие чего их энергия их соударений с молекулами перед фронтом может достигать нескольких электрон-вольт даже в слабых ( $M=2\div4$ ) ударных волнах. С ростом молекулярного веса несущего газа скорость звука в смеси падает и, как следствие, интенсивность неравновесных эффектов падает. Это хорошо согласуется с экспериментальными результатами и позволяет рассматривать неравновесные высокоэнергетические соударения как возможный источник возбуждения в рассматриваемой в данной работе системе.

Реальные энергии соударений могут быть определены лишь на основе детального рассмотрения трансформации функции распределения во фронте ударной волны, особенно в ее высокоэнергетической области, что усложняет задачу. Достаточно полную информацию позволяет получить метод прямого стохастического моделирования Монте-Карло. Он не имеет принципиальных ограничений по ширине спектра энергий столкновений, однако с ростом энергий рассматриваемых реакций резко возрастает вычислительная сложность задачи, что ограничивает применение данного метода. Вплоть до недавнего времени возможным было лишь рассмотрение реакций с порогами  $E < 30kT_1$  ( $T_1$  – температура газа перед фронтом), для которых превышение парциального вклада соударений с такими энергиями над равновесным не превышает 10 раз. В то же время численное решение уравнения Больцмана модифицированным методом Мотт–Смита [3] позволило показать, что вклад соударений с энергиями  $E \sim 100\div250kT_1$  может превышать равновесный в  $10^6\div10^7$  раз.

В настоящей работе было осуществлено прямое Монте-Карло моделирование распространения ударной волны в гелии, содержащем примесь  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Для проведения расчетов использовалась многопроцессорная система MVS50K Межведомственного суперкомпьютерного центра. Целью моделирования являлось получение неравновесного распределения по энергиям

столкновений до  $4 \div 5$  эВ ( $\sim 150 \div 200 kT_1$ ) в области фронта ударной волны и оценка пригодности гипотезы высокоэнергетичных соударений во фронте для описания наблюдаемых экспериментальных эффектов.

Проводилось моделирование ударной волны с числом Маха  $M = 3$ , распространяющейся в газовой смеси  $1\%Fe(CO)_5 + He$ . Используемая разновидность нестационарного метода статистического моделирования описана в [4], принцип его изложен ниже.

Моделируемая газовая среда заменяется системой модельных частиц (в описываемом расчете использовалось 12000 частиц). Исследуемое пространство разбивается на ячейки размером  $dx$ , в которых, в соответствии с начальными условиями, распределяются частицы. Полагается, что соударения частиц являются парными и могут происходить с определенной вероятностью только между частицами, находящимися в одной ячейке.

Процесс эволюции рассматриваемой системы за интервал времени  $dt$  расщепляется на два этапа: 1) перемещение частиц с неизменными скоростями и 2) изменение скоростей частиц в столкновениях при фиксированном их положении.

Моделирование плоской ударной волны было выполнено в одномерном пространстве координат и трехмерном пространстве скоростей. На границах области моделирования функции распределения полагались максвелловскими в соответствии с температурой перед волной и за ней. В начальный момент времени ударная волна задавалась в виде поверхности разрыва.

При эволюции системы во времени частицы, пересекающие границы области моделирования, исключались из рассмотрения. С целью компенсации этих потерь задавались потоки новых частиц вовнутрь области моделирования.

При столкновениях частицы рассматривались как твердые сферы различного радиуса, внутренняя структура молекул не учитывалась.

После перехода системы в стационарный режим (в статистическом смысле – т.е. когда средние значения в ячейках менялись очень мало в течение значительного промежутка времени) периодически проводилась выборка параметров потока по мере обновления частиц в ячейках.

Программный код реализован на Фортране с использованием стандартной библиотеки MPI, обеспечивающей межпроцессорное взаимодействие.

Результатом расчета явились профили макропараметров газовой среды вдоль оси потока и распределения энергий столкновений в парах частиц He-He (FR11) (не представляющее интереса в рамках поставленной задачи), He- $Fe(CO)_5$  (FR12) и  $Fe(CO)_5$ - $Fe(CO)_5$  (FR22) в различных точках моделируемого объема.

На рис.2 показаны профили относительных концентраций и относительных кинетических температур компонентов в установившемся режиме.

Хорошо видно, что в области фронта имеет место достаточно существенное превышение кинетической температуры тяжелого компонента над равновесной за фронтом, достигающее максимума в области ячейки N100; в то же время какого-либо превышения температуры легкого компонента над равновесной не отмечается.

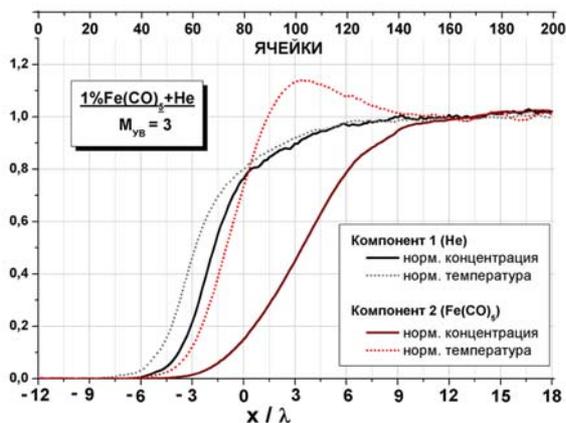


Рис.2. Профили относительных концентраций и относительных кинетических температур легкого и тяжелого компонента модельной системы.

На рис. 3 приведены распределения FR12 по парам частиц He- $Fe(CO)_5$ . Относительные скорости нормированы на скорость звука в смеси перед волной.

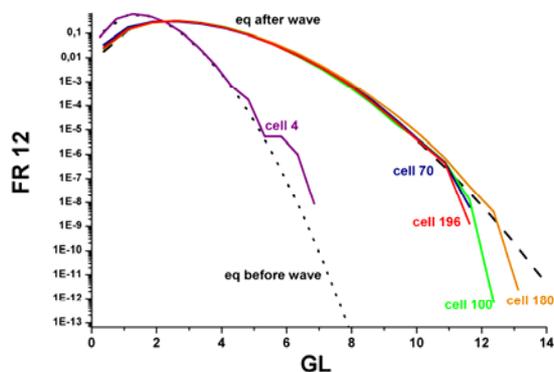


Рис. 3. Распределения столкновений в парах He- $Fe(CO)_5$  по относительным скоростям

Штриховые линии соответствуют равновесным распределениям перед волной и за ней, кривые «cell 4» и «cell 196» – численно полученным значениям FR12 на левой и правой границах области моделирования. Прочие кривые представляют значения FR12 в области фронта. Кривые обрываются в области высоких энергий, что отражает достигнутый предел, связанный с ограниченностью вычислительных мощностей.

Расхождение при больших  $g$  между равновесными значениями FR12 перед фронтом и полученными в результате моделирования обусловлено влиянием волны и при увеличении области моделирования вверх по потоку уменьшается, стремясь к исчезновению.

Видно, что для больших относительных скоростей наблюдается превышение распределением своего равновесного значения. Превышение, однако, не превосходит 3–4 раз, т.е. частота высокоэнергетичных соударений атомов гелия с молекулами  $Fe(CO)_5$  возрастает незначительно и не может объяснить наблюдаемые экспериментально ярко выраженные неравновесные эффекты.

На рис. 4 представлены распределения FR22 по парам частиц  $Fe(CO)_5$ - $Fe(CO)_5$ . Обозначения совпадают с рис. 2.

Для средних энергий максимальное превышение распределения над равновесным достигается в ячейке

N100 (отмеченной ранее как зона максимального превышения кинетической температуры тяжелого компонента над равновесной) и достигает примерно порядка. Оно сохраняется и в области больших энергий; однако, значительно больший интерес представляет ячейка N160, в которой вклад соударений с энергиями ~ 3 эВ превышает равновесный на 4–5 порядков.

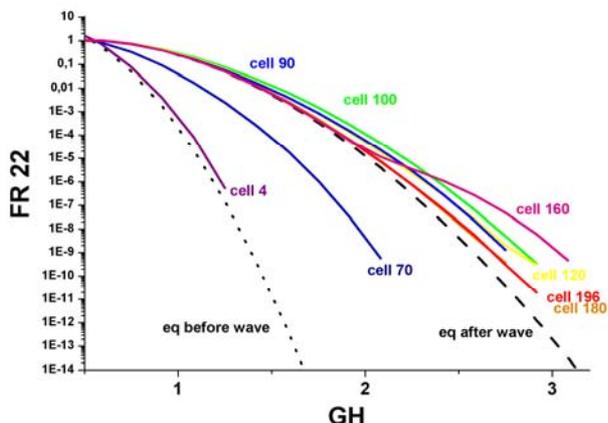


Рис. 4. Распределения столкновений в парах Fe(CO)<sub>5</sub> – Fe(CO)<sub>5</sub> по относительным скоростям

Расхождение при больших *g* между равновесными значениями FR22 за фронтом и полученными в результате моделирования обусловлено сравнительно медленной релаксацией значительного неравновесного возмущения и при увеличении области моделирования вниз по потоку уменьшается, стремясь к исчезновению.

Следует подчеркнуть, что полученные результаты описывают лишь возрастание частот высокоэнергетических соударений как таковых, но не позволяют сделать вывод о реальной эффективности передачи энергии во внутренние степени свободы молекул. Оценка реального экспериментально наблюдаемого вклада таких соударений в неравновесное возбуждение требует учета зависимости сечения неупругих процессов от энергии столкновения.

### 3.2. Учет сечений неупругих высокоэнергетических столкновений

Эффективное сечение неупругого соударения с передачей нескольких электрон-вольт энергии полностью определяется вероятностью неадиабатического перехода, т.к. вклад адиабатических переходов экспоненциально убывает с ростом энергии и оказывается пренебрежимо малым уже при *E* = 1 эВ [5].

Наиболее разработанной моделью неадиабатических переходов является приближение Ландау – Зинера, опирающееся на рассмотрение потенциальных поверхностей квазимолекулы, образующейся из сталкивающихся частиц, однако количественные расчеты вероятности перехода «ab initio» даже для простейших систем оказываются крайне сложными и не поддающимися реализации даже на мощнейших суперкомпьютерах. Основным источником информации об эффективных сечениях неупругих соударений оказывается экспериментальный материал, который также весьма ограничен из-за сложности исследования в лабораторных условиях столкновений со столь высокими энергиями.

Среди имеющихся работ по данной тематике можно особо выделить [6], посвященную исследованию

взаимодействия струи газов, выброшенной с орбитального космического корабля, с верхними слоями атмосферы. Уникальная постановка эксперимента позволила наблюдать продукты соударений H<sub>2</sub>O + O – OH + OH\* с энергиями до 10 эВ. В условиях, близких к настоящей работе, оценки эффективности неадиабатических соударений молекул йода с передачей энергии около 5.5. эВ были проведены в [3].

Обобщение имеющихся экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что проигрыш в сечении неупругих соударений с энергиями > 3 эВ по сравнению с сечением в модели твердых сфер составляет для большинства систем составляет не менее 10<sup>4</sup> ÷ 10<sup>5</sup> раз, т.е. в первом приближении совпадает по величине с обнаруженным превышением вклада высокоэнергетических столкновений над равновесным.

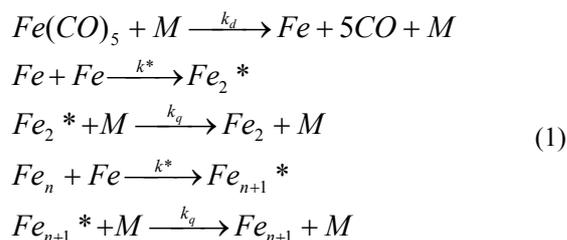
Таким образом, учет вероятностей неупругих столкновений в данном случае позволяет сделать вывод о том, что экспериментально наблюдаемые неравновесные эффекты не могут быть объяснены высокоэнергетическими столкновениями во фронте.

Поэтому далее был рассмотрен второй возможный механизм возникновения наблюдаемых эффектов.

## 4. КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Как было упомянуто выше, другим возможным объяснением наблюдаемых эффектов является неравновесный перегрев малых кластеров в процессе конденсации пересыщенного железного пара, образующегося при распаде Fe(CO)<sub>5</sub>.

Кинетические данные по распаду Fe(CO)<sub>5</sub> и последующей конденсации атомов железа представлены в недавней работе [7]. Согласно результатам этой работы, в условиях данного эксперимента (*T* > 800 К, *P* > 3 bar) диссоциация Fe(CO)<sub>5</sub> и образование малых кластеров железа протекает очень быстро, так что максимальная концентрация малых кластеров Fe<sub>2</sub> – Fe<sub>9</sub> достигается менее чем за одну микросекунду. Для предварительного анализа экспериментальных данных упрощенная кинетическая модель формирования возбужденных железных кластеров была записана в следующем виде:



где *k<sub>d</sub>*, *k<sup>\*</sup>* и *k<sub>q</sub>* – константы реакции диссоциации Fe(CO)<sub>5</sub>, образования возбужденных кластеров и их тушения соответственно. Ограничивая рассмотрение простейшим случаем и предполагая, что регистрируемое излучение обусловлено только кластерами Fe<sub>2</sub><sup>\*</sup>, мы можем оценить их концентрацию *R<sup>\*</sup>* = [Fe<sub>2</sub><sup>\*</sup>] из следующих уравнений:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[Fe]}{dt} &= k_d n_2 M - k^* [Fe]^2 \\
 \frac{dR^*}{dt} &= k^* [Fe]^2 - k_q R^* M,
 \end{aligned}$$

где  $n_2$  – начальная концентрация  $Fe(CO)_5$  за фронтом ударной волны. Квазистационарное приближение, отражающее пиковую концентрацию  $R^*$  ( $d[Fe]/dt = dR^*/dt = 0$ ), даёт  $R_{max}^* \approx z_i n_2$ , где

$z_i = (k_d/k_q)_i$  – коэффициент, учитывающий различную эффективность соударений с атомами аргона и гелия в реакциях диссоциации и тушения.

Таблица 1

Кинетическая схема роста и возбуждения кластеров железа

N	Реакция	Константа		Источник
		$K = A \times \exp(-T_A/T)$	$T_A, K$	
		$A$		
Распад $Fe(CO)_5$				
1	$Fe(CO)_5 + M \rightarrow Fe(CO) + 4CO + M$	$8.30 \cdot 10^{14}$	8700	[7]
2	$Fe(CO) + M \rightarrow Fe(CO) + CO + M$	$1.46 \cdot 10^{15}$	8700	[7]
Образование невозбужденных кластеров				
3	$Fe + Fe + M \rightarrow Fe_2 + M$	$1.00 \cdot 10^{19}$	0	[7]
...	...	...	...	...
11	$Fe + Fe_9 \rightarrow Fe_{10}$	$5.00 \cdot 10^{14}$	0	[7]
Образование возбужденных кластеров				
12	$Fe + Fe \rightarrow Fe_2^*$	$1.00 \cdot 10^{18}$	12760	данная работа
...	...	...	...	...
20	$Fe + Fe_9 \rightarrow Fe_{10}^*$	$1.00 \cdot 10^{18}$	12760	данная работа
Тушение возбужденных кластеров				
21	$Fe_2^* + He \rightarrow Fe_2 + He$	$1.7 \cdot 10^{12}$	0	данная работа
22	$Fe_2^* + Ar \rightarrow Fe_2 + Ar$	$1.7 \cdot 10^{13}$	0	данная работа
...	...	...	...	...
Распад кластеров				
39	$Fe_2 + M \rightarrow Fe + Fe + M$	$4.3 \cdot 10^{19}$	17800	[7]
40	$Fe_3 + M \rightarrow Fe_2 + Fe + M$	$1.0 \cdot 10^{19}$	19200	[7]
...	...	...	...	...
Коагуляция кластеров				
47	$Fe_2 + Fe_2 \rightarrow Fe_3 + Fe$	$5.0 \cdot 10^{14}$	0	[7]
48	$Fe_2 + Fe_2 \rightarrow Fe_4$	$5.0 \cdot 10^{14}$	0	[7]
...	...	...	...	...
91	$Fe_9 + Fe_{10} \rightarrow 1.9 Fe_{10}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	0	[7]

В литературе не содержится данных о разнице констант диссоциации  $Fe(CO)_5$  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 аккомодации тепловой энергии в соударениях с железными наночастицами, полученные путем ЛП-измерений [8]. Согласно этим данным вероятность тушения кластера при столкновении с атомом гелия составляет около 0.01, а с атомом аргона – 0.1, т.е.  $k_d(He) \approx 0.1 k_d(Ar)$ .

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

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

можно определить соответствие предложенного механизма экспериментальным результатам, что и сделано на рис. 5. На основании результатов ЛП-измерений [8] принято значение отношения  $z_{He}/z_{Ar} = 10$ . Можно видеть, что все эксперименталь-

ные данные достаточно хорошо ложатся на единую прямую. Извлеченная из ее наклона эффективная энергия активации процесса составляет около 1.1 эВ, что неплохо согласуется с данными об энергии активации константы скорости диссоциации ПКЖ  $k_d$  [7, 9].

Таким образом, представленные на рис. 5 результаты показывают, что механизм (1) 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. За основу кинетической схемы была взята предложенная в [7] модель распада  $Fe(CO)_5$  и конденсации малых углеродных кластеров. Она была дополнена реакциями образования возбужденных кластеров Fe и их тушения (см. табл. 1). Пороги реакций образования возбужденных кластеров  $D^*$  (реакции 12 – 20) были выбраны равными 12760 К, так чтобы энергия возбуждения излучающих кластеров  $E^*$  равнялась сумме  $D^*$  и экзотермики реакции присоединения атома железа  $\Delta Q_{Fe}$ .

Поскольку коротковолновая граница спектра излучения лежала в области 400 нм (см. рис.2), энергии возбуждения кластеров  $E^*$  должны быть приняты не ниже 3 эВ. Для оценки  $\Delta Q_{Fe}$  была принята энергия диссоциации  $D_{Fe}$  димера  $Fe_2$ , найденная численными методами в [10]. Так как температура во всех экспе-

риментах существенно превосходила точку Кюри железа (770 С), было принято значение  $D_{Fe} = 1.87 \text{ эВ}$ , 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 [7].

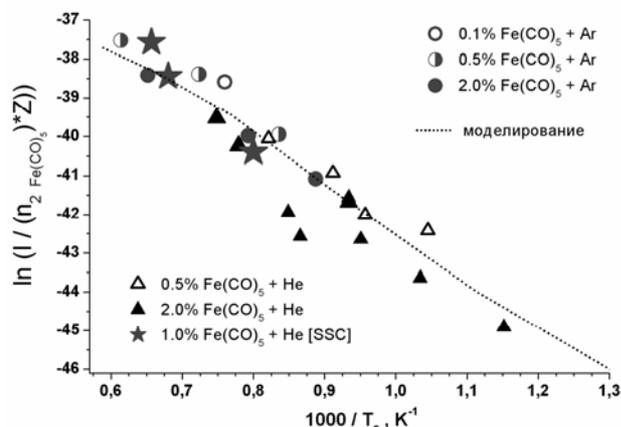


Рис. 5. Зависимость максимальной интенсивности излучения при различных концентрациях  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в аргоне и гелии от температуры.

Константы скоростей реакций тушения возбужденных кластеров (реакции 21–38) оценивались исходя из частоты соударений молекул в условиях эксперимента, эффективность соударения с Ar принималась в соответствии с данными [8] 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 табл. 1.

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  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Fe}_5$ ,  $\text{Fe}_{10}$  и  $(\text{Fe}_2^* + \dots + \text{Fe}_9^*)$ .

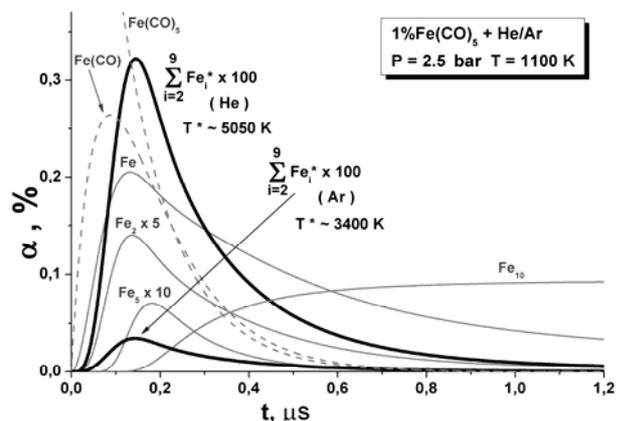


Рис. 6. Результаты численного моделирования кинетики распада  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и образования железных кластеров

Видно, что характерные времена образования малых кластеров в условиях эксперимента составляют существенно 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, т.к. она определяется преимущественно скоростью образования атомов Fe при распаде  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и их потреблением в основном канале реакции рекомбинации. Зарегистрированные экспериментально пики излучения обладали значительно большей продолжительностью, которая, по-видимому, полностью определялась временным разрешением измерений ( $2 \div 3 \text{ мкс}$ ).

Полученная путем моделирования зависимость интенсивности неравновесного излучения от температуры потока за ударной волной представлена на рис. 4 совместно с экспериментальными точками. Видно, что предложенная кинетическая схема успешно воспроизводит экспериментально полученную зависимость.

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено интегральное моделирование экспериментально наблюдаемых неравновесных эффектов во фронте ударных волн. При этом функции распределения энергий парных соударений рассчитывалась методом прямого статистического моделирования Монте-Карло, а кинетика возбуждения и тушения излучающих состояний – с помощью стандартных методов химической кинетики.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют заключить, что возникновение пиков неравновесного излучения и ионизации во фронте ударных волн в различных инертных газах, содержащих малые примеси пентакарбонила железа, 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 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.

Следует отметить также, что предложенный механизм успешно объясняет возрастание интенсивности излучения в легких несущих газах. В ряде предшествующих работ, посвященных изучению поступательной неравновесности 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.

**СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ**

$T_1$  – температура перед фронтом ударной волны, К  
 $T_2$  – равновесная температура за ударной волной, К  
 $M$  – число Маха ударной волны  
 $GL$  – относительная скорость молекул в соударениях He-Fe(CO)<sub>5</sub>, нормированная на скорость звука перед волной  
 $GH$  – относительная скорость молекул в соударениях Fe(CO)<sub>5</sub>-Fe(CO)<sub>5</sub>, нормированная на скорость звука перед волной  
 $FR12$  – распределение относительных скоростей столкновений в парах He-Fe(CO)<sub>5</sub>  
 $FR22$  – распределение относительных скоростей столкновений в парах Fe(CO)<sub>5</sub>-Fe(CO)<sub>5</sub>  
 $k_d$  – константа скорости распада Fe(CO)<sub>5</sub>, см<sup>3</sup>\*моль/с  
 $k^*$  – константа скорости образования возбужденных кластеров, см<sup>3</sup>\*моль/с  
 $k_q$  – константа скорости тушения возбужденных кластеров, см<sup>3</sup>\*моль/с  
 $z$  – отношение констант распада Fe(CO)<sub>5</sub> и тушения возбужденных кластеров  
 $R^*$  – пиковая концентрация возбужденных кластеров, см<sup>-3</sup>  
 $E^*$  – энергия возбуждения излучающих кластеров, эВ  
 $D^*$  – порог реакции образования возбужденных кластеров, эВ  
 $D_{Fe}$  – энергия диссоциации димера Fe<sub>2</sub>, эВ  
 $\Delta Q_{Fe}$  – экзотермика присоединения атома железа, эВ

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Зельдович Я.Б., Генич А.П., Манелис Г.Б. // Доклады Академии Наук СССР, 1979, т. 248, №2, с. 349-351.
2. Вагнер Х.Г., Делле Й., Емельянов А.В., Еремин А.В., Заслонко И.С., Шумова В.В. // ДАН. Химия, 2001, Т. 379, № 1, С. 63–68.
3. Великодный В.Ю., Емельянов А.В., Еремин А.В. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 10. С. 23–33.
4. Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.Б., Сериков В.В., Яницкий В.Е. // Ж. вычисл. матем. и матем. физ., 1986, 26, №12, С. 1839–1854.
5. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. -М.: Химия, 1970.
6. Г.Ф. Карабаджак и др. (ЦНИИМаш) Докторская дисс. Май 2007 г.
7. Giesen A., Kovalik A., Roth P. // Phase Transitions, 2004, Vol. 77, №. 1–2, pp. 115–129.
8. Eremin A., Gurentsov E., Schulz C. // NEPCAP-3, Sochi, June 2007.
9. Смирнов В.Н. // Кинетика и Катализ, 1993, т. 34, №4, с. 591-598.
10. Chen J.L., Wang C.S., K.A. Jackson, M.R. Pederson // Phys. Review B., 1991, V.44, №12, pp. 6558–6561.