

# Эффект ионизации во фронте слабой ударной волны, распространяющейся в инертном газе, разбавленном малой концентрацией $\text{Mo}(\text{CO})_6$

В. С. Зиборов<sup>1)</sup>, В. П. Ефремов, В. Е. Фортон

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 февраля 2007 г.

После переработки 21 июня 2007 г.

Методом многоканальной эмиссионной спектроскопии и электростатическим зондом с пространственным разрешением 0.2 мм, установленным в ядре потока, исследовано распространение ударных волн (УВ) в He и Ar, 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÷3.4, 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 ультрафиолетовой (УФ) областях 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.

PACS: 67.57.Lm, 76.60.-k

**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 легком 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 на-

дежно 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 и Ar, содержащем малую концентрацию тяжелых молекул  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Добавление гексакарбонила молибдена как тяжелой компоненты в легкий инертный газ 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. Экспериментальная часть.** 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

<sup>1)</sup>e-mail: vzionov@rambler.ru

$1 \cdot 10^{-6}$  ммрт.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  $M=(2.5 \div 3.4)$ , 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.

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

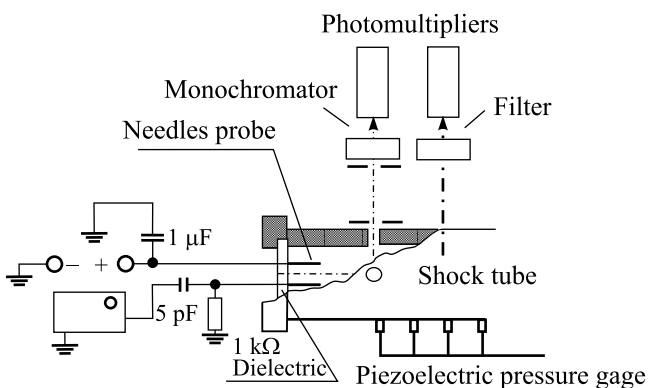


Рис.1. Схема измерительной секции УТ, оснащенной двухканальной эмиссионной диагностикой, электростатическим зондом и пьезоэлектрическими датчиками давления

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 задава-

лось, 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. На рис.2 показаны амплитуды

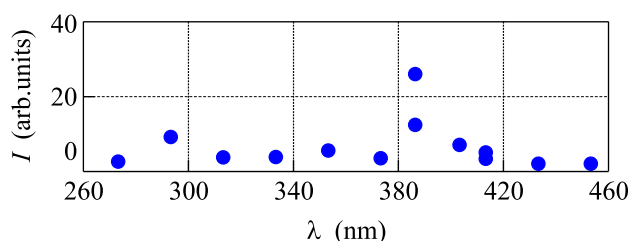


Рис.2. Амплитуды пиков сигналов излучения ( $\Delta\lambda=2$  нм, монохроматор АСТОН-150), полученные в Ar с примесью 0.01%  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  при  $T_2 = (900-1100)$  К,  $P_2 = (0.3-0.6)$  атм

туды пиков излучения, полученные с помощью монохроматора в смеси аргона и  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Временное разрешение электронной схемы составило  $\sim 10$  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 иголок 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 шлирен-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 шлирен-сигнала. Ошибка в измерениях скорости УВ и динамическая характеристика датчика давления определили максимальную возможную ошибку в установлении момента прихода максимального градиента плотности в сечении электростатического зонда. Она составила менее 0.3 мкс ( $\Delta\tau=\pm 0.15$  мкс). 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 смесях гексакарбонила молибдена в гелии и аргоне, показаны на рис.3. Момент времени "0" соответствует моменту прихода

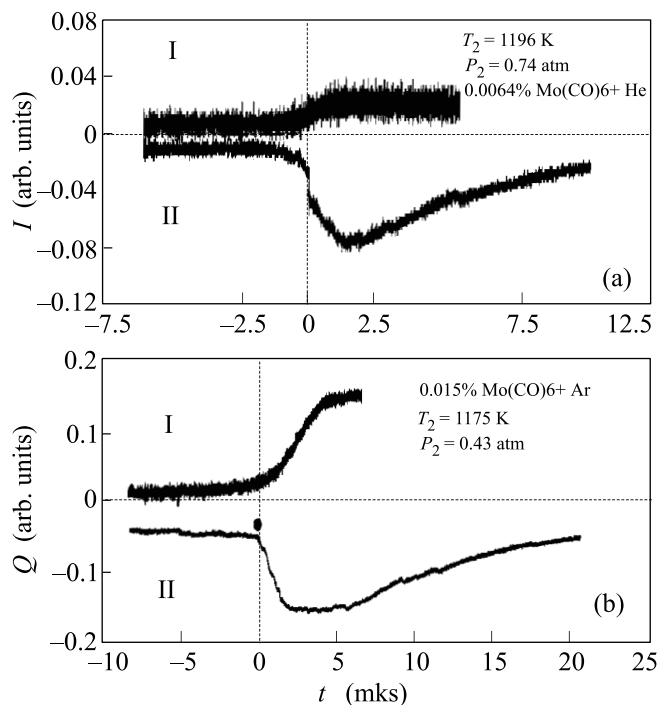


Рис.3. Типичные осциллограммы сигналов на зонде (I) и на фотоэлектронном умножителе (II – излучение на 313 нм) во фронте УВ: (a) – в гелии, (b) – в аргоне

да градиента плотности (ГП) в сечение измерения. Данный результат находится в согласии с лазерными шлирен-измерениями в работе [1]. Хорошо видно, что и в гелии (рис.3а), и в аргоне (рис.3б) 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. Амплитуда сигнала излучения в гелии (рис.3а) при давлении за фронтом УВ 0.74 атм достигает максимума за примерно 1.5 мкс от момента прихода ГП и спадает до нуля за время порядка 10 мкс. В аргоне (рис.3б) при давлении 0.43 атм излучение нарастает до максимума за 2 мкс и спадает за примерно 18 мкс. В гелии излучение и ток проводимости достигают максимумов почти одновременно, в аргоне максимум тока проводимости несколько отстает от излучения.

Специальная серия экспериментов была проведена в смеси  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  с аргоном, чтобы оценить область спектра, в которой наблюдаются пики излучения во фронте УВ. На рис.2 точками показано отношение интенсивности излучения в максимуме пика, который получен в канале, оснащённом монохроматором, к интенсивности излучения в канале, оснащённом фильтром на 313.3 нм. Хорошо видно, что слабое излучение зарегистрировано практически во всех исследованных точках диапазона.

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 нарастания ее величины зависят от давления за фронтом УВ. На рис.4 показаны осциллограммы сигналов на зонде и

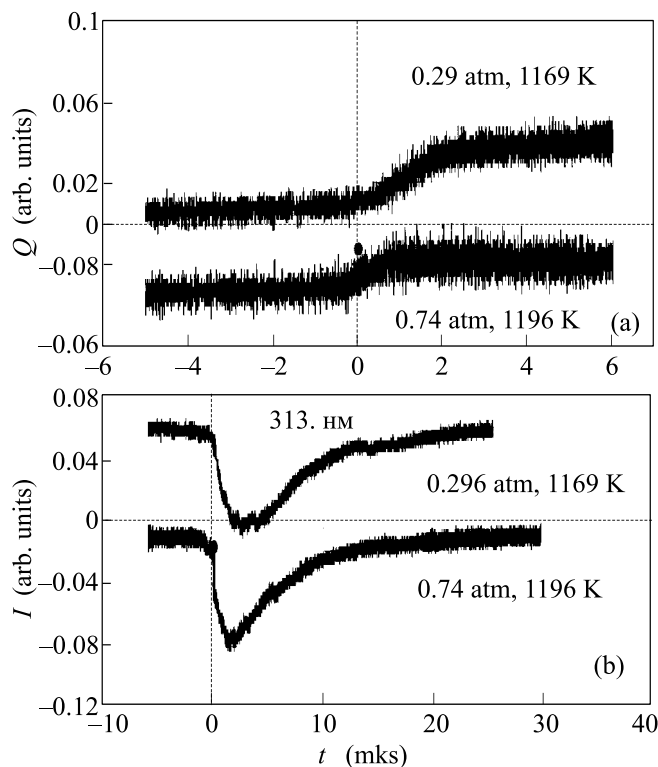


Рис.4. Осциллограммы сигналов на зонде (a) и на ФЭУ в полосе фильтра 313.3 нм (b), полученные при близких температурах и концентрациях  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , но разных давлениях

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.4а). Рост давления увеличил заметно темп

роста сигнала излучения (рис.4б). Ток проводимости на зонде проявил сильную зависимость от концентрации “тяжелых” молекул. Зависимость максимального тока от давления для всех исследованных режимов обобщается, когда величина тока нормирована на квадрат концентрации  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (рис.5) – ток уменьшается с ростом давления, при этом экспери-

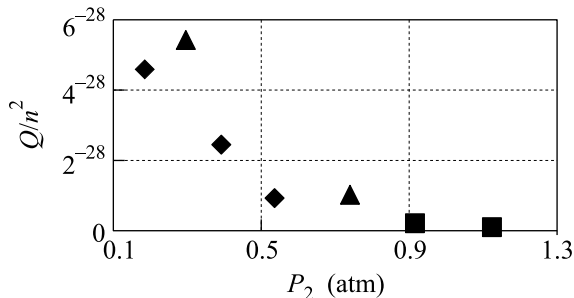


Рис.5. Зависимость максимального тока на зонде  $Q$ , отнесенного к квадрату концентрации  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  –  $n$ , от давления  $P_2$  в равновесной зоне за фронтом УВ для близких равновесных температур  $T_2$

ментальные точки группируются по близким температурам.

Полученные на зонде данные были представлены также в квазибольцмановской зависимости логарифма максимального тока, нормированного на квадрат концентрации  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , от “обратной” энергии парного соударения молекулы гексакарбонила Мо и атома Не, имеющего среднюю массовую скорость в УВ. На рис.6 видно, что экспериментальные данные

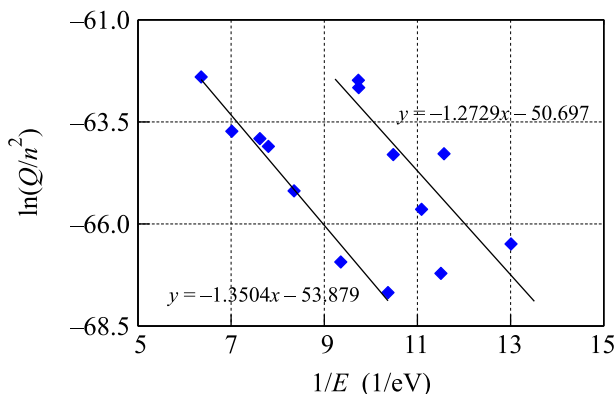


Рис.6. Зависимость максимального тока на зонде от энергии парного соударения молекулы  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  с атомом гелия ( $E = \frac{\mu d^2}{2}$ ,  $\mu$  – приведенная масса), имеющим среднюю массовую скорость потока газа в УВ ( $d$ ). Больцмановский коэффициент экспоненты ( $1.3 \pm 0.15$ ) эВ

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 надежных 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 (рис.2) показали, что слабые пики излучения во фронте УВ наблюдались в диапазоне от 280 до 460 нм при числах Маха от 2.3 до 3.4 в смесях  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  как с Ar, так и с He. 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, как это видно на рис.3 и рис.4. Данное обстоятельство дает основание полагать, что процесс излучения и процесс ионизации связаны.

Квадратичное увеличение максимума тока через зонд с ростом концентрации “тяжелой” компоненты в исследованном диапазоне параметров позволяет предположить, что концентрация тяжелых молекул (или продуктов их распада) за фронтом УВ влияет на вероятность ионизации частиц, налетающей на фронт со стороны холодного газа. Такое предположение делает более обоснованным еще 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 также 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.6).

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 давление.

Уменьшение максимального тока на зонде и уменьшение времени нарастания интенсивности излучения с ростом давления также укладываются в общую картину процесса, поскольку с увеличением частоты соударений уменьшаются длины свободного пробега заряженных частиц и увеличивается вероятность процессов тушения.

**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 и измерена зона проводимости во фронте УВ, распространяющейся в инертном газе (He и Ar), содержащем порядка 0.01% гексакарбонила молибдена при равновесной температуре за ударной волной даже ниже 1000 К 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. Показа-

но, 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  $1.35 \pm 0.15 \text{ эВ}$ .

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

Авторы приносят глубокую благодарность Мочаловскому Е.И. за разработку уникального высокочувствительного зонда и Емельянову Ар.В. за помощь в подготовке статьи.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-09.

1. A. V. Eremin, A. V. Shmakov, V. Yu. Velikodny, and V. S. Ziborov, in: *Proc. of Int. Symp. Rarefied Gas Dynamics, Vary, Italy*, 2004, p. 22.
2. О. Г. Диваков, А. В. Еремин, В. П. Ефремов и др., *Тезисы XXI Международной конференции “Уравнения состояния вещества”*, Эльбрус, 2006, с. 85.
3. J. Kiefer, in *Shock waves in chemistry*, Ed. A. Lifshits, NY, 1981, p. 219.
4. Г. Г. Черный, С. А. Лосев, *Физико-химические процессы в газовой динамике*, т. 1, Справочник, МГУ, 1995, с. 312.