

УДК 535.37:546.26

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ РЕЛАКСИРУЮЩЕЙ ПЛАЗМЫ ДИАФРАГМЕННОГО РАЗРЯДА В ВАКУУМЕ

© 2022 г. Е. В. Калашников\*

Акционерное общество “Научно-исследовательский институт оптико-электронного приборостроения” (АО “НИИ ОЭП”), г. Сосновый Бор, Россия

\*E-mail: evk1955@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.10.2020 г.

После доработки 21.02.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Исследовано неравновесное свечение молекулы  $C_2$  в струе продуктов высокотемпературной эрозии диафрагменного разряда в вакууме ( $P_{\text{нач}} = 10$  Па) на ранней стадии послесвечения (0.8–1.2 мс) по эмиссионным спектрам системы полос Свана  $C_2$  ( $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) сравнением интенсивностей излучения в полосах, образующих секвенции с  $\Delta v = +1$  и 0. Получены экспериментальные результаты на стадии окончания конденсации продуктов разряда, и рассмотрены процессы получения разнообразных высокодисперсных структур с оценкой их параметров.

DOI: 10.31857/S0040364422010069

### ВВЕДЕНИЕ

По мере остывания струи релаксирующей плазмы диафрагменного разряда в вакууме с большим содержанием углерода [1, 2] излучателями в видимой области спектра являются ионы и атомы (СI, CaII, MgI), радикалы (CN, CO), а также молекулы ( $C_2$ ,  $C_3$ ) и т.д. В то же время описание оптических свойств и кинетики процессов и плазмохимических реакций с участием молекул в возбужденных состояниях типа  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  представляет большой интерес для изучения свойств зарождающихся углеродных частиц, условий и механизма образования сажи, кластерных образований и возможных фрактальных агрегатов при эволюции эрозионной плазмы диафрагменного разряда.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию процессов в распадающейся плазме струи диафрагменного разряда в опорном режиме электропитания с использованием углеродсодержащего плазмообразующего материала [3]:

- кинетики процессов и плазмохимических реакций с участием молекулы  $C_2$  в электронном состоянии  $d^3\Pi_g$  в остывающих продуктах высокотемпературной эрозии сложного плазмообразующего материала известного стехиометрического состава  $(C_{70}O_{12}H_{12}N_{10}Cl_3)_n$  при начальном давлении остаточной атмосферы в разрядной камере  $P_{\text{нач}} = 10$  Па;

- процессов конденсации в плазме послесвечения с образованием кластеров и оценкой их параметров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**Параметры и состав среды на ранней стадии послесвечения струйного диафрагменного разряда (СДР).** Для определения параметров и состава гетерофазной среды на основе релаксирующей плазмы струйного диафрагменного разряда в вакууме фотографировались интегральные спектры и временные развертки спектров излучения струи разряда на дифракционном спектрографе ДФС-452 в области длин волн  $\Delta\lambda = 220\text{--}580$  нм с обратной линейной дисперсией 1.6 нм/мм. Данные, полученные после первичной обработки спектров, использовались для определения температуры  $T_e$  энергетического распределения электронов на ранней стадии послесвечения струи (0.5–1.5 мс после начала разряда) по отношению интенсивностей спектральных линий ионов CaII ( $\lambda = 396.8$  нм и  $\lambda = 317.9$  нм), а также вращательной температуры  $T_{\text{вр}}$  радикала CN по крутизне спада интенсивности в отклонении полосы CN 388.3 нм на промежуток времени  $t = 0.5\text{--}1.2$  мс (см. таблицу). Также проводилась фотоэлектрическая регистрация излучения на оси катодной части разрядного промежутка с помощью двойного монохроматора и фотомножителя с записью на запоминающем осциллографе в полосах фиолетовой системы циана CN при спектральной ширине щели  $\Delta\lambda = 0.2$  нм. Для определения колебательной температуры  $T_{\text{кол}}$  использовалось свечение полос фиолетовой системы циана CN (0–0) при  $t = 0.8\text{--}1.2$  мс. Измеренные значения  $T_{\text{кол}}$  по отношению интегральных и

Температуры, определенные по соотношению интенсивностей линий иона CaII и полос фиолетовой системы молекулы циана CN при  $t = 0.8-1.2$  мс (диафрагма из органопластика)

$t$ , мс	0.8	1.0	1.2
$T_e$ , К	$5600 \pm 800$	$4800 \pm 700$	$4000 \pm 850$
$T_{\text{кол}}$ , К	$6000 \pm 450$	$4600 \pm 450$	$3800 \pm 350$
$T_{\text{вр}}$ , К	$5200 \pm 750$	$4300 \pm 750$	$3700 \pm 750$
$T_{\text{Г}}$ , К	5600	4570	3820

максимальных интенсивностей спектральных полос 388.3 нм (0–0) и 387.2 нм (1–1) с использованием графиков из обзора [4] представлены также в таблице.

Сравнение результатов измерений температуры электронов  $T_e$ , колебательной  $T_{\text{кол}}$  и вращательной  $T_{\text{вр}}$  температур показало близость их значений в пределах погрешности измерений для этих экспериментов. Совпадение значений вращательной и колебательной температур, определенных по спектрам молекулы циана, согласуется с результатом, полученным в [5]. В работе [5] установлено, что в продольном разряде в сверхзвуковом потоке воздуха при инъекции пропана, этилена и кислорода в зону разряда вращательная температура, определенная по полосам испускания фиолетовой системы молекулы циана  $(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$ , оказывается близкой к колебательной температуре, определяющей распределение заселенностей по нижним колебательным уровням электронного состояния  $B^2\Sigma^+$ . Температуры лежат в диапазоне 7000–9000 К и заметно выше, чем характерное значение поступательной температуры (2000–4000 К), определенное по полосам системы Свана  $(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$  молекулы углерода, в исследуемых условиях [5]. Кроме того, результаты определения вращательной ( $T_{\text{вр}} = 1700-2200$  К) и колебательной ( $T_{\text{кол}} = 4600-7300$  К) температур по полосам системы Свана молекулы  $C_2$  в СВЧ-разряде в жидких углеводородах [5–9] свидетельствуют о том, что поступательная температура в струе релаксирующей плазмы меньше, чем  $T_e$ ,  $T_{\text{кол}}$  и  $T_{\text{вр}}$  (таблица).

Таким образом, значения  $T_e$ ,  $T_{\text{кол}}$  и  $T_{\text{вр}}$ , приведенные в таблице, можно рассматривать как верхний предел поступательной температуры в струе релаксирующей плазмы для промежутка времени  $t = 0.5-1.2$  мс.

Это дает возможность по газовой температуре  $T_{\text{Г}}(t)$  и по измеренному давлению  $P(t)$  в струе с помощью пьезодатчика [10] рассчитать концентрации компонент на оси струи распадающейся плазмы в приближении термодинамического равновесия в многокомпонентной газовой фазе по известному начальному составу плазмообразующей диа-

фрагмы [11], в том числе значения концентраций углеродсодержащих соединений  $C_2$ , CN,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ . На рис. 1 представлены расчетные значения концентрации некоторых компонент  $[n_i]$  газовой фазы в струе продуктов эрозии для диафрагменного разряда в вакууме по измеренным значениям давления  $P(t)$  и температуры  $T_{\text{Г}}(t)$  для материала

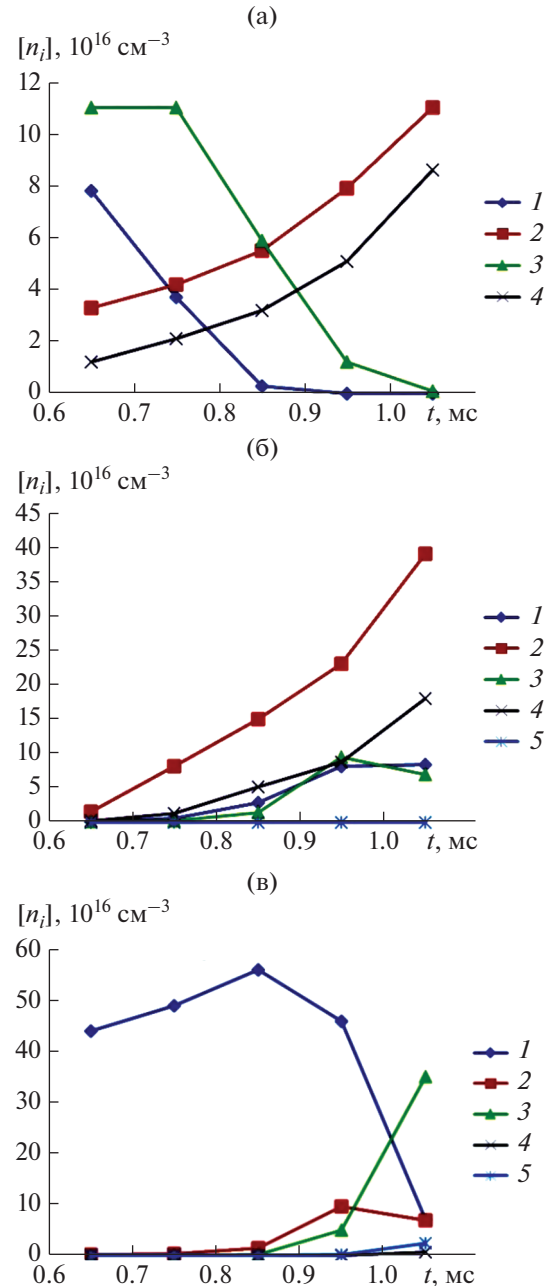
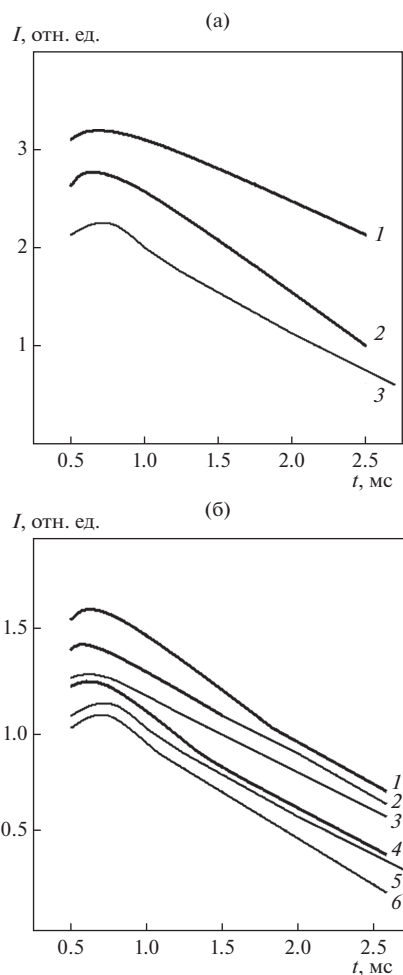


Рис. 1. Расчетные значения концентрации некоторых компонент  $[n_i]$  газовой фазы в струе продуктов эрозии для диафрагменного разряда в вакууме: (а) – концентрация атомов (1 – O, 2 – H, 3 – N, 4 – Cl); (б) – концентрация молекул (1 – CN, 2 – CO, 3 –  $N_2$ , 4 – NO, 5 –  $CO_2$ ); (в) – концентрация атомов и молекул углерода (1 – C, 2 –  $C_2$ , 3 –  $C_3$ , 4 –  $C_4$ , 5 –  $C_5$ ).



**Рис. 2.** Временная зависимость интенсивности излучения осевой зоны катодной струи в полосах системы Свана молекулы  $C_2$  при диафрагменном разряде в вакууме ( $P_{нач} = 10$  Па): (а) 1 – для (0–0), 2 – (1–1), 3 – (2–2); (б) 1 – (1–0), 2 – (2–1), 3 – (3–2), 4 – (4–3), 5 – (5–4), 6 – (6–5).

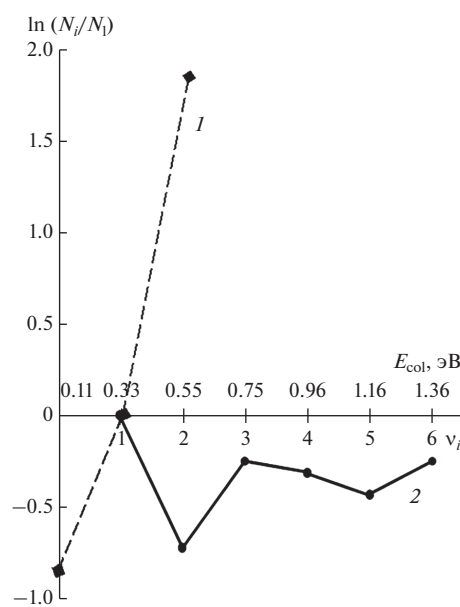
плазмообразующей диафрагмы – органопластика ( $C_{70}O_{12}H_{12}N_{10}Cl_3$ ).

Для экспериментального исследования заселенности уровней молекулы  $C_2$  ( $d^3\Pi_g$ ) регистрировалось излучение на оси катодной части разрядного промежутка с помощью монохроматора и фотумножителя с записью на запоминающем осциллографе в полосах молекулы  $C_2$  системы Свана  $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$  при спектральной ширине щели  $\Delta\lambda = 0.2$  нм и фотографировались интегральные спектры и временные развертки спектров излучения струи разряда на дифракционном спектрографе ДФС-452 в области длин волн  $\Delta\lambda = 220\text{--}580$  нм с обратной линейной дисперсией 1.6 нм/мм. На рис. 2 представлены результаты измерения интенсивности в относительных единицах для послеточкового отрезка времени от 0.7 до 1.5 мс, где стадия

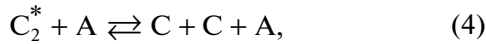
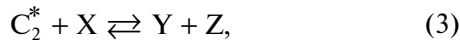
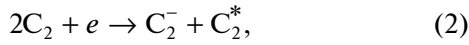
протекания тока разряда составляла временной промежуток  $t = 0\text{--}0.5$  мс с максимумом тока  $I_{max} = 50$  кА при  $t_{max} = 90$  мкс.

Из системы полос молекулы  $C_2$  для определения заселения состояния  $d^3\Pi_g$  использовались полосы, образующие секвенции с  $\Delta v = 0$  и  $+1$ : кант полосы (0–0) с  $\lambda = 516.5$  нм, (1–1) с  $\lambda = 512.9$  нм, (2–2) с  $\lambda = 509.7$  нм, а также (1–0)  $\lambda = 473.7$  нм, (2–1)  $\lambda = 471.5$  нм, (3–2)  $\lambda = 469.7$  нм, (4–3)  $\lambda = 468.4$  нм [12]. Относительная заселенность колебательных уровней определялась, как и в [13]. В ходе обработки результатов регистрации спектров излучения системы Свана обнаружено наличие неравновесного заселения колебательных уровней электронной состояния  $d^3\Pi_g$  для секвенции  $\Delta v = 0$  для всех уровней ( $v' = 0, 1, 2$ ) и, начиная с третьего, для секвенции  $\Delta v = +1$  ( $v' = 3, 4, 5, 6$ ). Для уровней  $v' = 1, 2$  колебательная температура, определяемая по наклону отрезка прямой на графике  $\ln(N_v/N_1) = \text{const} - E_v/(kT)$  при  $t = 0.8$  мс, составила  $T_{кол} = 3800 \pm 350$  К (рис. 3). Это значительно ниже равновесной газовой температуры  $T_r = 5600$  К, полученной на основе спектральных оценок по свечению молекулы CN (см. таблицу).

Для дальнейшего анализа можно предположить, что в послесвечении кинетика процессов и плазмохимических реакций с участием молекулы углерода  $C_2^*$  в электронно-возбужденном состоянии  $d^3\Pi_g$  описывается следующей схемой:



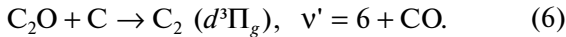
**Рис. 3.** Относительная заселенность колебательных уровней состояния  $d^3\Pi_g$  молекулы  $C_2$  в послесвечении для момента времени  $t = 0.8$  мс после начала разряда: 1 –  $\Delta v = 0$ , 2 –  $\Delta v = +1$ .



где A, X, Y, Z – молекулы и атомы.

В послесвечении концентрация и температура электронов уменьшаются (см. таблицу). Поэтому реакция (2), предложенная в [14], и столкновения первого и второго рода электронов с возбужденными молекулами  $C_2^*$  ( $d^3\Pi_g$ ) не играют заметной роли в формировании распределения по колебательным уровням молекулы углерода в возбужденном состоянии  $d^3\Pi_g$  в послесвечении. Реакция (2) и столкновения первого рода электронов с молекулами  $C_2$  определяют механизм заселения колебательных уровней только на стадии протекания тока (для  $t < 0.5$  мс).

Из обменных реакций (3), обуславливающих заселение колебательных уровней  $v' \geq 6$  состояния  $d^3\Pi_g$  молекулы углерода, наиболее вероятной является реакция [15, 16]



Оксид дикарбона  $C_2O$  является неустойчивой молекулой. Ее концентрация слишком мала в исследуемом диапазоне температуры и давления газа (таблица). Образование молекулы  $C_2^*$  ( $d^3\Pi_g$ ) в послесвечении в результате реакции (6) является маловероятным.

Таким образом, отклонение функции распределения по колебательным уровням  $v'$  молекулы углерода в состоянии  $d^3\Pi_g$  от больцмановского распределения может быть обусловлено дезактивацией (1), реакциями диссоциации молекулы  $C_2^*$  ( $d^3\Pi_g$ ) и рекомбинации атомов углерода C (4) и процессом (5) радиационного распада. Для выяснения роли этих процессов и реакций в механизме формирования распределения по колебательным уровням молекулы углерода в возбужденном состоянии  $d^3\Pi_g$  выполнена оценка их констант скоростей.

Реакции диссоциации и рекомбинации (4) могут играть ведущую роль в балансе концентрации  $C_2^*$ . В этих реакциях третьей частицей (A) могут быть атомы C, O, N, H и молекулы CO и  $N_2$ , которые образуются в большом количестве в струе релаксирующей плазмы (рис. 1). Константа скорости рекомбинации атомов C с образованием молекулы углерода в основном электронном состоянии составляет  $1.8 \times 10^{-21} T^{-1.6} \text{ см}^6 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$  [17]. Кон-

станта скорости диссоциации молекулы  $C_2^*$  равна  $1.2 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  при температуре 6000 К.

При одних и тех же условиях константа  $k_1$  скорости столкновительной дезактивации  $C_2^*(d^3\Pi_g)$  в процессе (1) приближенно равна соответствующей константе скорости для молекулы циана в возбужденном состоянии  $B^2\Sigma^+$ . Ее величина лежит в диапазоне  $10^{-11} - 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  в молекулярных  $N_2$  и CO газах.

Расчеты и сопоставление скоростей процесса (1) и реакций (4) с учетом выше найденных значений их констант скоростей показывает, что формирование функции распределения по колебательным уровням  $v'$  молекулы углерода в состоянии  $d^3\Pi_g$  на ранней стадии релаксации плазменной струи обусловлено процессами столкновительной дезактивации (1) и радиационного распада (5).

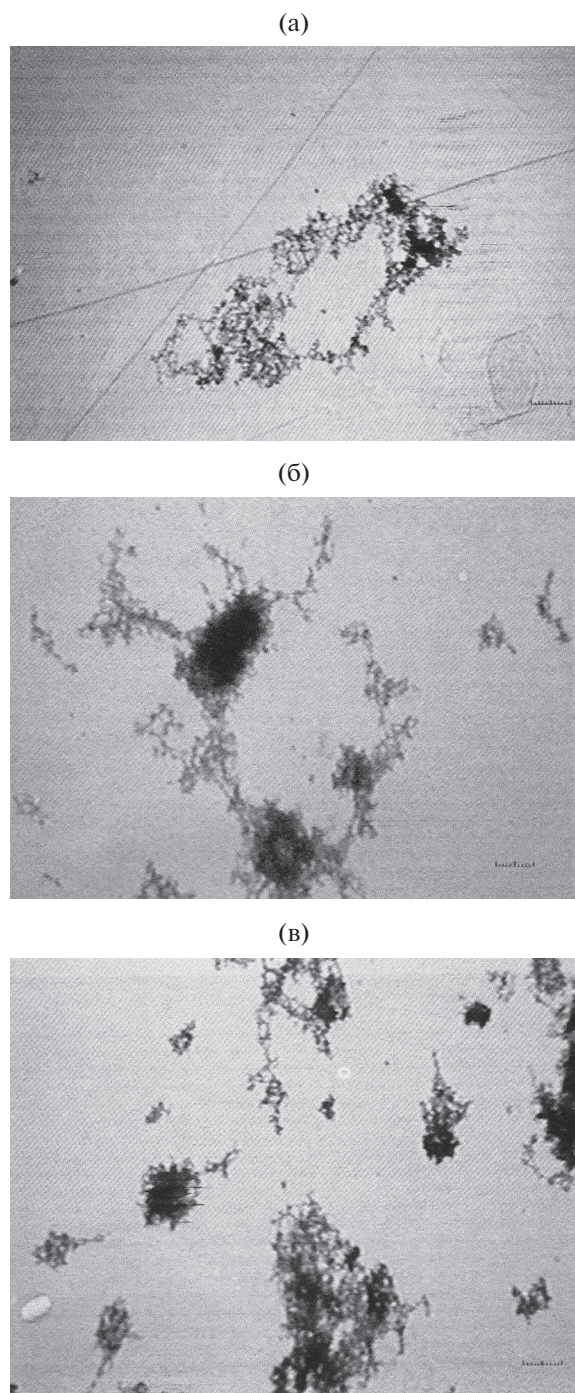
Степень важности процессов столкновительной дезактивации (1) и радиационного распада (5) в балансе концентрации молекулы  $C_2^*$  определяется посредством сравнения величин  $1/\tau$  и  $k_1[n_A]$ . Здесь  $\tau$  – время жизни возбужденной молекулы углерода  $C_2^*(d^3\Pi_g)$ , равное 170 нс [18], а  $[n_A]$  – концентрация бесструктурной частицы A (рис. 1) для реакции (1). Константа скорости тушения люминесценции возбужденной молекулы  $C_2^*(d^3\Pi_g)$  составляет  $2 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Оценка  $k_1[n_A]$ , выполненная с учетом рассчитанных концентраций атомов Mg, Ca, Ag, Ne, молекул  $N_2$ , CO и атомов C, O, N, Cl в струе релаксирующей плазмы показывает, что столкновительная дезактивация (1) дает вклад, соизмеримый с вкладом радиационного распада (4), в баланс концентрации  $C_2^*(d^3\Pi_g)$ .

Таким образом, на ранней стадии остывания струи плазмы ( $t = 0.8 - 1.2$  мс) в релаксации распределения по колебательным уровням  $v'$  молекулы углерода в состоянии  $d^3\Pi_g$  доминирует процесс (1) с участием атомов C, N, H и молекул  $N_2$  и CO. Он обуславливает отклонение распределения по колебательным уровням  $v'$  молекулы углерода в состоянии  $d^3\Pi_g$  от больцмановского (рис. 3).

**Экспериментальные результаты и оценка параметров продуктов релаксации эрозионной плазмы на стадии их конденсации.** Экспериментальные результаты на стадии окончания процесса конденсации продуктов разряда и получения фрактальных агрегатов и разнообразных структур для выбранного исходного плазмообразующего материала (органопластика), согласно способа и устройства по [3], показаны на рис. 4 и 5.

Для визуализации структуры агрегатов, получаемых в результате релаксации эрозионной плазмы диафрагменного разряда, использовался метод электронной микроскопии в НИИ физики СПбГУ





**Рис. 4.** Микрофотографии кластеров (увеличение –  $\times 40000$ ), образованных при коагуляции продуктов эрозии разряда с электропитанием от конденсаторной батареи с параметрами контура  $U_0 = 5$  кВ,  $C_0 = 2.8$  мФ,  $L_k = 5.6$  мкГ,  $R_k = 1.9$  мОм.

[19]. Для этого проводился отбор проб продуктов разряда на подложки – формваровые пленки, прозрачные для электронного пучка. Пленка наносилась на металлическую сетку с размером ячейки 30 мкм, которая обеспечивала механическую

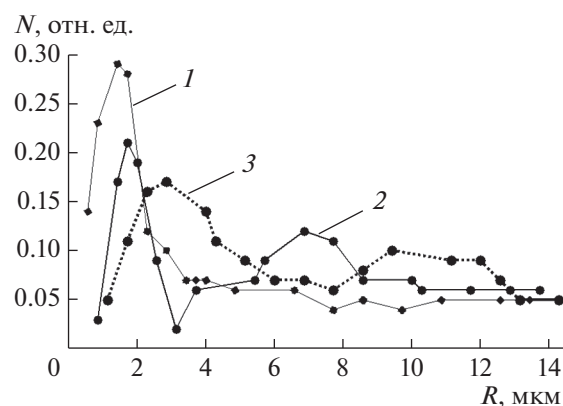
прочность подложки и возможность перемещения образцов от места отбора к месту анализа.

Осаждение частиц на подложку проводилось в вакуумных условиях, в которых происходил эрозионный разряд, за счет гравитационной седиментации. Подложка помещалась непосредственно в разрядной камере объемом 50 л.

Электронные микроснимки на рис. 4 показывают, что структура кластеров достаточно разнообразна. Встречаются как типичные развитые фракталоподобные агрегаты (рис. 4а), так и линейные вытянутые структуры (рис. 4б). В ряде случаев наблюдаются компактные глобулярные скопления первичных частиц (рис. 4в, 4в).

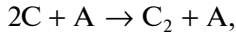
На рис. 5 приведены распределения кластеров по размерам для продуктов разряда в трех режимах электропитания:  $I(t_{\max} = 90 \text{ мкс}) = 75, 50$  и  $30$  кА.

Рассмотрим основные механизмы образования и роста углеродсодержащих кластеров на основе подходов и моделей, изложенных в работах [20, 21] для кластеров металлов. В рамках модели жидкой капли для роста углеродсодержащих кластеров можно выделить следующие стадии превращения атомного пара углерода, находящегося в буферном газе из продуктов распадающейся плазмы, в газ кластеров. На первой стадии процесса нуклеации в результате трехчастичного процесса происходит образование двухатомных молекул углерода, которые становятся центрами конденсации с последующим ростом кластеров. Эти кластеры оказываются большими. Вторая стадия нуклеации – процесс коагуляции. Рост кластеров углерода происходит через атомный пар, который находится в равновесии с кластерами. Взаимодействие пара и кластеров ведет к испарению малых кластеров и росту больших. В результате число кластеров уменьшается, а их средний размер увеличивается.



**Рис. 5.** Распределение кластеров по размерам для продуктов разряда в режимах электропитания:  $I(t_{\max} = 90 \text{ мкс}) = 75$  кА (1), 50 кА (2), 30 кА (3).

А. В режиме образования и роста углеродных кластеров, когда этот процесс начинается с атомного пара, на первой стадии превращения пара в газ кластеров важную роль играет трехчастичный процесс, который протекает по схеме



где  $C$  – атом углерода,  $A$  – атом (O, H, N) или молекула (CO, CN, NO, N<sub>2</sub>) буферного газа, константа скорости трехчастичного процесса  $K_A \approx 1 \times 10^{-33} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ .

Процесс нуклеации начинается с образования двухатомных молекул  $C_2$ , которые являются ядрами конденсации для кластеров (см. рис. 1).

При использовании модели жидкой капли [20], когда каждая молекула  $C_2$  является центром конденсации, на котором растет кластер в зоне с падением температуры до  $T = 2000 \text{ К}$ , константа скорости прилипания атомов к поверхности кластера может быть представлена как

$$k_n = n_C k_0 n^{3/2},$$

где  $n_C$  – плотность атомов углерода,  $k_0 = (8T/\pi m)^{1/2} \pi r_w^2 \approx 4 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  – константа скорости прилипания атомов к кластеру при  $T = 2000 \text{ К}$ ,  $r_w$  – радиус Вигнера–Зейтса,  $n$  – количество атомов в кластере через время  $t_{\text{нукл}}$ .

Чтобы определить характерное время нуклеации  $t_{\text{нукл}}$  атомного пара углерода в буферном газе с концентрацией частиц  $[n_i] = n_A \approx 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , когда все свободные атомы углерода будут связаны, в рамках модели жидкой капли [21] необходимо учесть состав буферного газа и константы скорости трехчастичного процесса для его составляющих:

$$t_{\text{нукл}} = 1/k_0 n_C, \quad (k_0/K_A n_A)^{1/4} \approx 1-10 \text{ мкс.}$$

Типичное количество атомов кластера к этому времени

$$n \approx (k_0/K_A n_A)^{3/4} \approx 3 \times 10^3 - 2 \times 10^4.$$

Таким образом, при рассматриваемых условиях в разрядной камере образуются большие кластеры.

Б. Если образование кластеров реализуется в области, где температура ниже  $2000 \text{ К}$ , например при появлении атомов углерода в оболочке струи (на ее периферии) на послетокковой стадии разряда, то процесс роста кластеров определяется характерным временем образования свободных атомов  $t_{\text{расп}}$  в результате распада сложных молекул в продуктах испарения органоэластика в отверстии плазмообразующей диафрагмы. Оно может быть велико по сравнению со временем их прилипания к кластерам ( $t_{\text{расп}} > t_{\text{нукл}}$ ).

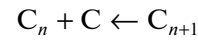
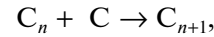
После первой стадии процесса конденсации образуются двухатомные молекулы при трехчастичных столкновениях атомов углерода и атомов

буферного газа, которые становятся центрами конденсации для роста кластеров. Если не учитывать электризацию кластеров и прекращение их контактов как заряженных тел на этом этапе, в конце процесса конденсации характерное количество атомов кластера оценивается по приведенной в [20] формуле

$$n \approx (k_0 n_C t_{\text{расп}})^3,$$

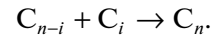
где  $t_{\text{расп}} \approx 10^{-5} - 10^{-4} \text{ с}$  – характерное время распада молекул продуктов испарения органоэластика, содержащих атомы углерода [2]. Оно может достигать значения  $n \approx 8 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$ .

Таким образом, рост кластеров определяется процессами



при условии  $n_C \gg n^*$ , где  $n_C$  – плотность свободных атомов углерода,  $n^*$  – полная плотность связанных атомов в кластере, когда процесс конденсации заканчивается.

В другом режиме, когда выполняется условие  $n_C \ll n^*$ , рост кластеров происходит по схеме



В первом случае рост кластеров не зависит от их заряда, во втором – рост прекращается, когда кластеры приобретают заряд одного знака.

Впоследствии коагуляция жидких кластеров при их контакте может быть описана как превращение двух жидких капель в одну большую каплю. В результате остывания потока распадающейся плазмы или ухода частиц из зоны высокой температуры получается система твердых частиц, которые сохраняют свою форму. В твердых кластерах в ходе контакта между частицами образуется химическая связь. При дальнейшем росте твердых кластеров могут образовываться фрактальные агрегаты. Такой характер роста частиц описан в работе [21] как механизм кластер-кластерной агрегации. В результате этот способ объединения твердых частиц дает фрактальные агрегаты, которые представляют собой рыхлую структуру с падающей плотностью при увеличении ее размеров. Фрактальные свойства таких структур из твердых частиц описываются обычно [22] фрактальной размерностью системы  $D$ . При этом через фрактальную размерность  $D$ , являющуюся параметром плотности такой системы, можно оценить число частиц в составе фрактального агрегата как  $n = (R/r)^D$ , где  $R$  – средний радиус фрактального агрегата,  $r$  – размер частицы.

Полученные экспериментальные результаты при диафрагменном разряде в вакууме показали, что, как правило, образуются мелкие агрегаты с достаточно сильно выраженной цепочечной структурой. При этом чем больше амплитуда тока разря-

да, тем больше концентрация первичных частиц, формирующихся на начальной стадии релаксации эрозионной плазмы, и тем больше дисперсных агрегатов на конечной стадии процесса. На рис. 5 показано распределение кластеров по размерам для продуктов разряда в трех разных режимах электропитания, где видно, что распределение размеров характеризуется наличием ярко выраженной мелкодисперсной моды в диапазоне 0.6–2 мкм для всех режимов. При этом с уменьшением амплитуды тока разряда происходит перераспределение частиц — доля более крупных агрегатов перемещается в сторону увеличения их размеров в диапазоне 5–10 мкм.

В заключение следует также отметить, что цепочечные агрегаты микронных размеров могут привести к формированию разнообразных структур в зависимости от наличия внешних температурных, электрических и магнитных полей. Однако они существенно отличаются от кластеров, как системы связанных атомов и молекул нанометрового размера. Во-первых, для кластеров характерно наличие магических чисел. Во-вторых, невозможно сохранение свойств кластеров длительное время, так как они объединяются между собой и теряют свои исходные свойства, т.е., например, их невозможно хранить в виде порошков. В-третьих, кластеры в отличие от фрактальных агрегатов существуют только в виде кластерных пучков либо в буферном газе. Полученные в результате релаксации плазмы разряда и остывания продуктов конденсации фрактальные агрегаты можно накапливать и хранить в виде порошков для дальнейшего использования, например для создания источников излучения.

Предварительные сравнительные оценки и исследования показали, что излучательные свойства фрактальных кластеров и фрактальных агрегатов нанометрового и микронного размера чрезвычайно высоки и эффективны, и они могут стать основой для новых источников излучения [23]. Можно ожидать, что предлагаемый метод генерации высокодисперсных агрегатов позволит расширить представления о возможности создания энергоэффективных источников излучения на основе гетерофазной среды с фракталоподобными частицами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано неравновесное свечение молекулы  $C_2$  в струе продуктов высокотемпературной эрозии диафрагменного разряда в вакууме ( $P_{нач} = 10$  Па) на ранней стадии послесвечения (0.8–1.2 мс) по эмиссионным спектрам системы полос Свана  $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$  при сравнении интенсивностей излучения в полосах, образующих секвенции с  $\Delta v = +1$  и 0.

С использованием предложенной кинетической схемы возбуждения молекулы  $C_2$  в струе разряда получена оценка  $k \leq 2 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  константы скорости тушения электронного состояния  $C_2(d^3\Pi_g)$  атомами С, Н, N и молекулами CO,  $N_2$ .

Получены экспериментальные результаты на стадии окончания конденсации продуктов разряда, и рассмотрены процессы получения разнообразных высокодисперсных структур с оценкой их параметров. Характерное число атомов в кластерах составляет  $10^3$ – $10^5$  и их распределение по линейным размерам зависит от режима питания разряда на токовой фазе.

Автор выражает благодарность сотрудникам НИИ физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета Е.В. Михайлову и А.А. Киселеву за снимки, полученные на электронном микроскопе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калашиников Е.В.* Радиальное распределение давления в струе плазмы сильного точного диафрагменного разряда в вакууме // ТВТ. 1996. Т. 34. № 4. С. 501.
2. *Данилов М.Ф., Калашиников Е.В.* Компонентный состав оболочки плазменной струи диафрагменного разряда в вакууме // ТВТ. 1995. Т. 33. № 5. С. 663.
3. *Калашиников Е.В., Рачкулик С.Н.* Способ получения фракталоподобных структур и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2180160 от 05.07.2000.
4. Оптическая пирометрия плазмы. Сб. статей / Под ред. Соболева Н.Н. М.: ИЛ, 1960. С. 328.
5. *Инишаков С.И., Скворцов В.В., Рожков А.Ф., Шахатов В.А., Инишаков И.С., Успенский А.А., Урусов А.Ю.* Спектроскопические исследования продольных разрядов в сверхзвуковом потоке воздуха при инжекции пропана, этилена и кислорода в зону разряда // ТВТ. 2019. Т. 57. № 6. С. 835.
6. *Lebedev Y.A., Epstein I.L., Shakhmatov V.A., Yusupova E.V., Konstantinov V.S.* Spectroscopy of Microwave Discharge in Liquid  $C_7$ – $C_{16}$  Hydrocarbons // High Temp. 2014. V. 52. № 3. P. 319.
7. *Аверин К.А., Лебедев Ю.А., Шахатов В.А.* Некоторые результаты исследования СВЧ-разряда в жидких тяжелых углеводородах // Прикл. физика. 2016. № 2. С. 41.
8. *Averin K.A., Bilera I.V., Lebedev Y.A. et al.* Microwave Discharge in Liquid *n*-Heptane with and without Bubble Flow from of Argon // Plasma Processes Polym. 2019. P. 1800198.
9. *Lebedev Y.A., Shakhmatov V.A.* Gas Temperature in the Microwave Discharge in Liquid *n*-Heptane with Argon Bubbling // Eur. Phys. J. D. 2019. V. 73. P. 167.
10. *Калашиников Е.В.* Пьезоэлектрический датчик импульсного давления. А.с. № 1323880 от 03.10.1984.
11. *Трусов Б.Г., Бадрак С.А., Туров В.П., Барышевская И.М.* Автоматизированная система термодинамических данных и расчетов равновесных состояний // Математические методы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1982. С. 213.
12. *Pearse R.W.B., Gaydon A.G.* Identification of Molecular Spectra. London, 1950.

13. *Галактионов И.И., Зверева Г.Н.* Исследование неравновесного заселения колебательных уровней состояния ( $d^3\Pi_g$ ) молекулы  $C_2$  // *Опт. и спектр.* 1992. Т. 73. № 1. С. 111.
14. *Ионих Ю.З., Костюкевич И.Н., Чернышева Н.В.* Возбуждение полос Свана молекулы  $C_2$  в стационарной и распадающейся плазме в смеси He–CO // *Опт. и спектр.* 1994. Т. 76. № 3. С. 406.
15. *Kunz C., Harteck P., Dondens S.* Mechanism for Excitation of the  $C_2$  High Pressure Bands [ $C + C_2O \rightarrow C_2 + CO$ ] // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. № 10. P. 4157.
16. *Naegeli D.W., Palmer H.B.* On the Excitation Mechanism of the  $C_2$  High-Pressure Bands // *J. Mol. Spectr.* 1968. V. 26. № 1. P. 152.
17. *Slack M.W.* Kinetic and Thermodynamics of the CN Molecule. III. Shock Tube Measurement of CN Dissociation Rates // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. № 1. P. 228.
18. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. Ч. 1. М.: Мир, 1984. 408 с.
19. *Михайлов Е.Ф., Власенко С.С.* Влияние анизотропии частиц на рост фрактальных кластеров в газовой фазе // *Хим. физика.* 1991. Т. 10. № 7. С. 1017.
20. *Смирнов Б.М.* Кластерная плазма // *УФН.* 2000. Т. 170. № 5. С. 495.
21. *Смирнов Б.М.* Процессы с участием кластеров и малых частиц в буферном газе // *УФН.* 2011. Т. 181. № 7. С. 141.
22. *Смирнов Б.М.* Фрактальный клубок – новое состояние вещества // *УФН.* 1991. Т. 161. № 8. С. 141.
23. *Калашников Е.В., Михайлов Е.Ф., Рачкулик С.Н.* Излучение высокодисперсных структур при релаксации плазмы струй диафрагменного разряда в вакууме // *ТВТ.* 2004. Т. 42. № 2. С. 192.