

Содержание

Введение.....	4
1. Литературный обзор.....	5
1.1. Формирование кластерных пучков.....	5
1.2. Ионизация кластеризованного пучка.....	8
1.2.1. Ионизация кластеров малого размера электронным ударом.....	8
1.2.2. Кластеры среднего размера.....	12
1.2.3. Кластеры большого размера.....	17
2. Описание экспериментального оборудования.....	23
2.1. Универсальный газодинамический вакуумный стенд ЛЭМПУС-2....	23
2.2. Экспериментальный плазмохимический стенд.....	27
3. Методы измерений.....	30
3.1. Методика получения и сбора данных на установке ЛЭМПУС-2....	30
3.2 Система диагностики плазмохимического модуля.....	36
4. Анализ экспериментальных результатов.....	39
4.1. Экспериментальные исследования на ПХМ.....	39
4.1.1. Особенности формирования сверхзвуковых струй при конденсации.....	39
4.1.2. Инициация, сбор и анализ продуктов плазмохимических реакций.....	41
4.2. Экспериментальные результаты, полученные на установке ЛЭМПУС-2.....	46

4.2.1. Оптимизация параметров кластированных пучков.....	46
4.2.2. Особенности регистрации кластированных потоков масс-спектрометрами с электронной ионизацией частиц и ограниченным диапазоном масс.....	48
4.2.3. Изучение кластеризации в смесях метана с благородными газами	51
4.2.4. Конверсия метана в низкотемпературной плазме разреженного газа	54
4.2.5. Влияние электронно-пучковой активации на сверхзвуковую струю этилена.....	57
5. Заключение	60
Список литературы	62

Введение

В литературе описано множество неудачных, с точки зрения создания технологии, способов плазмохимической конверсии углеводородов при использовании различных видов разряда, электронного и ионного пучков. Было показано, что активация плазмохимических реакций самостоятельным или несамостоятельным разрядом не позволяет инициировать многостадийный синтез.

В настоящее время многими авторами ведутся поиски иных физических процессов, способствующих процессу синтеза. В отделе прикладной физики ФФ НГУ была предложена идея использовать процесс кластерообразования в сверхзвуковом потоке возбуждённых, ионизованных частиц и радикалов с целью создания условий для протекания реакций синтеза. Представляется весьма актуальной задача использовать кластеры в качестве нанореакторов, в которых будет осуществляться процесс направленного синтеза полезных продуктов, в частности – синтез лёгких углеводородов.

В данной работе поставлена задача: адаптировать существующие экспериментальные стенды, модернизировать методы диагностики кластеризованных потоков, отладить и испытать электронные и ионные системы возбуждения и ионизации газовых потоков с кластерами, разработать и отладить системы сбора и анализа информации о продуктах инициированных плазмохимических реакций. Поскольку процедура регистрации кластеризованных сверхзвуковых потоков затруднена вследствие несовершенства имеющихся диагностических методов, большое внимание в работе необходимо уделить изучению механизма взаимодействия диагностических или активирующих электронов с кластерами различного размера, а также интерпретации полученных масс-спектров в кластеризованных потоках различных газов и газовых смесей.

1. Литературный обзор

1.1. Формирование кластерных пучков

Кластерами называются устойчивые ассоциаты, которые способны существовать в газовой форме и состоят из конечного числа атомов или молекул. Атомы в кластерах удерживаются вместе силами межмолекулярного взаимодействия, называемыми ван-дер-ваальсовыми силами. Связи, удерживающие частицы газа в кластерах, отличаются от химических связей, и их энергия находится в диапазоне от нескольких десятых эВ до нескольких эВ. За последние десятилетия было разработано множество способов получения кластеров, которые описаны в большом количестве литературы [1-9]. Однако мы рассмотрим лишь используемый нами в дальнейшей экспериментальной работе метод получения кластерных пучков при адиабатическом расширении в сопловых источниках. Этот метод удобен, т.к. обеспечивает высокую скорость генерации кластеров и их доставки в область применения.

Рассмотрим формирование кластеризованного молекулярного пучка при расширении газа при истечении из сопла (см. Рис. 1.1 и 1.2), описанное в [10, 11]. Газ в форкамере вначале находится в области *A* на Рис. 1.2 при температуре T_0 и давлении P_0 . Проходя через отверстие сопла, газ адиабатически расширяется в вакуум. Дальнейшее расширение газа происходит вдоль адиабаты, газ ускоряется, а его температура и плотность заметно уменьшаются. Система переходит в область *B*, где адиабата пересекается с линией границы фаз. Когда температура газа опускается достаточно сильно, газ переходит в состояние неравновесного пересыщения и начинается конденсация кластеров.

Конденсация кластеров начинается с образования димеров. Из-за закона сохранения энергии димеры образуются только как результат тройных столкновений [12]: $A_1 + A_1 + A_1 \rightarrow A_2 + A_1$. В процессе тройного столкновения один атом забирает избыток энергии двух других, тем самым

стимулируя процесс объединения двух оставшихся в димер. Образующиеся таким образом димеры, становятся ядрами для процесса конденсации кластеров более высокого порядка. При последующем росте размера кластеров этот процесс продолжается либо за счет прилипания мономеров, когда количество атомов значительно больше, чем кластеров, либо за счет агрегации кластеров. Рост кластеров возможен только пока плотность газового потока достаточно высока. Конденсация в струях определяется множеством факторов, таких как свойства расширяющегося газа, его начальные параметры T_0 и P_0 и геометрия сопла. Поскольку плотность газа при расширении падает, время, в течение которого происходит конденсация кластеров, ограничено. Значит, в результате, в струе образуется смесь кластеров и газа.

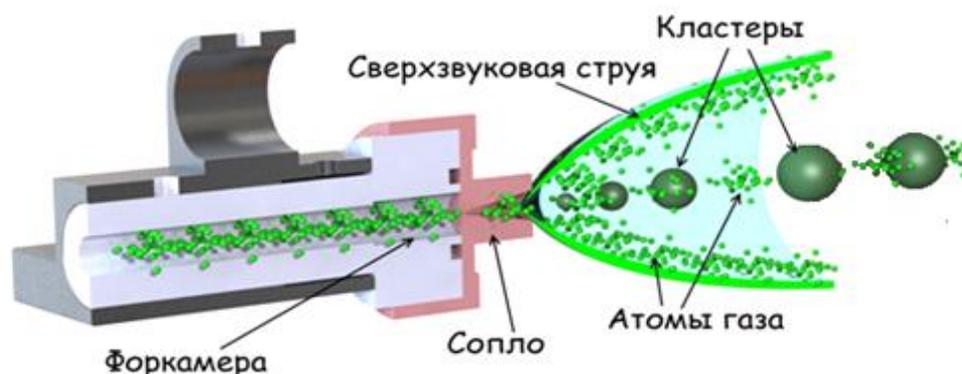


Рисунок 1.1 – Формирование кластеров в сверхзвуковой струе.



Рисунок 1.2 – Линия границы фаз газа и жидкости $p_v(T)$ и линия расширения газа $p(T)$ на фазовой диаграмме.

Хотя метод генерации кластеров, основанный на адиабатическом расширении газа, является наиболее простым, он реализуется в

определенной области давлений газа и параметров его расширения. Поэтому для источников со сверхзвуковым расширением необходимо, чтобы в газовом потоке при свободном расширении появлялась возможность конденсации, и происходило дальнейшее формирование кластеров. Также на процесс формирования кластеров сильное влияние оказывает форма сопла. К примеру, использование сопла конической формы ограничивает расширение сверхзвуковой струи вбок и, как следствие, повышает частоту столкновений на оси потока [13]. Помимо этого, существует возможность использования буферного (легкого) газа, вероятность конденсации которого невелика, в качестве добавления к рабочему газу для обеспечения лучшего отвода энергии и, как следствие, увеличения эффективности процесса кластерообразования. Пример такой возможности будет приведен в главе 4 при рассмотрении кластерообразования в чистом метане и в смеси метана с аргоном или гелием.

Процесс формирования кластеров в расширяющемся через сверхзвуковое сопло потоке газа качественно изучен на основе эмпирических данных в работе [14]. В этой работе предложен безразмерный параметр Γ^* . Полученный безразмерный параметр широко используется для анализа процесса нуклеации при расширении заторможенного газа через сопло. Безразмерный параметр («параметр Хагены») вычисляется согласно формуле:

$$\Gamma^* = \frac{k \cdot d_{\text{eq}}^{0,85} [\mu\text{m}] \cdot P_0 [\text{mBar}]}{T_0^{2,29} [\text{K}]},$$

где k – параметр конденсации, d_{eq} – эквивалентный диаметр сопла, который рассчитывается в зависимости от формы сопла.

1.2. Ионизация кластеризованного пучка

1.2.1. Ионизация кластеров малого размера электронным ударом

Как известно, кластеры обладают высокой химической активностью, к примеру, контакт двух кластеров приводит к их объединению. Кластеры нашли применение в технологиях напыления тонких пленок, чистки и полировки поверхностей, в плазмохимической конверсии. Для реализации этих процессов необходима ионизация кластеризованных пучков. Существует несколько основных методов активации кластеров в пучке: электронным пучком, ионным пучком, лазером и разрядом. Среди этих методов активация электронным ударом используется чаще всего.

В свете задач, для решения которых используются ионизированные кластеризованные пучки, активированные электронным ударом, есть три важных вопроса. Во-первых, нам необходимо понимать, как происходит процесс взаимодействия электронного пучка с кластерами, и что получается в результате. Во-вторых, для полировки поверхностей нам необходимо определить режимы активации кластеров, при которых возникает наибольшее число ионных кластеров, при минимальном разрушении кластеров. В третьих, для определения достоверности масс-спектрометрии потоков смесей с кластерами нам необходимо знать, что мы регистрируем: истинные кластеры малых размеров (олигомеры), или осколки больших кластеров.

За последние десятилетия опубликовано много исследований кластеров и работ по их применению. Однако теме фрагментации кластеров во время активации уделено мало внимания. Одной из наиболее подробных работ по фрагментации олигомеров (кластеров малого размера) является исследование французских ученых: *David Bonhommeau*, *Nadine Halberstadt* из исследовательского центра при университете Сабатир в Тулузе и *Alexandra Viel* из университета Рэнне [15]. В этой работе авторы провели сравнение предложенной ими модели фрагментации кластеров

Ar_N при размере кластеров от 2 до 11 с экспериментальными результатами, полученными другими исследователями. Динамика кластеров моделируется с использованием смешанного квантово-классического метода, где движение кластеров рассматривается классически, а переходы кластеров между поверхностями потенциальной энергии – с учетом переходов между электронными состояниями. Энергия электронно-ударной ионизации нейтральных кластеров аргона Ar_N в [15] принимается равной 60 эВ. Авторы моделируют множество траекторий, которые усредняются по 5000 траекторий для $N = 9$ и 1000 траекторий для $N = 10-11$, когда спин-орбитальное взаимодействие не учитывается. Когда оно учитывается, то усреднение производится по набору 5000 траекторий при $N = 2-4$ и 1000 траекторий при $N = 5-9$. Расчеты, включающие спин-орбитальное взаимодействие, были ограничены для кластеров Ar_N с $N = 2-9$ из-за вычислительных затрат. Статистические ошибки определяются путем оценки среднеквадратического отклонения между 10 пакетами по 500 или 100 траекторий в зависимости от того, равно общее число траекторий 5000 или 1000. Если не указано иное, то приведенные здесь результаты взяты для самых сложных симуляций, т.е. в том числе спин-орбитального взаимодействия для $N = 9$ и не включают его при $N = 10$ и 11. Разрушение кластеров происходит, когда ионный субкластер имеет более чем 99,9% заряда и любой из его атомов находится, по меньшей мере, на расстоянии 11 Å от любого из других нейтральных атомов.

На рис. 1.3 показано сравнение содержания суммы мономеров и димеров ионных фрагментов для кластеров Ar_N при $N = 2-11$ для моделирования и экспериментальных результатов *Buck* и *Meyer* при $N = 2-6$ и результатов *Lohbrandt* и др. при $N = 2-9$. Результаты моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Все они показывают значительную фрагментацию, т.к. сумма $Ar^+ + Ar_2^+$ дает почти 100% фрагментов при $N = 6$, и они по-прежнему составляют более 65%

фрагментов для самого большого размера кластеров, исследуемого в данной работе, т.е. $N = 11$.

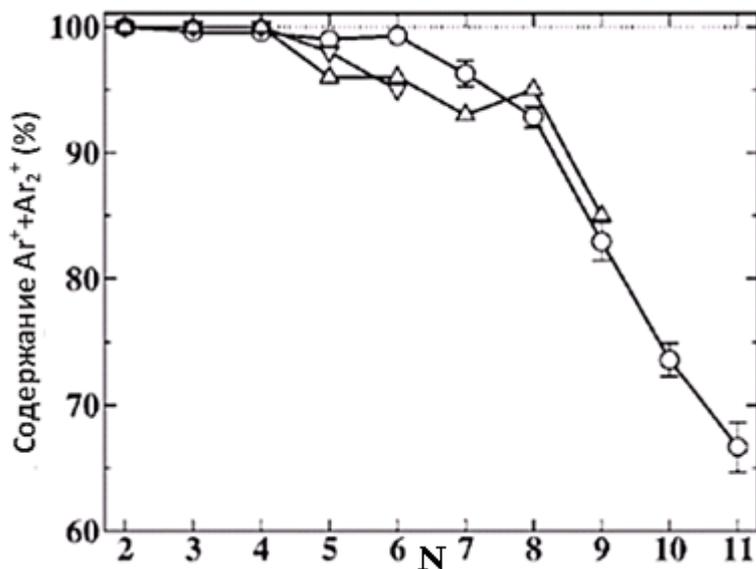


Рисунок 1.3 – Содержание суммы $Ar^+ + Ar_2^+$ (%), полученной из-за ионизации электронным ударом кластеров Ar_N при $N = 2-11$. Сравнение между моделью (круги) из [15], экспериментальными результатами *Buck* и *Meyer* [16] для $N = 2-6$ (треугольники, ориентированные вниз) и результатами *Lohbrandt* и др. [17] для $N = 2-9$ (треугольники, ориентированные вверх).

На рисунке 1.4 представлено более детальное сравнение экспериментальных и смоделированных результатов. Она показывает содержание фрагментов Ar^+ , Ar_2^+ , Ar_3^+ и Ar_4^+ в зависимости от исходного размера кластера. Результаты моделирования очень хорошо согласуются в отношении более крупных фрагментов, Ar_N^+ с $N = 3-4$. Моделирование показывает, что Ar_3^+ начинает появляться при $N = 5$, а затем его доля увеличивается с ростом размера начального кластера. Также результаты моделирования и *Lohbrandt* и др. совпадают в том, что Ar_4^+ не производится для начальных размеров кластеров ниже $N = 9$. Установлено, что наиболее распространенный фрагмент Ar_2^+ , находится в согласии с экспериментами.

Тем не менее, есть заметная разница в долях фрагментов ионов мономеров и димеров. Даже несмотря на то, что, согласно экспериментам, сумма фрагментов Ar^+ и Ar_2^+ находится в хорошем согласии с

моделированием при $N = 2-9$ и плавно убывает от $N = 9-11$, как показано на рис. 1.3, процентное содержание отдельных фрагментов Ar^+ и Ar_2^+ не согласовано.

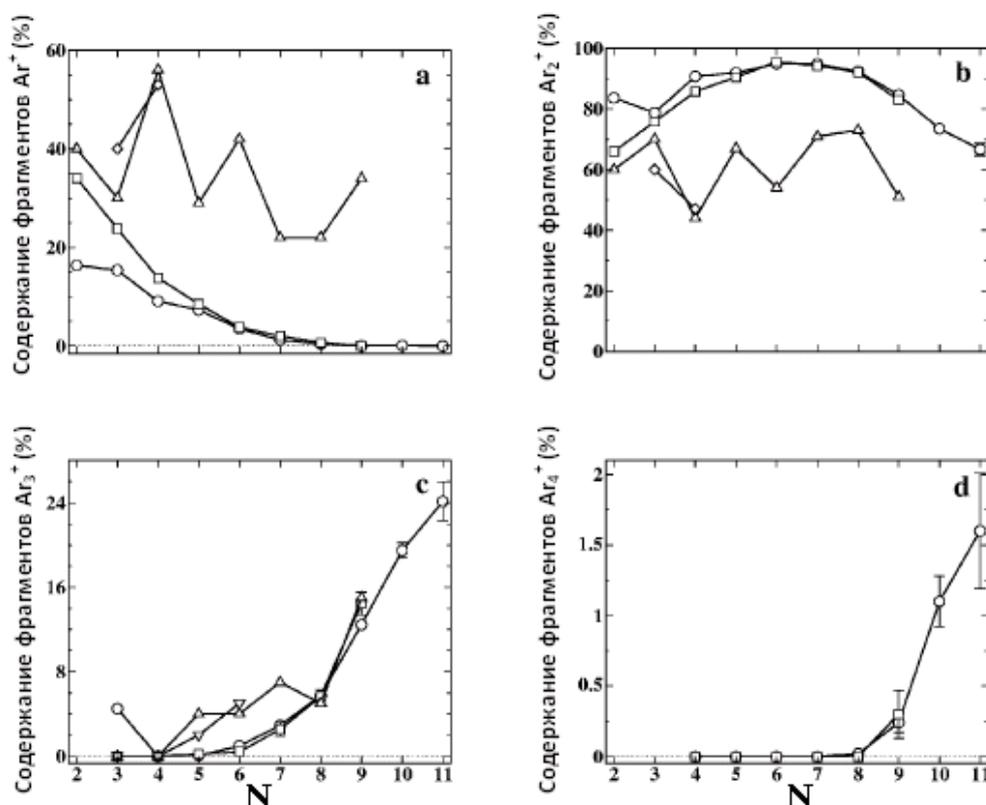


Рисунок 1.4 – Содержание (%) фрагментов (a) Ar^+ , (b) Ar_2^+ , (c) Ar_3^+ и (d) Ar_4^+ как функция размера исходного кластера. Моделирование, включающее (квадраты) или не включающее (круги) спин-орбитальное взаимодействие сравнивается с экспериментальными результатами *Buck* и *Meyer* [16] для $N = 2-6$ (треугольники, ориентированные вниз) и результатами *Lohbrandt* и др. [17] для $N = 2-9$ (треугольники, ориентированные вверх). Также сравниваются модель и результаты *Bastida* и др. [18] (ромб). Статистическая ошибка показывается, если она превышает размеры символов точек.

Моделирование показывает, систематическую монотонную эволюцию: мономерная доля снижается с 34% при $N = 2$ к нулю при $N = 9$, а димерная возрастает от 66% при $N = 2$ до максимума 95% при $N = 6$, затем снижается до 67% при $N = 11$. Экспериментальные результаты достаточно хорошо согласуются с расчётом при $N = 2-3$, но при более высоких N разброс данных резко возрастает с незначительной тенденцией снижения в среднем для мономеров и без четкой тенденции для димеров. Кроме того, доля димерных фрагментов, согласно эксперимента, меньше

моделируемой, и, наоборот – для мономеров всех исследованных размеров.

В заключение отметим, что эффект спин-орбитального взаимодействия имеет важное значение для кластеров малого размера. Доля Ar^+ фрагментов примерно в два раза больше, когда он учитывается при моделировании для размеров $N = 2-3$. Кроме того, существует около 4% Ar_3^+ ионов, полученных из Ar_3 , когда спин-орбитальным взаимодействием пренебрегают: это уникальный случай, когда не происходит фрагментации заряженного кластера и ионы исчезают, когда спин-орбитальное взаимодействие учитывается. Подобный эффект также наблюдался в случае кластеров криптона [25] и он возникает из-за наличия потенциальной ямы в одном из состояний в Франк-Кондоновской области. Тем не менее, для $N \geq 6$ нет почти никакой разницы между результатами, которые учитывают или не учитывают спин-орбитальное воздействие, что подтверждает моделирование для $N \geq 9$, выполняемое без учёта спин-орбитального взаимодействия.

Другая причина расхождения данных моделирования с экспериментом может быть объяснена процессом, который не учитывается в этой модели: это вторичная ионизация нейтральных фрагментов, поступающих из диссоциирующего ионизированного кластера. Расхождение с экспериментальными результатами можно было бы уменьшить, принимая во внимание роль автоионизационных состояний в формировании родительских ионов.

1.2.2. Кластеры среднего размера

Для моделирования кластеров среднего размера часто используют модель жидкой капли. Эту модель подробно описывает Смирнов в работе [5]. Модель, приведенная Смирновым, заключена в следующем: обычно при генерации кластерных струй после того как струя сформировалась,

пройдя сопло, она пересекается электронным пучком и кластеры, столкнувшиеся с электронами, заряжаются. Для простоты предполагается, что каждый контакт налетающего электрона с поверхностью кластера приводит к освобождению электрона. Если кластер заряжен положительно, то налетающий электрон с энергией ϵ обладает энергией $\epsilon + Ze^2/r_0$ у поверхности кластера, и освобождаемый электрон может преодолеть притяжение кластера, если его энергия превышает Ze^2/r_0 . Это значит, что электроны данной энергии могут ионизовать кластер с зарядом $Z < \epsilon r_0 / e^2$. Здесь e – заряд электрона, r_0 – радиус кластера и Z – заряд кластера.

Заряд кластера создает сильное напряжение внутри него, поэтому есть предельный заряд, приводящий кластер к разрушению. Моделирую кластер жидкой каплей, и, считая его заряд распределенным по поверхности, находим предельный заряд как порог неустойчивости Рэля. В этом случае энергия поверхностного натяжения $4\pi r_0^2 \gamma = AN^{2/3}$ (γ – поверхностное натяжение, N – размер кластера, $A = 4\pi \gamma r_W^2$ – где r_W – радиус Вигнера-Зейтца) предохраняет кластер от разрушения из-за кулоновского взаимодействия его зарядов. Тогда предельный заряд Z_{cr} как порог неустойчивости Рэля благодаря малым деформациям жидкого кластера равен $Z_{cr} = \left(\frac{16\pi\gamma r_0^3}{e^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{4Ar_W n}{e^2}\right)^{1/2}$. Поскольку имеются различные неустойчивости Рэля, то численный множитель может отличаться.

Моделирование устойчивости кластеров размером в $N = 309$ частиц с использованием модели кластера в виде жидкой капли было выполнено исследователями *Mark A. Miller, David A. Bonhommeau, Christian P. Moerland, Sarah J. Gray* и *Marie-Pierre Gaigeot* в работе [19].

Когда капля или кластер получает достаточно высокий электростатический заряд, этот заряд вызывает распад кластера на два или

более фрагментов. Первый анализ этого явления, был выполнен еще Рэлеем [20] более ста лет назад, однако полученный прогноз для критического заряда, при котором происходит распад, сохраняет свое центральное значение в современных исследованиях в этой области. Анализ Рэля основывается на равномерно заряженной, бесструктурной сфере диаметром D , которая может претерпевать колебания формы, что приводит одновременно к увеличению поверхностной энергии и уменьшению электростатической энергии.

В своей работе, авторы применили другой подход, который предлагает ряд преимуществ. Они установили кластер в колеблющуюся емкость, объем которой изменяется в ответ на изменение кластера внутри него при фиксированном внешнем давлении p . Это давление может быть установлено как физически осмысленная величина исходя, например, из фоновой среды или газа-носителя в конкретном приложении. То же самое значение p , может быть использовано для различных N , если требуется сравнение между размерами кластеров.

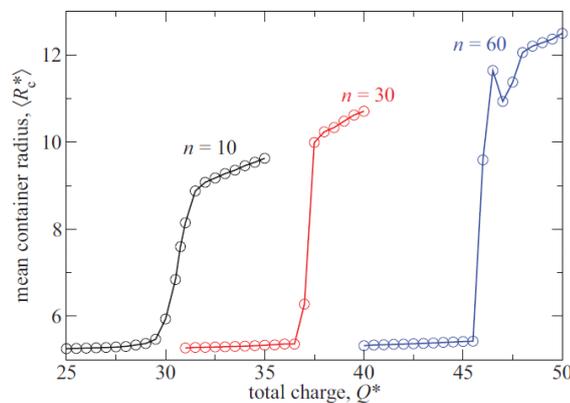


Рисунок 1.5 – изменение среднего радиуса контейнера $\langle R_c^* \rangle$ как функции от общего заряда Q^* при пониженном давлении $p^* = \frac{p\sigma^3}{\epsilon} = 0.005$.

На рисунке 1.5 показано возникновение распада при уменьшении общего заряда Q^* ($Q^* = nq^*$, $q^* = q_i / \sqrt{4\pi\epsilon_0\sigma\epsilon}$, где n – число однозаряженных частиц, а ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме) с использованием метода флуктуирующего контейнера при пониженном

давлении $p^* = 0,005$ ($p^* = \frac{p\sigma^3}{u}$, где σ и u – параметры длины и энергии в потенциале Леннарда-Джонса (ЛД), соответственно). Данные приведены для трех различных чисел n носителей заряда. Нестабильность проявляется как резкое увеличение среднего радиуса контейнера. Каждая точка на рисунке была получена из моделирования Монте-Карло 2×10^7 шагов на частицу. Резкий рост $\langle R_C^* \rangle$ происходит на определенном заряде, что указывает на то, что фрагментация кластера достаточна, чтобы заставить контейнер расширяться. С термодинамической точки зрения, внезапное изменение средни аналогу конечномерной системы газожидкостного фазового перехода первого рода, но здесь он обусловлен зарядом, а не температурой. Величина Q^* , при которой происходит скачок, возрастает с увеличением числа частиц n , по которым заряд разделен, усиливая наш ранний результат, что максимальный заряд кластера может поддерживаться, как правило, больше, когда заряд делится на большее количество частиц [21].

Функция, приведенная на Рисунке 1.6, показывает максимальный заряд, зарегистрированный методом флуктуирующего контейнера для трех давлений. Этот график показывает начало конкуренции между выбросом отдельных заряженных частиц и деления кластера в более крупные фрагменты.

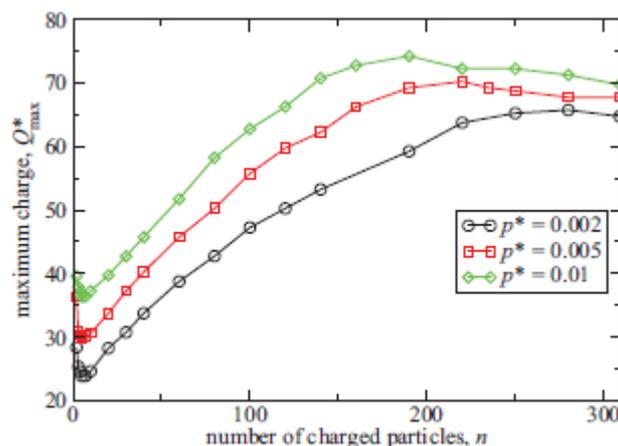


Рисунок 1.6 – Максимальный заряд, зарегистрированный методом флуктуирующего контейнера при трёх давлениях.

Тот факт, что флуктуирующий контейнер обнаруживает оба этих режима распада, используя ту же самую процедуру и без предварительного знания механизма изменения, является одной из привлекательных особенностей метода. Даже в более сложных случаях капель заряженных молекул с или без полимерного вещества, все пути распада связаны с распространением из-за заряженных частиц сильных отклонений капель от сферической или почти сферической формы [22,23]. Такие изменения всегда приводят к резкому увеличению радиуса контейнера при каком-то критическом заряде. Следовательно, метода флуктуирующего контейнера должно быть достаточно, в общем применении, к задаче обнаружения и неустойчивости, определяемой зарядом.

Симметричному распаду (делению) кластера благоприятствуют условия, когда электростатическая энергия преобладает над поверхностной энергией, т.к. уменьшение электростатической энергии разделением на два высоко заряженных подкластера компенсирует значительное увеличение площади поверхности, вызванное созданием двух сфер из одной с тем же общим объемом. Эта ситуация возникает в кластерах при больших n . В отличие от ситуации, когда n мал значительное снижение электростатической энергии может быть достигнуто за счет выброса одной заряженной частицы, не приводя к значительному увеличению поверхностной энергии.

Моделирование флуктуирующим контейнером эффективно улавливает неустойчивости при вполне определенных равновесных термодинамических условиях. Такой подход имеет преимущества, не требующие каких-либо предположений о механизме неустойчивости, сравнений между различными кластерами, и довольно точен даже для небольших кластеров. Этот метод, также не обращает внимания на какие-либо переходные испарения нейтральных фрагментов, которые не представляют интереса в контексте. Единственный параметр, который

должен быть закреплен - это внешнее давление, но эта величина имеет прямую физическую интерпретацию.

1.2.3. Кластеры большого размера

Изучение фрагментации кластеров большого размера выполнено *Stefan Schütte* и *Udo Buck* в Институте Макса Планка [24]. В этой работе исследуется взаимодействие с электронами крупных кластеров аргона, криптона и ксенона в диапазоне размеров от $N = 170$ до 10280, с помощью время-пролетного масс-спектрометра - рефлектрона. Установлено, что при ударной ионизации электронами кластеры почти полностью раздроблены при варьировании энергии электронов от 50 до 1500 эВ. Механизм развала является тем же, что отвечает за электронное распыление твердого вещества. Выход, однако, оказывается на несколько порядков больше для кластеров, чем для твердого тела.

Эксперименты проводились на аппаратуре (см. Рис. 1.7) с молекулярным пучком, которая состоит из камеры источника, буферной камеры и детекторного блока. В приведенном эксперименте пучок кластеров формируется адиабатическим расширением и детектируется рефлекторным (RE) время-пролетным (TOF) масс-спектрометром.

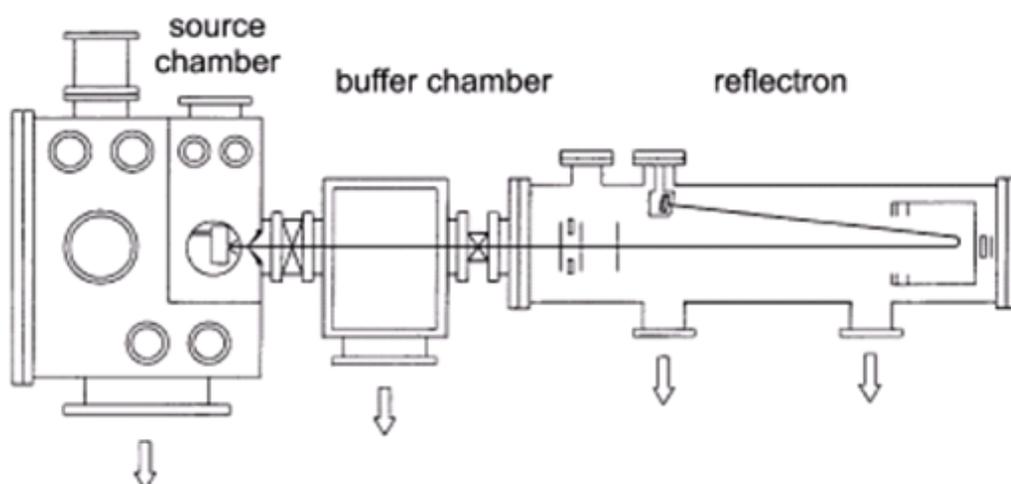


Рисунок 1.7 – Схема экспериментальной установки, использованной *Stefan Schütte* и *Udo Buck*.

Установка оснащена пьезоэлектрическим приводом импульсного источника молекулярного пучка. Для надежного и простого обнаружения, кластеры допируются одним атомом натрия, как показано на Рис. 1.8. Температура нагретого источника пучка натрия устанавливается таким образом, чтобы, в соответствии с давлением паров, в основном только один атом захватывался кластером.

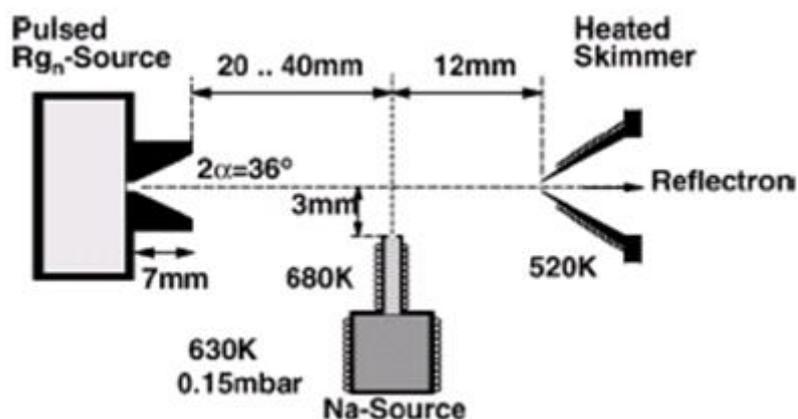


Рисунок 1.8 – Схема газового источника.

Результат измерения энергетической зависимости фрагментации показан на рис. 1.9 для трех характерных размеров Ar_N, Kr_N и Xe_N. Полученные зависимости демонстрируют резкое возрастание до максимума, и затем выполаживание с ростом энергии электронов. Максимум достигается при 400 эВ для аргона, при 750 эВ для криптона, и 710 эВ для ксенона.

Во взаимодействии крупных кластеров инертных газов с электронами в диапазоне энергий от 100 до 1500 эВ преобладают процессы, которые хорошо известны из распыления соответствующих твердых тел. Заряженная частица производит электронные возбуждения и электронно-дырочные пары вдоль дорожки энерговыделения в колебательном движении атомов кластера. Поэтому, энергетическая зависимость следует за сечением тормозного пути и выходом испарившихся атомов, увеличивающемся с увеличением размера кластера. В отличие от поведения твердых частиц, тепло быстро

распространяется по кластерам, которые больше не могут вместить энергию и почти полностью разваливаются.

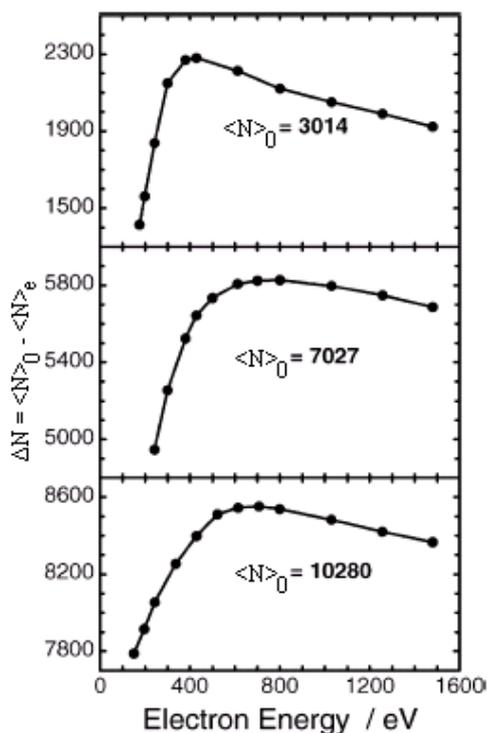


Рисунок 1.9 – Измеренная энергетическая зависимость числа испарившихся атомов после воздействия электронным ударом на кластеры Ar_N (верхний график), Kr_N (средний график) и Xe_N (нижний график).

Для того, чтобы количественно оценить фрагментацию при ионизации электронами, исследователи провели сравнительные измерения масс-спектров кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N в одних и тех же условиях при ионизации электронами и фотонами (см. Рис. 1.10). Масс-спектры измеряли при активации фотонами с энергией 6,42 эВ и электронами с энергиями 400, 750, и 800 эВ (для кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N , соответственно).

Определим число испаряющихся атомов $\Delta N = \langle N \rangle_0 - \langle N \rangle_e$, где $\langle N \rangle_0 = \langle N \rangle_\lambda$ является средним размером кластеров, измеренным при фотонной ионизации, и $\langle N \rangle_e$ - средним размером кластеров, измеренным при электронной ионизации. Числа ΔN для разных газов варьируется от 1497 до 4369 и указывают на большие потери частиц. Зависимость числа испарившихся атомов ΔN от исходного размера $\langle N \rangle_0$ приведена на рис.

1.11. Линейная зависимость показывает, что фрагментация возрастает с увеличением размера кластера. Отметим, что наклон одинаков для трех инертных газов.

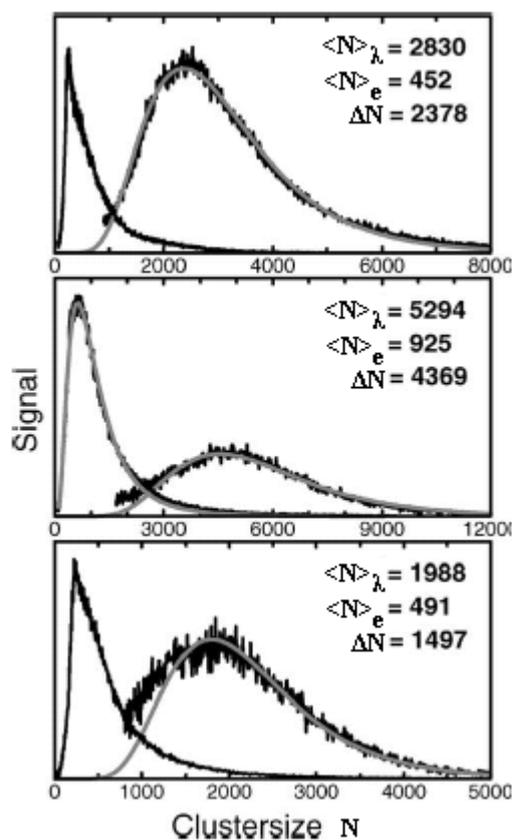


Рисунок 1.10 – Измеренные масс-спектры кластеров инертных газов Xe_N (верхний график), Kr_N (средний график) и Ar_N (нижний график), полученный при одинаковых параметрах источника газа, но измеренных для фотоионизации с энергией 6,42 эВ и ионизации электронным ударом с энергиями 800, 750, и 400 эВ, соответственно. Размеры определяются из подогнанных логнормальных распределений, указанных сплошными линиями.

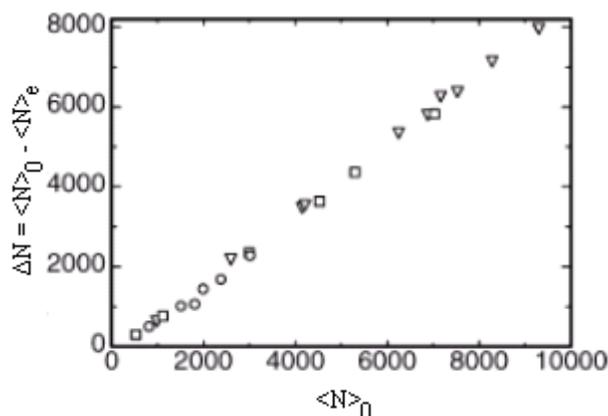


Рисунок 1.11 – Число испарившихся атомов, как функция начального размера кластеров Ar (круги), Kr (квадраты) и Xe (треугольники, ориентированные вниз).

По-видимому, линейная зависимость числа фрагментированных атомов от размера кластера позволяет предположить, что электрон многократно взаимодействует с кластером. Высвобождение энергии на каждое событие может быть постоянным и не зависеть от размера, так что увеличение является результатом простого увеличения событий.

Следует отметить, что авторами не приведены данные для кластеров размером менее 100. По-видимому, настройки масс-спектрометра, обеспечившие измерения вплоть до 1000000 а.е.м., не позволили проводить измерения при малых размерах кластеров. Поэтому вопрос о доле больших кластеров, развалившихся в данных измерениях вплоть до олигомеров или мономеров, остался открытым.

Таким образом, из приведенного обзора литературных источников можно сделать следующие выводы:

1. При электронной ионизации, используемой, как правило, в стандартных масс-спектрометрах, происходит частичная фрагментация кластеров;

2. С ростом энергии электронов в диапазоне, обычно используемом в масс-спектрометрии (до 1000 эВ) доля фрагментирующих кластеров увеличивается. Тем не менее, остаётся вопрос об эффективности развала кластеров при дальнейшем росте энергии электронов;

3. Олигомеры преимущественно разваливаются на димеры и момеры;

4. При ионизации кластеров средних (порядка $n = 100$) и больших кластеров преобладает фрагментация на осколки меньшего размера. При этом число фрагментировавших кластеров растёт с ростом размера кластера;

5. Вопрос о доле больших кластеров, испарившихся при столкновении с электронами энергий порядка нескольких десятков эВ до мономеров и олигомеров, остаётся открытым;

6. К сожалению, не обнаружено исследований процессов ионизации и, вызванной ионизацией, фрагментации кластированных потоков углеводородов или смесей углеводородов с инертными газами;

Исходя из найденной информации, мы можем сделать вывод о том, что электронное воздействие неизбежно приводит к фрагментации кластеров и затрудняет масс-спектрометрию молекулярного пучка. Однако, при большом размере кластеров, $N > 1000$, образующиеся в результате электронной ионизации фрагменты будут достаточно велики и могут оказаться вне динамического диапазона используемого масс-спектрометра. Поэтому исследование процесса взаимодействия ионизирующих частиц с кластированными сверхзвуковыми струями различных газов, и, прежде всего, углеводородов, а также корректная диагностика таких потоков являются актуальными задачами.

2. Описание экспериментального оборудования

Для решения поставленной задачи по инициации плазмохимических реакций в сверхзвуковых кластерных струях углеводородов мы адаптировали две экспериментальные установки отдела прикладной физики ФФ: универсальный газодинамический вакуумный стенд ЛЭМПУС-2 и экспериментальный плазмохимический стенд. Использование плазмохимического стенда обусловлено возможностью вариантов сбора и анализа продуктов реакций, а также работой при повышенных расходах газов и высоких давлениях газа в окружающем пространстве. Экспериментальный стенд ЛЭМПУС-2, в свою очередь, позволяет использовать возможности молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для анализа продуктов плазмохимических реакций.

Рассмотрим подробнее каждую из используемых установок.

2.1. Универсальный газодинамический вакуумный стенд ЛЭМПУС-2

Экспериментальный вакуумный газодинамический стенд, представленный на Рис.2.1, является многосекционной лазерно-электронно-молекулярно-пучковой установкой и предназначен для проведения фундаментальных и прикладных исследований по направлениям молекулярной газовой динамики, физической кинетики, неравновесной плазмохимии и в других смежных областях.

Установка состоит из нескольких основных секций таких как: камера расширения (1), послескиммерная секция (16), детекторная секция (19) и секция электронного источника (11). Камера расширения является большим горизонтальным цилиндром с диаметром 700мм и длиной 1200мм. С одного торца камера закрыта фланцем, а с другой соединена с послескиммерной секцией через шиберный затвор (13). Камера откачивается комплексом из бустерного турбомолекулярного насоса

TMP2203 (2) и гелиевого криогенного насоса (3) Cryo-Torr8 (Helix Technology), а также форвакуумной системы, состоящей из насосов MU-100 (Kashiyama) и ISP-500B (Anest Iwata).

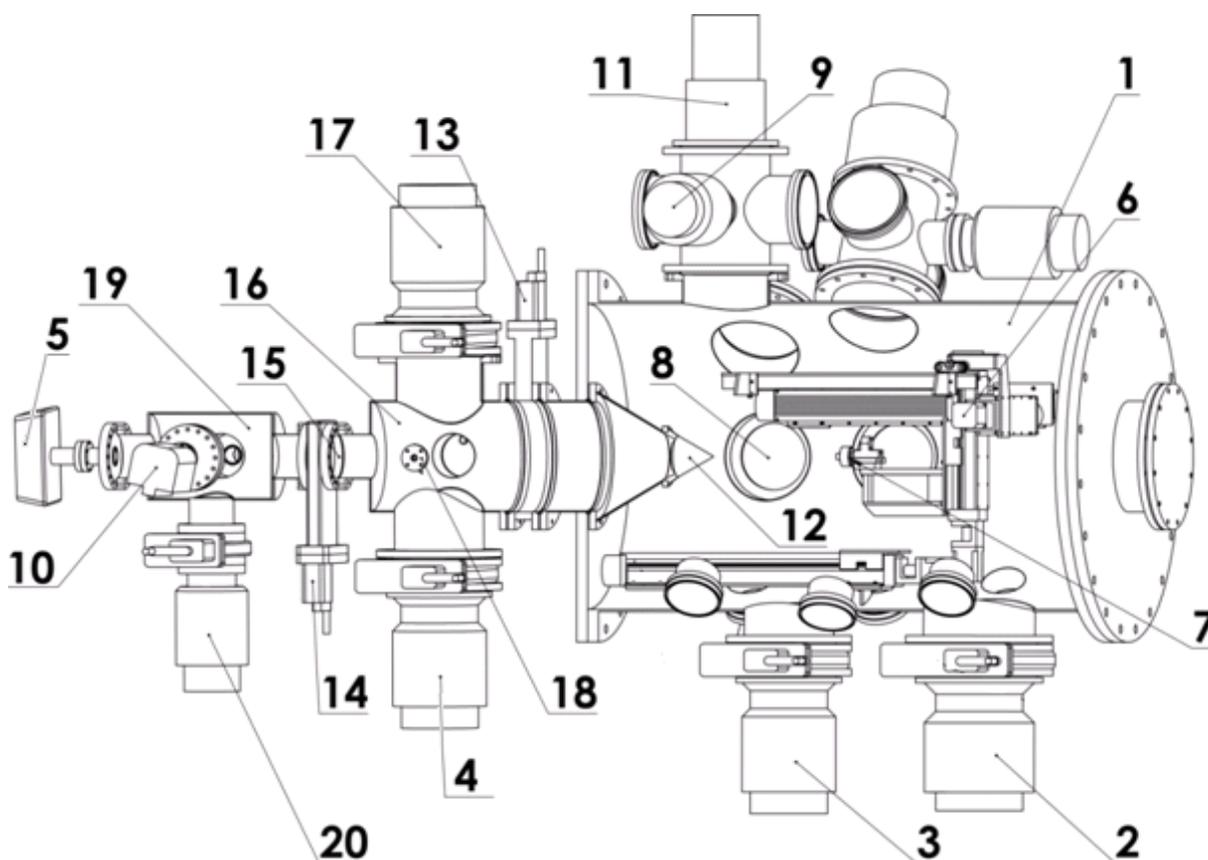


Рис. 2.1 – Схема экспериментального стенда ЛЭМПУС-2: 1 – Камера расширения; 2, 9, 17, 20 – турбомолекулярные насосы; 3, 4 – крионасос; 5 – квадрупольный масс-спектрометр; 6 – 4-х-компонентный координатник; 7 – сопловой блок; 8 – смотровое окно оптической системы; 10 – гетероионный насос; 11 – электронная пушка с полым катодом; 12 – скиммер; 13 – шиберный затвор, отсекающий камеры молекулярно-пучковой системы; 14 – сверхвысоковакуумный шиберный затвор, отсекающий секцию детектора; 15 – коллимирующая диафрагма; 16 – послескиммерная секция; 18 – однокомпонентный координатник модулятора/заслонки; 19 – детекторная секция.

Внутри камеры расширения установлена четырёхкомпонентная координатная система перемещения (6). Четырёхкомпонентная координатная система обладает тремя поступательными степенями свободы и одной вращательной, что даёт возможность перемещения на 500, 200, 200мм и поворота на $\pm 90^{\circ}$ соответственно. На многокомпонентном координатном механизме устанавливаются форкамеры (7) со сменными звуковыми и сверхзвуковыми соплами

стационарного или импульсного режима истечения газа. Контроль давления P_0 в форкамере осуществляется датчиком давления Siemens SITRANS P Series Z. Юстировка газового источника, обеспечивающая необходимое совпадения оси истекающего газа с осью камеры, осуществляется с помощью собственной системы лазерных юстировочных блоков. Также в камере имеется достаточное количество вакуумных вводов различного назначения, а фоновое давление в камере контролируется вакууметрами 356 Micro-Ion Plus и 275 Mini Convectron.

Для удобства выполнения работ внутри вакуумного объёма камеры расширения в боковую часть камеры врезан люк диаметром 500мм. С противоположной от люка стороны, на расстоянии 300мм друг от друга, размещены два фланца с оптическими окнами (8) диаметром 160мм. На торцевом фланце, соединённым с послескиммерной секцией, установлена конусообразная полая диафрагма – скиммер (12). Скиммер отделяет камеру расширения от камер молекулярно-пучковой системы и выполняет функцию вырезания приосевой части сверхзвуковой струи, формируемой при истечении газа из газового источника.

К камере подключена двухсекционная электронная пушка с полым катодом (11) производства ООО «Элион». Электронная пушка установлена таким образом, чтобы электронный пучок пересекал газовую струю на небольшом расстоянии от скиммера. Электронный источник обеспечивает хорошо сфокусированный электронный пучок с энергией электронов до 10 кэВ при токе до 100 мА. Электронная пушка откачивается турбомолекулярным насосом TMP303 (9).

Послескиммерная секция является горизонтально расположенным цилиндром диаметром 260 мм и длиной 325 мм и отделена от камеры расширения шиберным затвором ISO250 (13). С другой стороны послескиммерная секция соединена с детекторной секцией через высоковакуумный шиберный затвор CF100 (14), перед которым на торце послескиммерной секции установлена коллимирующая диафрагма (15). На

отдельном фланце, расположенном на боковой стороне секции установлен однокомпонентный координатный механизм (18) с модулятором молекулярного пучка или плоской заслонкой для недопущения, в случае необходимости, попадания пучка в детекторную секцию.

Послескиммерная и детекторная секции оснащены независимыми высоковакуумными системами откачки. Послескиммерная секция откачивается турбомолекулярным насосом TMP 1003 (17) фирмы Shimadzu со скоростью 1000 л/с и гелиевым криогенным насосом CRYO-TORR (4). Детекторная секция, в свою очередь, откачивается сверхвысоковакуумным турбомолекулярным насосом TMP 303 фирмы Shimadzu (20) и сорбционным насосом PS-100 ION PUMP (10) фирмы Thermionics Northwest. Максимальный вакуум, обеспечиваемый системами откачки, в послескиммерной и детекторной секциях достигает величины порядка $1 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-7}$ Па соответственно.

Детекторная секция предназначена для регистрации молекулярного пучка, поэтому на торец секции установлен квадрупольный масс-спектрометр (5) Hiden Analytical EPIC1000 фирмы Hiden с диапазоном 1 – 1000 а.е.м. Так как для обеспечения работы установленного масс-спектрометра в секциях необходимо поддерживать наиболее высокий вакуум, то все фланцы в детекторной секции были оснащены медными прокладками. Внешний вид установки представлен на Рис.2.2.



Рисунок 2.2 – Внешний вид установки ЛЭМПУС-2.

2.2. Экспериментальный плазмохимический стенд

Экспериментальный плазмохимический стенд, представленный на Рис.2.3, предназначен для исследования газофазных плазмохимических реакций и разработки плазмохимических технологий. Плазмохимический модуль состоит из трёх основных секций: камеры расширения (1), камеры улавливания и сбора продуктов реакций (17) и двухсекционной электронной пушки (9). Камера расширения представляет собой горизонтальный цилиндр диаметром 600мм и длиной 700мм. Откачка камеры производится высокопроизводительным безмасляным форвакуумным насосом (2) Kashiyama SDE-2003X со скоростью $0.5\text{ м}^3/\text{с}$ при давлении $0.1\div 10$ Па. Насос подключен к торцу камеры расширения через два шиберных затвора (3), (15) и промежуточную секцию улавливания и сбора продуктов (17) между ними. На противоположном торце камеры установлен двухкомпонентный координатный механизм (4), разработанный и созданный в ИЯФ СО РАН, который дает возможность перемещения на 250 и 50мм вдоль и поперек основной оси камеры соответственно. На этом координатном механизме установлена форкамера (5) со сменными звуковыми и сверхзвуковыми соплами стационарного или импульсного режима истечения газа. Для ведения работ внутри камеры расширения имеется возможность отсоединения торцевой фланца (6) и координатного механизма (4) с помощью роликового устройства (7).

К верхней части камеры расширения, через шиберный затвор, подсоединена двухсекционная электронная пушка (9) с нагреваемым катодом из гексаборида лантана (8), имеющая собственную систему откачки. Эта система состоит из элементов форвакуумной и высоковакуумной откачки. Форвакуумная откачка электронной пушки выполняется спиральными форвакуумными насосами ISP-500B (Anest Iwata) и XDS35i (Edwards) с суммарной производительностью 27.5 л/с. Система высоковакуумной откачки состоит из двух турбомолекулярных

насосов (10) TMP 303 и TMP 803 фирмы Shimadzu с суммарной скоростью откачки 1100 л/с и высокопроизводительного турбомолекулярного насоса (11) STP-IXR1606 фирмы Edwards со скоростью откачки 1600 л/с. Электронная пушка даёт возможность генерации электронного пучка с энергией 5-20 кэВ и током эмиссии до 150мА. Также имеется возможность замены источника электронов. Обе секции электронной пушки соединены между собой и с камерой расширения через коллимирующие диафрагмы (12).

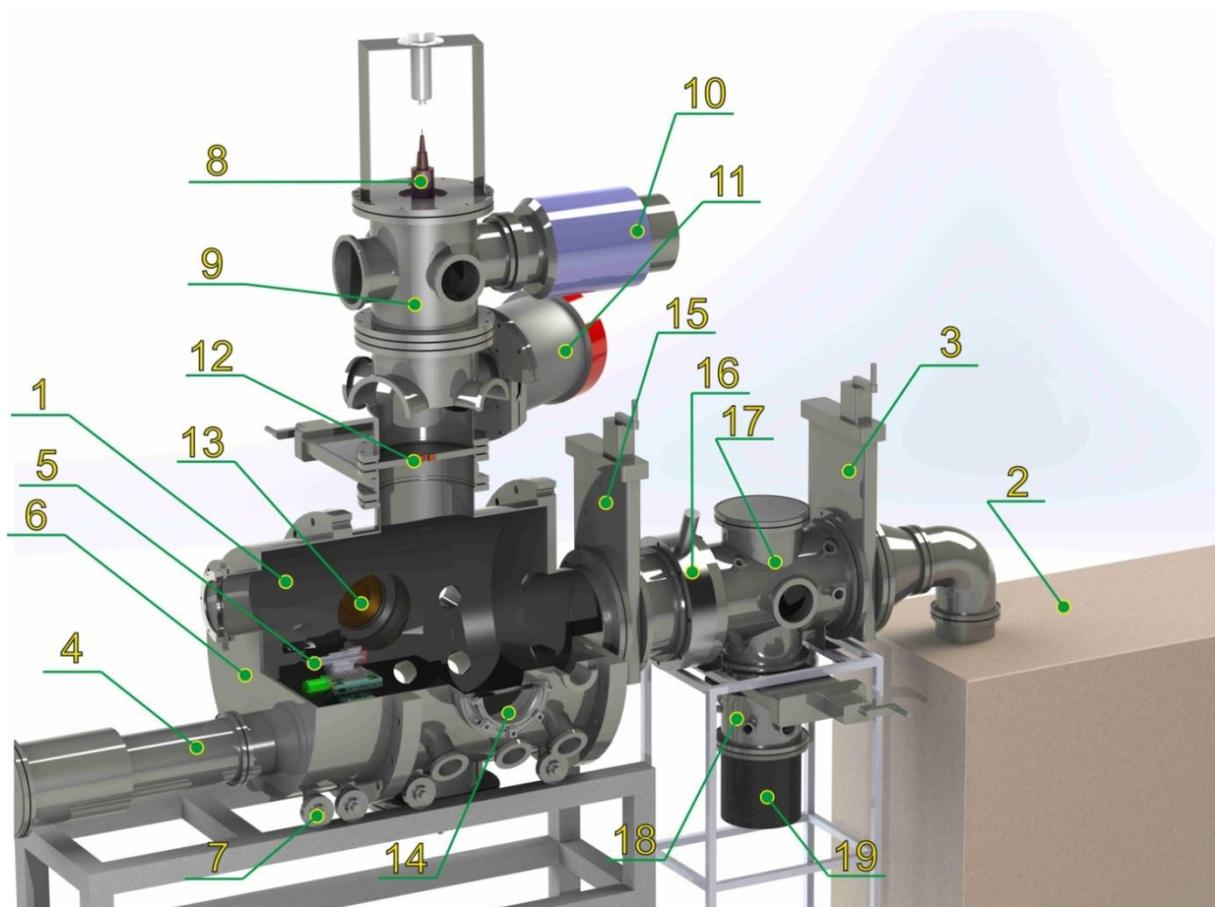


Рисунок 2.3 – Схема установки. 1 – камера расширения; 2 – форвакуумный насос; 3, 15 – шиберные затворы; 4 – двухкомпонентная координатная система перемещения; 5 – форкамера; 6 – большой торцевой фланец; 7 – роликовое устройство; 8 – источник электронов с нагреваемым катодом; 9 – двухсекционная балластная система; 10, 11 – турбомолекулярные насосы; 12 – коллимирующие диафрагмы; 13 – ионный источник; 14 – оптическое окно; 16 – жалюзийная ловушка; 17 – камера сбора продуктов; 18 – промежуточная откачиваемая секция; 19 – гелиевый криогенный насос.

Камера расширения оборудована достаточным количеством фланцев разного размера, набором датчиков измерения и контроля давления,

системами контроля подачи газов в форкамеру, электрических вводов и другими необходимыми приборами. На одной боковой стороне цилиндра установлен ионный источник (13) с замкнутым дрейфом электронов APHEL-IS-R производства компании ООО «Прикладная электроника», а на другой стороне фланец с оптическим окном (14) для визуального и аппаратного контроля фокусировки электронного пучка и сбора оптической информации о процессах разного рода проходящих в камере расширения.

Камера сбора продуктов оборудована двумя системами улавливания и сбора продуктов реакций. Первая это жалюзийная ловушка (16), охлаждаемая криостатом LOIP FT-311-80, в котором в качестве охлаждающей жидкости используется этиловый спирт. Вторая система представляет собой гелиевый криогенный насос (19) Cryo-Torr 8, присоединенный к камере сбора продуктов через шиберный затвор и промежуточную секцию (18). Для анализа продуктов реакций имеется возможность подключения к камере сбора продуктов универсального газового анализатора UGA-200 фирмы Stanford Research Systems, являющегося современным масс-спектрометром, разработанными для анализа газов в диапазоне масс 1 -200 а.е.м. Также имеется возможность отбора газовой пробы для анализа на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010 Plus фирмы Shimadzu, которым укомплектован плазмохимический модуль.

3. Методы измерений

3.1. Методика получения и сбора данных на установке ЛЭМПУС-2

Система диагностики на установке ЛЭМПУС-2 состоит из трёх основных блоков: блока формирования молекулярного пучка, двухсекционного блока электронной пушки, используемого для ионизации и визуализации газовых потоков, а также блока масс-спектрометрии молекулярного пучка. Рассмотрим более подробно процесс диагностики кластерных пучков на установке ЛЭМПУС-2.

В камере расширения газ на выходе из сопла формируется в сверхзвуковую кластированную газовую струю. Однако поместить детектор масс-спектрометра в эту струю нельзя по двум причинам. Во-первых, перед торцом детектора возникнет ударная волна, которая исказит параметры струи и испарит кластеры. Во-вторых, масс-спектрометры, как правило, работают при давлении не ниже $5 \cdot 10^{-4}$ Па, при типичном давлении в камере расширения порядка 10^{-1} - 10^1 Па. Поэтому для достоверной регистрации параметров газовой струи используется процедура отбора пробы в масс-спектрометр. Для этого из сверхзвуковой струи полая конусообразная диафрагма – скиммер вырезает узкий пучок не взаимодействующих между собой и с фоновым газом частиц. Углы раствора скиммера подбираются таким образом, чтобы перед его острой передней кромкой не образовывалась отошедшая ударная волна, формируемая при торможении сверхзвуковой струи на препятствии. За скиммером поток молекул, расширяясь за счёт перпендикулярной составляющей скорости, проходит послескиммерную секцию, в которой поддерживается вакуум, обеспечивающий бесстолкновительный пролёт вырезанного пучка через фоновый газ. На выходе из неё коллимирующая диафрагма вырезает приосевую часть и формирует в следующей, откачиваемой до наиболее глубокого вакуума, детекторной секции молекулярно-пучковой системы молекулярный пучок практически

параллельно летящих и не взаимодействующих между собой и с фоновым газом частиц.

Молекулярный пучок попадает в квадрупольный масс-спектрометр Hiden Analytical EPIC1000 фирмы Hiden с диапазоном 1 – 1000 а.е.м. Пример масс-спектра кластеризованного пучка Ar (параметры газового потока: давление в форкамере сопла $P_0 = 0,4$ МПа, температура - $T_0 = 298$ °К сопло сверхзвуковое, диаметр критического сечения $d^* = 0,17$ мм, ожидаемое среднее значение размера кластеров [14] $N = 1400$) приведен на Рис. 3.1. Как видно из приведенных данных, различие в интенсивности пиков мономеров и пятнадцатимеров ($m/e = 600$) составляет 5 порядков, а пики свыше $m/e = 800$ тонут в шумах и на рисунке не приведены. Погрешность относительных измерений массового состава зависит от амплитуды регистрируемых сигналов и составляет для мономеров не более 3%, тогда как двадцатимеров – почти 100%.

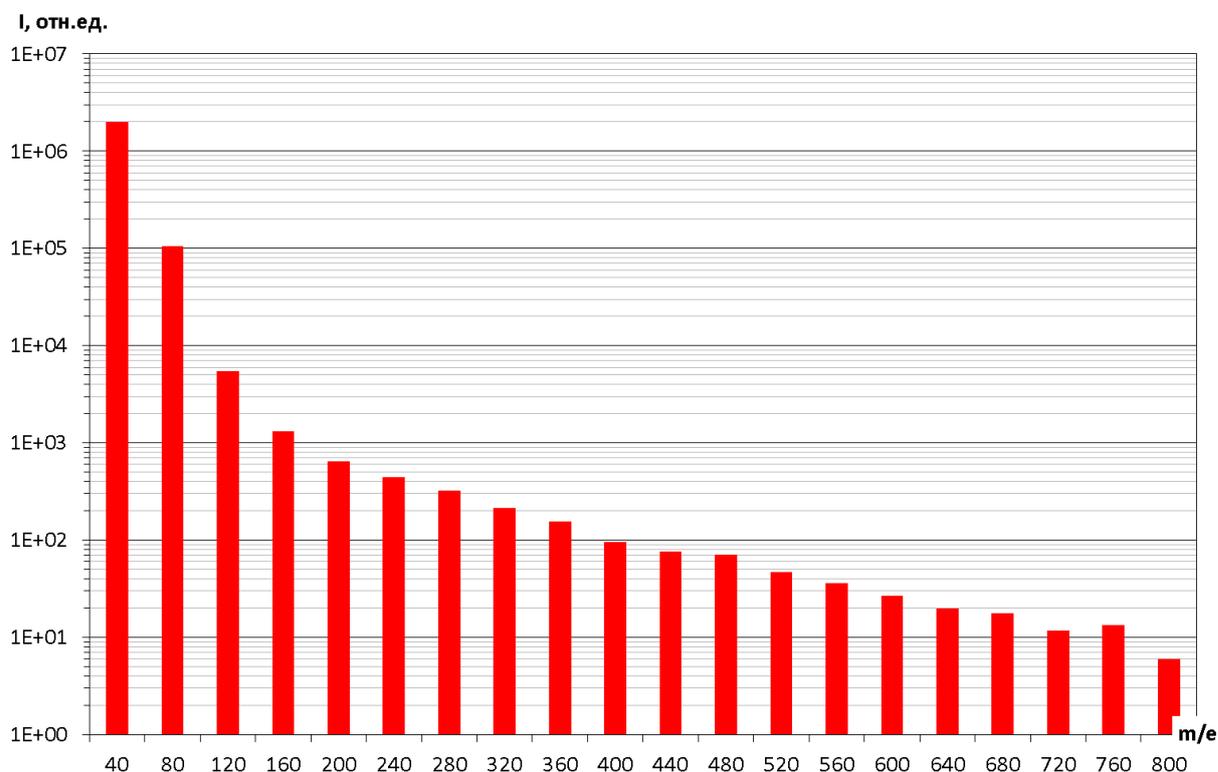


Рисунок 3.1 – Масс-спектр аргона, полученный на масс-спектрометре Hiden analytical EPIC 1000. Расстояние сопло-скиммер составляет $x = 25$ мм, положение относительно оси струи: $y = 0$ и $z = 0$).

Четырёхкомпонентная координатная система установки ЛЭМПУС-2 позволяет перемещать форкамеру вдоль оси струи (ось X), в перпендикулярной к оси плоскости (оси Y и Z), а также поворачивать форкамеру на $\pm 90^\circ$. Это позволяет, помимо измерения масс-спектров на оси сверхзвуковой струи, выполнять масс-спектрометрические исследования в любой точке и вдоль любой линии тока в струе. Примеры продольных профилей плотности мономеров и димеров молекулярного азота и поперечного профилей мономеров и димеров аргона приведены на Рис. 3.2 и 3.3, соответственно. По продольному профилю может быть определён размер струи. Так, согласно Рис. 3.2., в слабо конденсирующемся азоте, изменение интенсивностей сигналов одно- и двукратно ионизованных мономеров, а также димеров в диапазоне безразмерных расстояний вплоть до 0.5 определяется скиммерным взаимодействием. Вниз по потоку, от 0.5 до 0.8 – падением плотности при расширении. Рост интенсивности сигналов между 0.8 и 1.0 соответствует скачку уплотнения при замыкании боковых ударных волн, при котором кластеры разрушаются, вследствие чего димерная компонента остаётся постоянной. За 1.0 – дальняя область течения, как правило – дозвуковая. Поперечный профиль хорошо конденсирующегося аргона, (рис.3.3), в свою очередь, позволяет не только определить поперечные размеры сверхзвуковой струи, но и сделать определённые выводы о размерах кластеров. Рост интенсивности сигнала мономеров в области ± 15 мм от оси определяет поперечные границы потока на выбранном расстоянии от среза сопла. Изменение интенсивности сигналов внутри этого диапазона характеризует структуру струи в том или ином участке струи. Резкий рост интенсивности мономеров и димеров в центральной части поперечного профиля струи характеризует наличие большого количества кластеров разного размера. При этом столь же резкий провал интенсивности сигнала мономеров непосредственно вблизи оси потока вызван концентрацией в этой области наиболее крупных кластеров, вытесняющих с оси потока

более лёгкие, и прежде всего – мономерные частицы, а также, по-видимому, не фрагментирующих до мономеров при электронной ионизации. Погрешность измерений продольных и поперечных профилей, в зависимости от газодинамических параметров эксперимента, варьируется от 7 до 30% и выше.

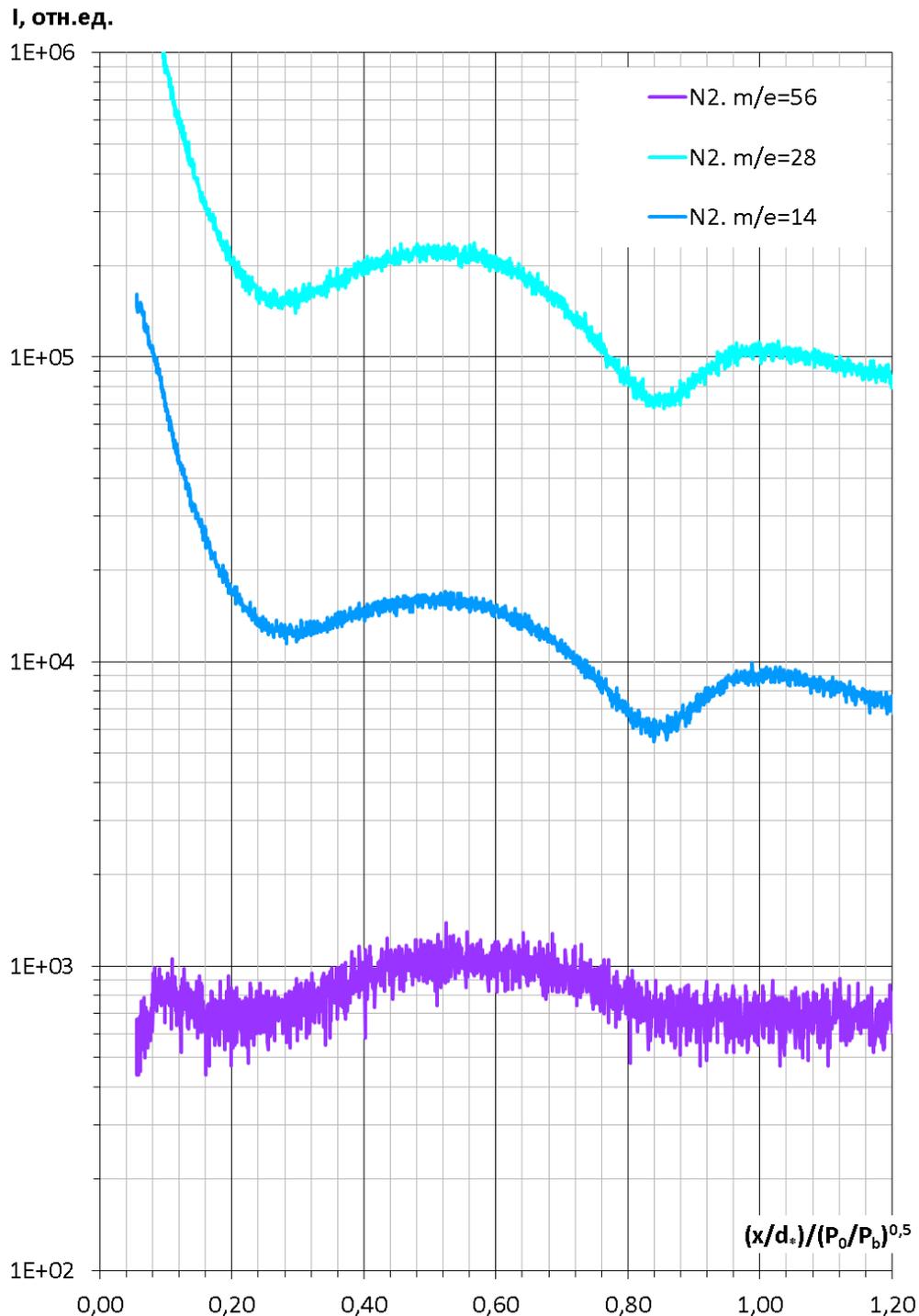


Рисунок 3.2 – Продольный профиль азота на оси струи ($y = 0$ и $z = 0$). Давление торможения $P_0 = 0.4$ МПа. Давление фона $P_h = 1.5$ Па. Сопло сверхзвуковое, $d^* = 0.17$ мм, $L = 8.2$ мм, $d_{out} = 2.4$ мм. Скиммер $d_{sk} = 0.46$ мм.

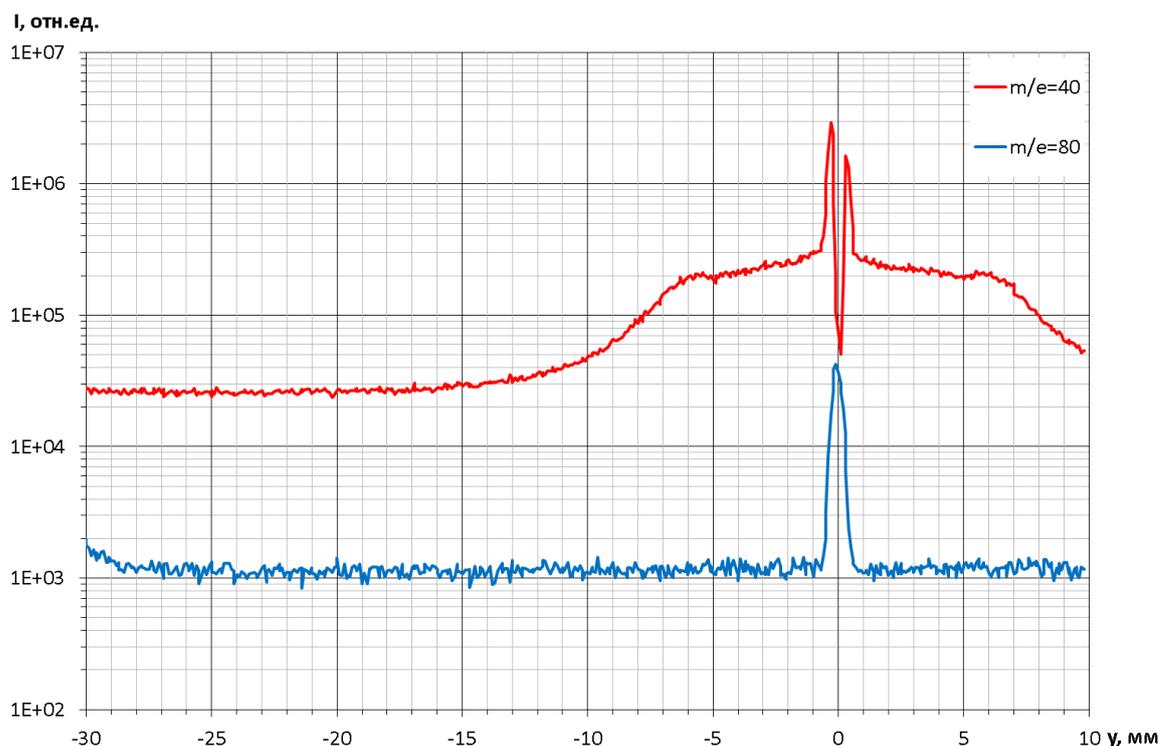


Рисунок 3.3 – Поперечный профиль плотности мономеров и димеров Ag по оси Y на расстоянии сопло-скиммер $x = 25$ мм.

Наличие электронной пушки, установленной таким образом, чтобы электронный пучок взаимодействовал с газовой струей в промежутке между соплом и скиммером, позволяет нам производить масс-спектрометрические измерения в активированном молекулярном пучке и исследовать его на наличие инициированных продуктов реакций. Оптическое окно в камере расширения, а также электронно- и ионно-пучковое оборудование, позволяет визуализировать сверхзвуковые струи, истекающие через звуковые или сверхзвуковые сопла и диагностировать возбужденное электронным пучком излучение газа.

Пример визуализации струи Ag приведен на рис. 3.4. Газ из сопла 1 истекает в разреженное пространство в виде сверхзвуковой струи 2. Электронный пучок с энергией электронов 70 эВ, пересекающий струю на расстоянии 60 мм от выходного среза сопла, хорошо сфокусирован. Яркость свечения соответствует плотности газа, свечение в котором возбуждают электроны пучка. Видно, что в приосевой зоне струи 4

свечение более яркое, что соответствует более высокой плотности газа. В области вблизи скиммера 5 виден более слабо светящийся след долгоживущего послесвечения, который мы отождествляем [26] с потоком кластеров.

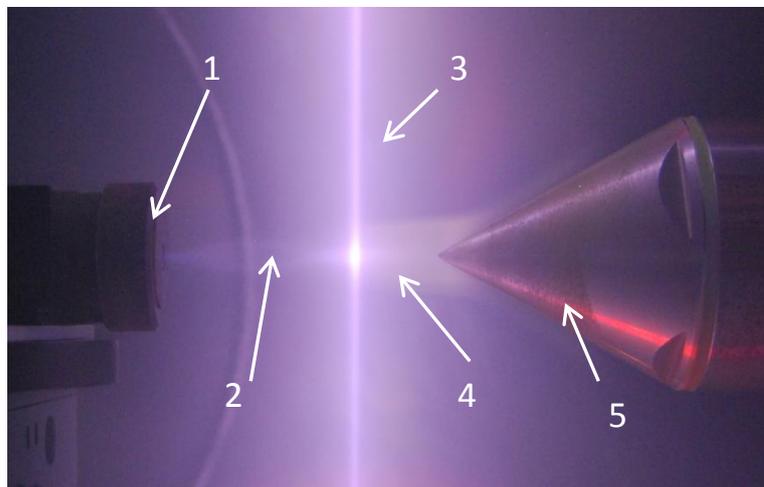


Рисунок 3.4 - Визуализация струи Ar . 1 – сопло; 2 – сверхзвуковая струя; 3 – электронный пучок; 4 – кластерный «след»; 5 – скиммер.



Рисунок 3.5 – Фотография струи азота за сверхзвуковым соплом, возбужденной расфокусированным электронным пучком.

Еще один пример визуализации струи азота, истекающей через коническое сверхзвуковое сопло, представлен на рис. 3.5. Специально расфокусированный электронный пучок пересекает веретенообразную структуру сверхзвуковой струи примерно на середине расстояния от выходного среза сопла до смыкания боковых скачков уплотнения. Менее яркое свечение начального участка струи (вблизи сопла) обусловлено возбуждением рассеянными вторичными электронами молекул истекающего газа (расстояние между газовым источником и осью электронного пучка составляет ~ 30 мм). Хорошо видна характерная

структура сверхзвуковой струи. Размер струи достаточно точно может быть определён при сопоставлении видимых размеров струи с известными размерами деталей конструкций форкамеры сопла и составляет в данном режиме ~54 мм. Естественно, что подобная визуализация возможна для любых газов и газовых смесей, а изменение расстояния от газового источника до электронного пучка позволяет диагностировать процессы в любой области истечения газов.

Визуализация потока электронным пучком позволяет определять размеры струй с погрешностью не выше 10%.

3.2 Система диагностики плазмохимического модуля

Плазмохимический модуль (ПХМ) предназначен для исследований физических и химических процессов в газовых потоках с целью разработки вакуумных технологий на их основе. В отличие от стенда ЛЭМПУС-2, предназначенного для проведения, в основном, фундаментальных исследований по направлениям молекулярной газовой динамики, физической кинетики и неравновесной плазмохимии, плазмохимический модуль ориентирован на исследования газофазных плазмохимических реакций и разработки плазмохимических технологий.

Для исследования результатов химических реакций, инициируемых электронами или ионами в кластерных газовых потоках, была разработана методика накопления и отбора жидких и газовых проб. Для накопления образующихся в результате реакций жидких продуктов использована охлаждаемая термостатом до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ жалюзийная ловушка, установленная за шиберным затвором на входе в промежуточную секцию отбора проб (см. схему установки ПХМ на Рис.2.3). Предполагается, что в случае улавливания большого количества жидкой фракции, сконденсированной на ловушке при небольших отрицательных температурах, после отсечения ёмкости с жалюзийной ловушкой от основного вакуумного объёма, при

нагреве можно будет осуществить сбор жидких продуктов для хромато-масс-спектрометрии.

Для накопления газообразных продуктов реакций нам удалось использовать гелиевый криогенный насос Cryo-Torr 8, охлаждающийся в процессе работы до температур порядка $\sim 10 - 20$ К. После отсечения промежуточной секции и криогенного насоса от основного вакуумного объёма с помощью шиберного затвора, криогенный насос размораживается. Проводится анализ замороженных продуктов реакций либо подключенным к камере сбора продуктов универсальным газовым анализатором UGA-200 фирмы Stanford Research Systems, либо с помощью отбора пробы для хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010 Plus фирмы Shimadzu. Также имеется возможность непрерывной регистрации давления и температуры в отсечённом объёме, что позволяет строить P-T диаграммы экспериментов по накоплению продуктов реакций. Результаты отбора проб будут рассмотрены в главе 4.

Наличие у установки систем электронной и ионной активации газовых струй (описание которых приведено в разделе 2.2), а также оптического окна в камере расширения дает возможность для визуального наблюдения процесса ионизации газовых струй. Примеры электронной и ионной активации сверхзвуковых струй, зарегистрированные при помощи фоторегистратора, приведены на Рис. 3.6 и 3.7.

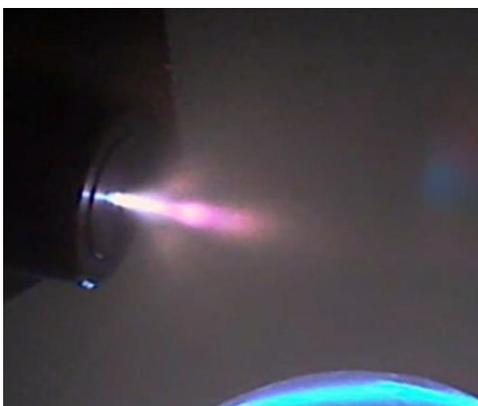


Рисунок 3.6 – Визуализация струи Ar ионами метана.



Рисунок 3.7 – Визуализация струи Ar с помощью электронного пучка.

Ионный источник фирмы ООО «Прикладная электроника» является кольцевым, диаметром ~ 100 мм. На рис. 3.6 приведен пример активации сверхзвуковой струи аргона потоком ионов метана со средней энергией ионов 0.4 кэВ. Снимок сделан через одно из окон вакуумной камеры. Внизу виден небольшой сектор источника ионов. Голубой тон свечения кольца обусловлен преимущественно линией H_{β} , а также полосами C_2 (в голубой и сине-зелёной областях спектра) и CN (в синей области) [27]. Струя (в центральной части фотографии) направлена под небольшим углом вниз и в направлении наблюдателя. Ионный источник ориентирован на струю. При этом его ось перпендикулярна оси струи. Видны: более яркая часть струи вблизи сопла, красный тон в дальней области струи, а также расходящийся конус. По-видимому, боковых скачков уплотнения.

На рис. 3.7 наблюдается свечение сверхзвуковой струи веретенообразной формы и дальнего кластерного следа, возбуждённое специально расфокусированным электронным пучком, перпендикулярным оси струи. Как и на рис. 3.4, вне области струи светится фоновый газ, который также пересекает электронный пучок. В данном примере давление фонового газа было выше, чем на рис. 3.4, так что электронный пучок дополнительно расфокусировался и породил вторичные электроны, более равномерно распределённые в наблюдаемом вакуумном объёме.

4. Анализ экспериментальных результатов

За несколько последних десятилетий выполнено множество работ и проведены десятки специализированных международных конференций, посвященных вопросу исследования и использования низкотемпературной плазмы разреженных газов в химических реакциях технологических процессов. Одним из малоисследованных вопросов плазмохимии, по нашему мнению, являются процессы инициации плазмохимических реакций в газовых кластерах.

В данной работе мы рассмотрим вариант применения процессов кластерообразования в плазмохимической конверсии углеводородов при использовании активации электронами с целью повышения эффективности процессов конверсии. Решение данной задачи нами выполнено на базе двух экспериментальных установок, созданных в отделе прикладной физики Новосибирского государственного университета: универсального газодинамического вакуумного стенда ЛЭМПУС-2 и экспериментального плазмохимического стенда.

Для решения поставленных задач была проведена серия экспериментов по изучению процессов формирования кластеризованных потоков и возможностям их регистрации.

4.1. Экспериментальные исследования на ПХМ

4.1.1. Особенности формирования сверхзвуковых струй при конденсации

Механизмы формирования до-, транс- и сверхзвуковых течений при расширении газа в вакуум через звуковые и сверхзвуковые сопла подробно изучены теоретически и экспериментально. Интерес исследователей к данному вопросу связан с широким кругом прикладных задач, реализуемых посредством таких течений. Отладка методики визуализации

струй на наших стендах обеспечило новые возможности изучения формы и структуры сверхзвуковых кластеризованных потоков.

В ходе экспериментов по визуализации струй аргона за сверхзвуковыми соплами при высоких значениях давления торможения, т.е. в условиях образования в струе кластеров [27], была зафиксирована необычная форма течения, пример которой при истечении из сверхзвукового сопла представлен на рисунке 4.1. Параметры в представленном эксперименте составили: давление торможения – $P_0 = 0.3$ МПа, диаметр критического сечения сопла – $d^* = 0.22$ мм, длина – $l = 17$ мм и с диаметр среза сопла – $D = 2.5$ мм. Первичная струя имеет форму и размеры (длина 44 мм, максимальный диаметр 12 мм), соответствующие представлениям о параметрах истечения для сверхзвуковых струй.

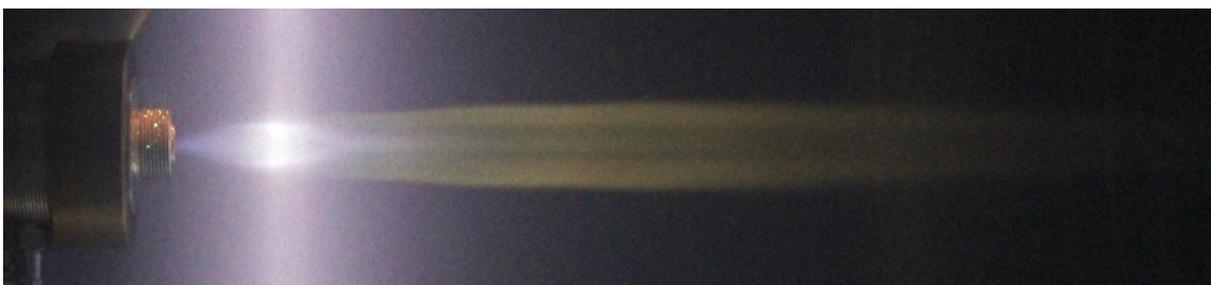


Рисунок 4.1 – Фотография струи аргона за сверхзвуковым соплом в условиях конденсации.

Из приведенной фотографии видно, что обнаруженный дальний след имеет сложную форму и размеры, примерно в шесть раз превосходящие первичную “бочку” в направлении оси течения и в два раза в поперечном направлении. Данный след обнаружен только в режимах, когда при сверхзвуковом истечении формируются кластеры большого размера: при истечении аргона из сверхзвуковых сопел, тогда как в гелии и азоте отсутствовал. Поэтому нами высказано предположение о формировании вторичной кластерной струи. Из экспериментов по визуализации определены форма и размеры обнаруженного следа, а также выявлена сложная слоистая структура этого следа [26].

Таким образом, при изучении сверхзвуковых потоков в условиях

образования больших кластеров следует учитывать изменения структуры и формы струй. Детальный анализ обнаруженных особенностей выходит за рамки настоящей работы.

4.1.2. Инициация, сбор и анализ продуктов плазмохимических реакций

Активация сверхзвукового потока газовой смеси электронным пучком, а также потоком ионов может инициировать химические реакции, приводящие к образованию новых продуктов [28–30]. Порядок отбора проб продуктов плазмохимических реакций на стенде описан в пункте 3.2. Были проведены эксперименты по истечению струй углеводородов с накоплением газовых проб системой сбора и анализа продуктов реакций, в которых определена эффективность отбора и оптимизирована методика улавливания продуктов.

В результате эксперимента по накоплению пропан-бутановой газовой смеси (пропан – 65.5%, бутан – 29%, малые примеси – 5.5%) жалюзийной ловушкой обнаружено, что эффективность накопления газовых продуктов меньше 0.01%. Данный результат был ожидаемым, т.к. жалюзийная ловушка изначально предназначена для улавливания жидких и твердых продуктов и её эффективность для улавливания газовых продуктов крайне низка. В данном случае зафиксировано, что в процессе истечения струи смеси без внешнего активирующего воздействия, несмотря на отрицательную температуру на ловушке, сколько-нибудь значимого количества конденсата уловить не представляется возможным. Причина, прежде всего, заключается в конструктивной особенности системы улавливания, расположенной далеко от газового источника, из-за чего на ловушку поступали только рассеянные на фоновом газе, «тёплые» продукты. Поэтому использование жалюзийной ловушки будет актуально только при появлении жидких и твердых продуктов реакций.

Также была проведена серия экспериментов по накоплению пропан-бутановой газовой смеси в крионасосе. Пример изменения давления откачиваемой смеси от времени на входе в крионасос, регистрируемого датчиком Series 925 MicroPirani в диапазоне $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^5$ Па, а также изменения температуры на входной панели крионасоса, контролируемой собственной термопарой, приведен на рис. 4.3. Показания температурного датчика зависят от толщины слоя замороженного откачиваемого вещества, расхода газа и, следовательно, скорости накопления этого вещества на криопанелях насоса. Поэтому, несмотря на рост температуры на этом датчике во время напуска газа, скорость откачки крионасосом остается стабильной, о чем свидетельствует отсутствие роста давления на входе в крионасос и в откачиваемом объеме при стационарном процессе истечения газовой смеси из сопла. Следовательно, температурные данные на панелях крионасоса не характеризуют реальную температуру заморозки, а могут быть использованы только в качестве индикатора.

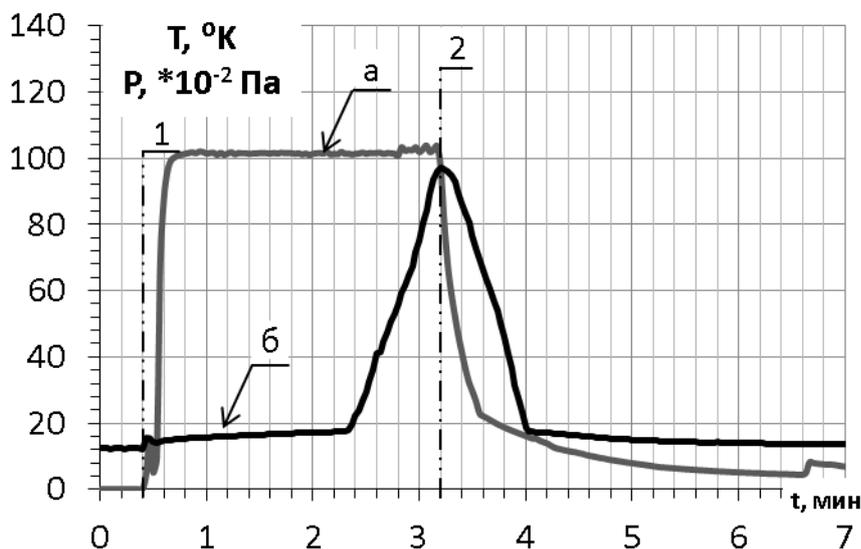


Рисунок 4.3 – Изменение давления (а) и температуры (б) на крионасосе в ходе эксперимента по отбору пробы. Подача газа в эксперименте началась в момент (1) и закончилась в момент (2).

Нами установлено, что при достаточно большом времени подачи газа замороженный на криопанель слой откачиваемого газа становится слишком толстым, и, вследствие ограничений по теплопроводности,

температура внешнего слоя замороженного газа повышается, что, в свою очередь, приводит к прекращению процесса конденсации газа на криопанелях даже при их активном охлаждении. Соответственно, определено, что наиболее эффективным методом накопления продуктов реакций является метод циклического накопления газа, пример которого можно увидеть на рис. 4.4.

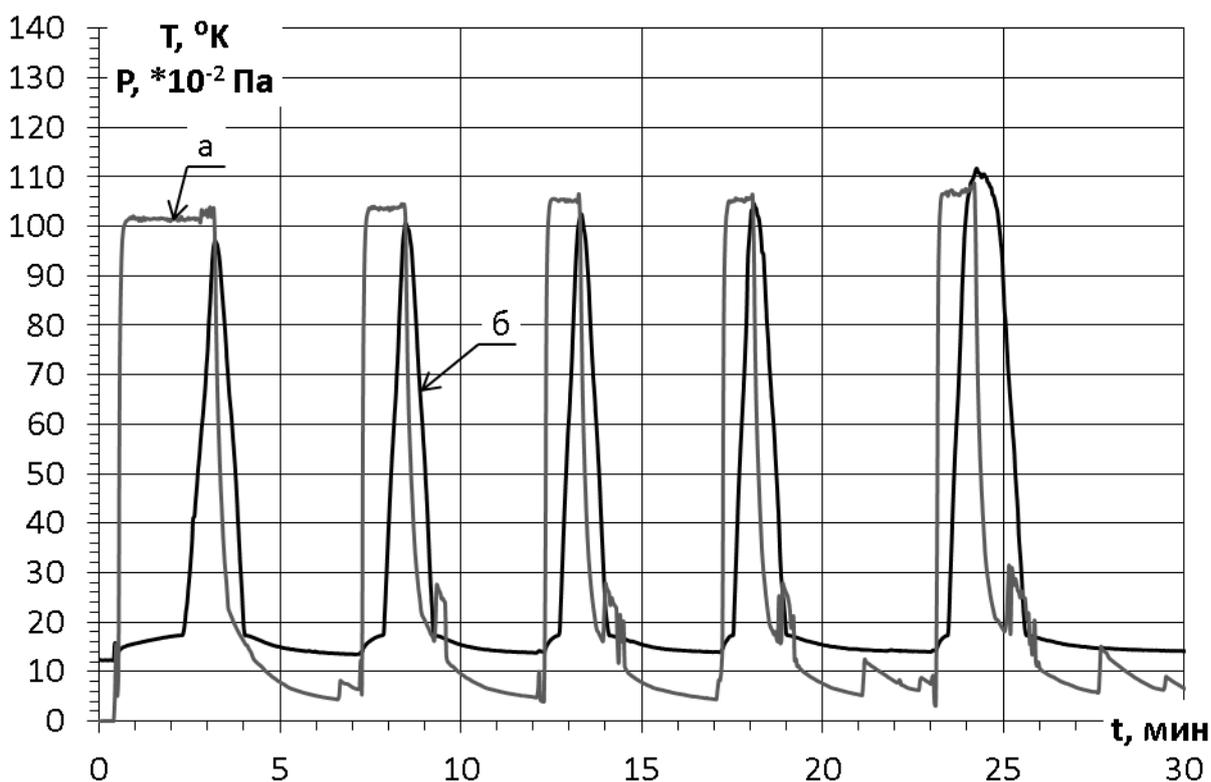


Рисунок 4.4 - Изменение давления (a) и температуры (б) на крионасосе в ходе эксперимента по отбору пробы методом циклического накопления.

В дальнейших экспериментах по накоплению газовой пробы в крионасосе при активации электронным пучком пропан-бутановой смеси, подаваемой через сопловой блок, информация о составе сконденсированных веществ оценивалась по данным хромато-масс-спектрометрии при размораживании криоловушки после завершения цикла активации и отсечения камеры с газовым источником.

Пример результата хромато-масс-спектрометрического экспресс-анализа газовой пробы в эксперименте по активации сверхзвуковой струи смеси пропан-бутан-изопентан электронным пучком приведен на рис. 4.5.

Использовалось сверхзвуковое сопло с диаметром критического сечения $d^* = 0.146$ мм, среза – $d_s = 2.46$ мм и длиной $l = 8.0$ мм. Давление торможения составляло 0.3 МПа. Энергия электронов на выходе из источника составила 15 кэВ при токе электронного пучка ~16 мА. Как и в известных случаях воздействия газового разряда [31, 32], под действием пучка высокоэнергетичных электронов углеводороды разлагаются на более легкие компоненты. Как следует из приведенного графика, доля изопентана упала в 4 раза, бутана – примерно в 2.5 раза, тогда как доля метана возросла в 3, а этана – в 2 раза.

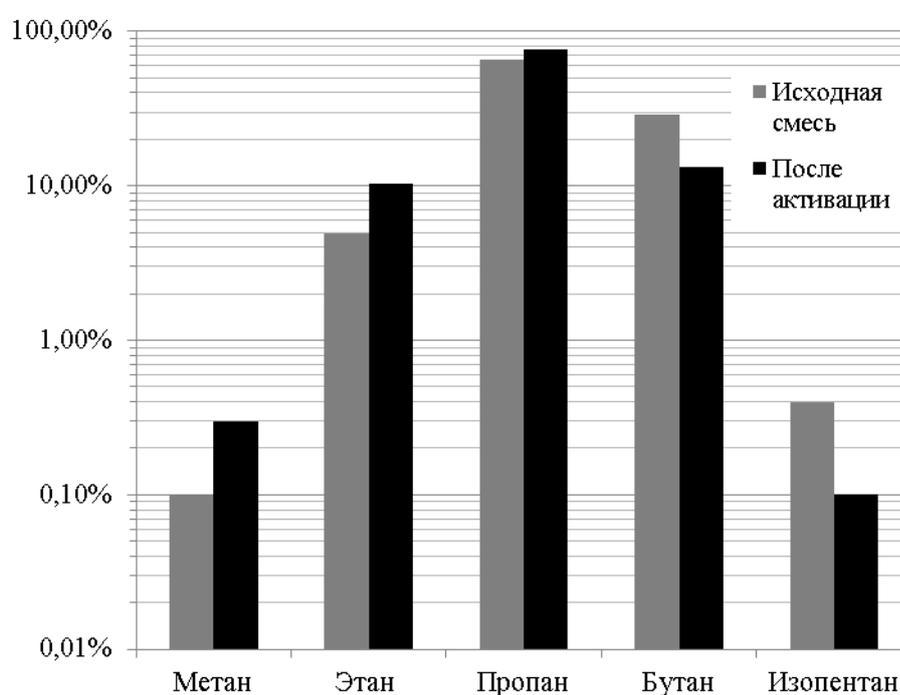


Рисунок 4.5 – Сравнение концентраций исходной газовой смеси и газовой смеси после активации электронным пучком.

Оборудование установки позволяет использовать для активации газовых потоков не только электронный пучок, но также и поток ионов. В работе выполнена серия измерений по активации сверхзвуковых струй ионами. Установлено, что в критических режимах работы источника ионов, при скачкообразной перегрузке по току (плотность тока при перегрузке не менее 10 мА/см^2), наблюдается возникновение яркого свечения газовой струи в отличие от слабо видимого свечения в обычном

режиме. Такая картина повторяется в различных сочетаниях газов, истекающих из сопла и из ионного источника. Процесс перехода происходит следующим образом: после изменения режима работы источника и резкого роста ионного тока наблюдается возникновение свечения струи вблизи сопла в области максимальной плотности, которое в течение 2-3 секунд распространяется на весь ее объем. При выключении ионного источника процесс гашения протекает в обратном порядке, от периферии струи к соплу.

Пример активации сверхзвуковой струи аргона потоком ионов метана со средней энергией ионов 0.4 кэВ приведен на рис. 4.6. Снимок сделан через одно из окон вакуумной камеры. Внизу виден небольшой сектор источника ионов диаметром ~ 100 мм со светящимся кольцом. Голубой тон свечения кольца обусловлен преимущественно линией H_{β} , а также полосами C_2 (в голубой и сине-зелёной областях спектра) и CH (в синей области) [27]. Струя (в центральной части фотографии) направлена под небольшим углом вниз и в направлении наблюдателя. Ионный источник ориентирован на струю. При этом его ось перпендикулярна оси струи. Хотя форма светящегося объекта напоминает обычную структуру сверхзвуковой струи, чётко прослеживаются особенности, которые в настоящее время не нашли своего объяснения и продолжают изучаться: на продольной оси струи, за областью смыкания боковых скачков уплотнения, наблюдается светящийся объем газа, форма которого может меняться от шарообразной до эллипсоидной или гантелеобразной, в зависимости от параметров торможения.

Похожая картина наблюдается и при ионизации струи метана потоком ионов аргона. Необычен также расходящийся под углом примерно в 45° к оси потока слабо светящийся конус, наблюдаемый только в струях аргона при высоких значениях давления торможения, т.е. в условиях образования больших кластеров. Изучение обнаруженного процесса предполагается после переноса необходимого оборудования на установку

ЛЭМПУС-2 и переход на импульсный режим истечения газовых струй, который обеспечит более широкий диапазон давлений торможения, геометрических размеров струй и условий по конденсации.

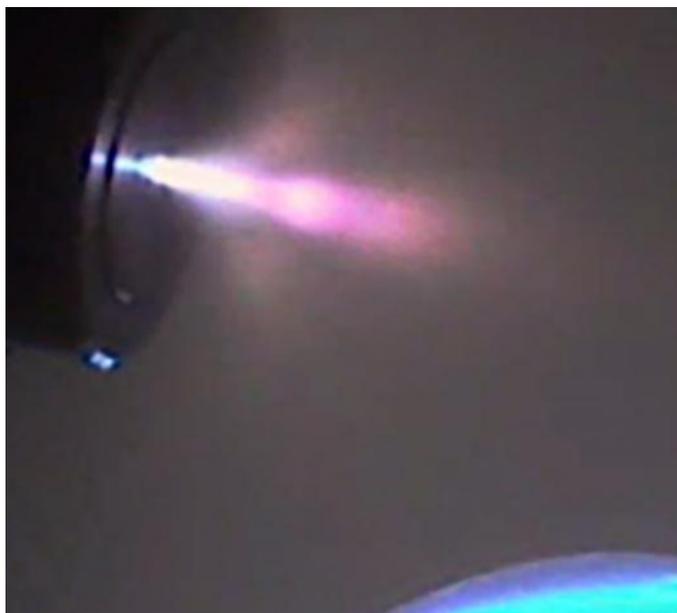


Рисунок 4.6 – Активация струи аргона ($P_0 = 0.35$ МПа, $P_h = 500$ Па) ионами метана.

4.2. Экспериментальные результаты, полученные на установке ЛЭМПУС-2

4.2.1. Оптимизация параметров кластированных пучков

Процессу корректного формирования молекулярных пучков мономеров из сверхзвуковых струй (здесь и далее термин «молекулярный пучок» будет использован в более широком смысле, т.е. как для пучков молекул, так и для пучков атомов или пучков кластеров) посвящено множество работ, например, [33-38]. В зависимости от геометрии системы скиммер-коллиматор-детектор рассеяние частиц сверхзвукового молекулярного пучка на фоновом газе будет различным. Поэтому определение рассеяния молекулярного пучка из-за скиммерного взаимодействия и на остаточном газе секций молекулярно-пучковой установки, строго говоря, являются неизменным сопутствующим продуктом для любого тщательного исследования (см., например, [36, 37]).

В условиях конденсации процесс формирования сверхзвукового кластированного молекулярного пучка происходит иначе, чем в отсутствие кластеробразования. Фоновый газ практически полностью состоит из мономеров, а в сверхзвуковых струях газов или газовых смесей в условиях развитой конденсации массы кластеров превышают массу мономера на два, три и даже четыре порядка. В этих условиях дифференциальное сечение рассеяния кластеров на фоновом газе существенно меньше, чем при мономер-мономерном взаимодействии.

Нами проведена серия экспериментов по определению режимов максимально возможных расходов газов через скиммер молекулярно-пучковой системы без существенного искажения параметров молекулярного пучка в различных условиях по кластеробразованию. Эксперименты проводились на хорошо конденсирующемся аргоне. Вариация давления фонового газа в послескиммерной секции производилась с помощью дозированного напуска в послескиммерную секцию аргона через боковой натекаТЕЛЬ. Давление фонового газа в секции детектора поддерживалось постоянным и достаточно низким, менее $2 \cdot 10^{-5}$ Па. Эксперименты выполнены с использованием масс-спектрометра Hiden Analytical EPIC1000 в сверхзвуковом потоке аргона за звуковым соплом при вариации давления торможения от 0.1 до 0.6 МПа.

Как видно из рис. 4.7, при высоких значениях давления торможения, т.е. при наличии кластеров большого размера регистрируемый масс-спектрометром сигнал не искажается при более высоких значениях давления фонового газа в послескиммерной секции. Следовательно, при исследованиях в кластированных потоках у экспериментаторов имеется возможность увеличивать расход газа в послескиммерную секцию примерно в десять раз без искажения измеряемых величин.

Очевидно, что не менее сильное влияние кластерная струя оказывает и на процесс формирования молекулярного пучка с помощью скиммирования. Поэтому оптимальные условия формирования

кластированных молекулярных пучков иные, чем рекомендованные и традиционно используемые для мономерных потоков [33-35], и их определение предстоит выяснить при варьировании размеров и формы скиммеров, что выходит за рамки настоящей работы.

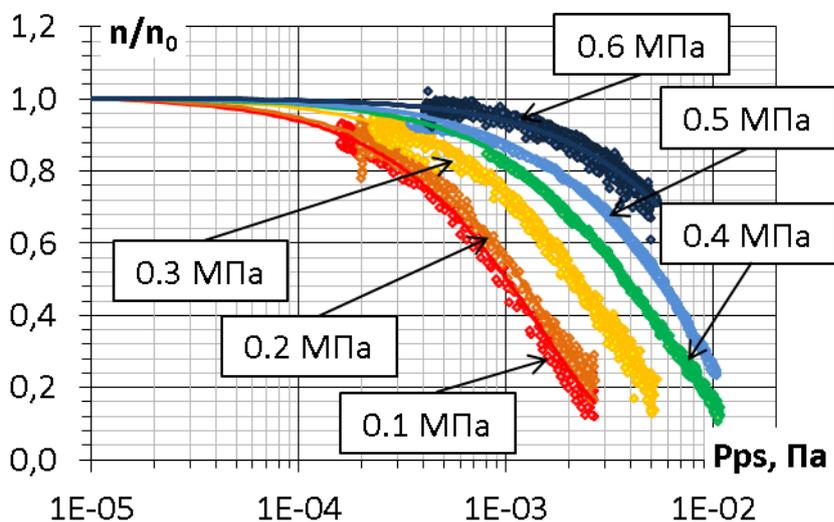


Рисунок 4.7. Зависимость плотности молекулярного пучка аргона n , нормированной к максимуму n_0 , в отсутствие рассеяния, от давления P_{ps} в послескиммерной секции. Сопло звуковое $d^* = 0.22$ мм. Скиммер $d_s = 0.46$ мм. Расстояние до скиммера – 26 мм.

4.2.2. Особенности регистрации кластированных потоков масс-спектрометрами с электронной ионизацией частиц и ограниченным диапазоном масс

Масс-спектрометрический метод диагностики основан на разделении ионов по отношению m/e и измерении соответствующих токов. Соответственно, в имеющемся в нашем распоряжении масс-спектрометре производится ионизация регистрируемого молекулярного пучка электронами. Как нам известно, из проведенного литературного обзора, из-за воздействия электронной ионизации часть кластеров в молекулярном пучке фрагментирует, и поэтому регистрируемый нами масс-спектр не является истинным масс-спектром молекулярного пучка.

В наших дальнейших экспериментах мы используем молекулярные пучки различных газов, формируемые при давлении торможения от 0.1 до 0.6 МПа. Согласно модели Хагены средний размер кластеров в

молекулярном пучке аргона и азота для указанных давлений торможения приведен в таблице 1. Согласно данным таблицы 1, расчетные средние размеры кластеров аргона достаточно велики. Однако из-за ограниченного диапазона регистрации масс-спектрометра мы не в состоянии зарегистрировать кластеры аргона размером свыше 25, азота – свыше 35. Пример регистрации масс-спектров кластированных молекулярных пучков аргона для давлений торможения от 0.1 до 0.6 МПа приведен на рис. 4.8.

Таблица 1. Расчет параметра Хагены и среднего размера кластеров аргона и азота для разных значений давления торможения (сопло сверхзвуковое: $d^* = 0.17$ мм, $d_{out} = 2.35$ мм, $l = 8.2$ мм).

P ₀	Ar		N ₂	
	Г*	N	Г*	N
МПа				
0.1	1230.41	54	192.39	3
0.2	2460.81	274	384.78	8
0.3	3691.22	710	577.17	16
0.4	4921.62	1396	769.56	25
0.5	6152.03	2359	961.95	36
0.6	7382.43	3621	1154.34	46

Нетрудно видеть, что с ростом давления торможения и, соответственно, размера кластеров, интенсивность сигналов кластерных ионов растёт, тогда как мономерной компоненты падает. Исключение составляют данные при P₀ = 0,1 МПа, поскольку в этом режиме струя сильно искажена из-за размытых боковых скачков уплотнения. Следует отметить также, что достоверность измерений существенно снижается при падении амплитуды сигнала более чем на 6 порядков.

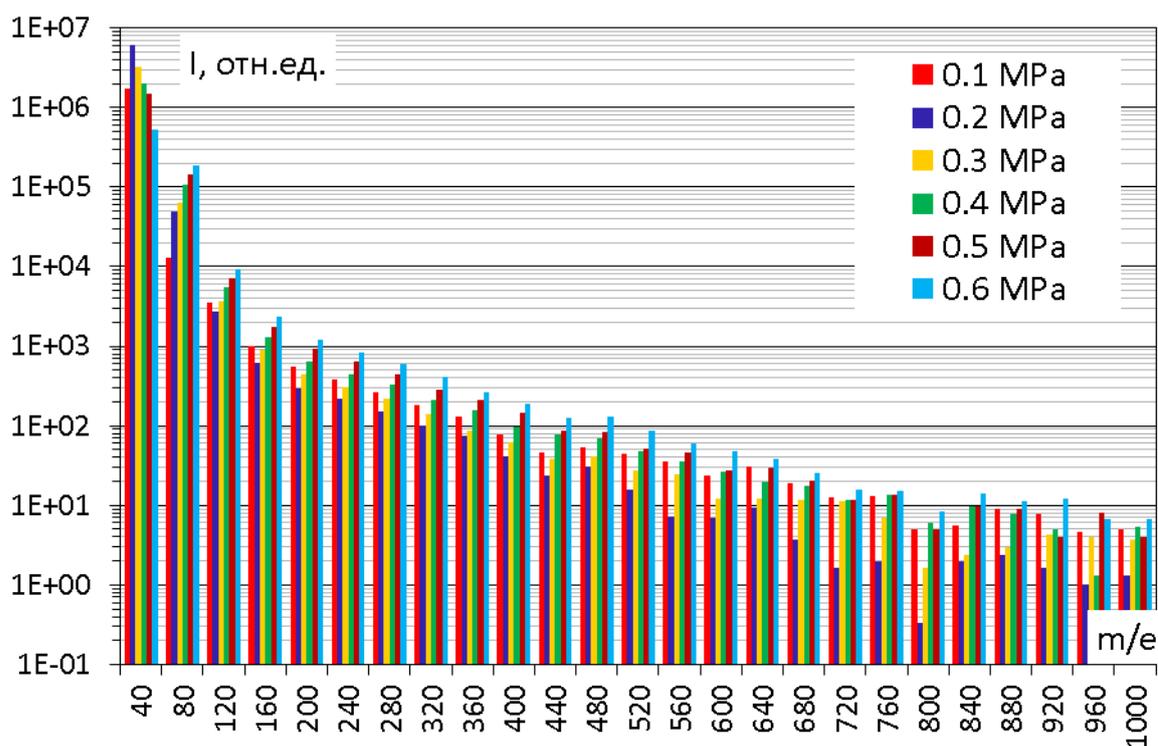


Рисунок 4.8 – Пример масс-спектра аргона, нормированного на интенсивность пиков мономера. Сопло сверхзвуковое: $d^* = 0.17$ мм, $d_{out} = 2.35$ мм, $l = 8.2$ мм. Скиммер: $d_s = 0,46$ мм. Расстояние сопло-скиммер $x = 25$ мм.

Несмотря на то, что с помощью имеющегося масс-спектрометра невозможно зарегистрировать кластеры большого размера, их наличие можно зафиксировать путем регистрации поперечного профиля плотности сверхзвуковой струи. Как известно, при расширении сформированного молекулярного пучка более легкие кластеры рассеиваются сильнее, а более тяжелые меньше, значит, самые тяжелые кластеры сконцентрированы на оси пучка.

Пример поперечных профилей аргона и азота приведен на рис. 4.9. Видно, что в азоте (синяя линия) профиль струи имеет обычную форму. Поскольку расстояние от сопла невелико, плотность на оси струи максимальна. Слева и справа от оси видны уступы, вызванные боковыми скачками уплотнения. Форма профиля мономера аргона (красная линия) в основном повторяет профиль азота, хотя поперечный размер струи аргона несколько больше. Однако в узкой приосевой части наблюдается резкий, примерно на порядок, скачок величины сигнала. В этой же области

наблюдается и пик димеров (зелёная линия). Непосредственно вблизи оси обнаруживается ещё более резкий, на два порядка, провал сигнала мономеров, так что амплитуда пика димера оказывается больше амплитуды мономеров аргона. Такую особенность профиля аргона мы связываем с наличием в приосевой области значительного количества больших кластеров. Соответственно, при регистрации поперечного профиля интенсивности молекулярного пучка наличие провала в профиле мономерного сигнала на оси пучка косвенно свидетельствует о присутствии в струе кластеров большого размера.

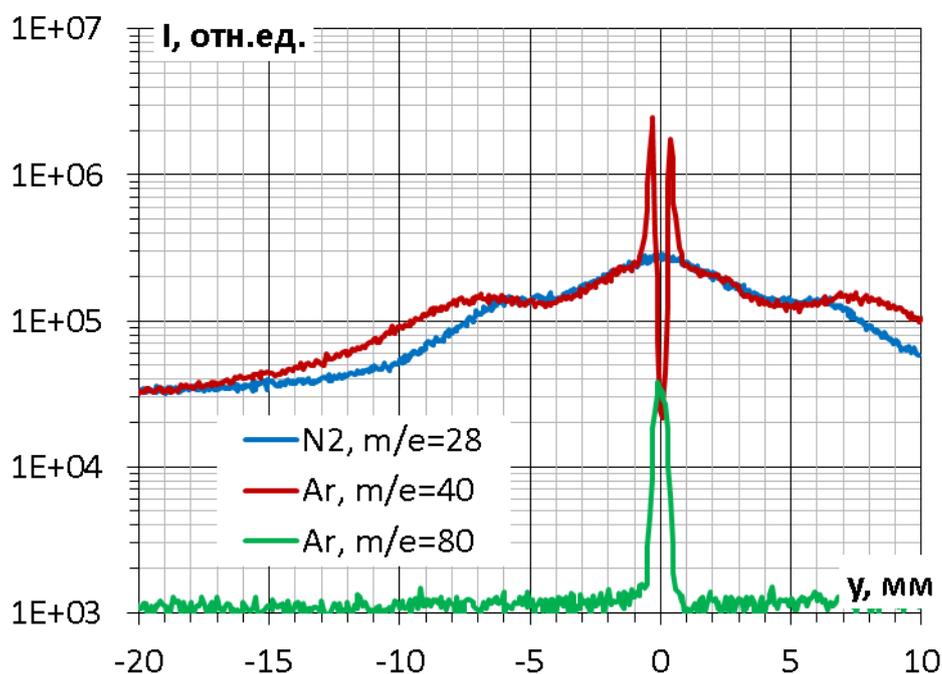


Рисунок 4.9 – Поперечный профиль плотности мономеров Ar и N₂ по оси Y на расстоянии сопло-скиммер $\frac{x}{d^* \cdot \sqrt{\frac{P_0}{P_h}}}$ = 0.4. Давление торможения $P_0 = 0.4$ МПа.

4.2.3. Изучение кластеризации в смесях метана с благородными газами

В настоящее время аналитическое решение задачи об образовании смешанных ван-дер-ваальсовых комплексов в сверхзвуковых потоках газовых смесей отсутствует из-за сложности и многообразия определяющих параметров. Во многих случаях, особенно для

многокомпонентных газовых сред и сложных молекулярных газов, только экспериментальные исследования позволяют определить механизм и оптимизировать условия формирования смешанных комплексов различного состава. Применение в экспериментах масс-спектрометрии позволяет, при некоторых условиях, отнести измеряемые величины к кластерам, содержащим вполне определенное число атомов известного химического элемента. Использование смесей целесообразно также в тех случаях, когда в сверхзвуковой струе исследуемого газа образование кластеров затруднено. В качестве примера такого процесса можно привести истечение метана. Температура конденсации метана в нормальных условиях выше, чем у аргона. Тем не менее, в сверхзвуковом потоке аргон прекрасно конденсируется, тогда как в потоке чистого метана не удаётся обнаружить сколько-нибудь заметного количества хотя бы димеров [39]. Изучение конденсации малой примеси метана в аргоне показало, что в смеси, в отличие от чистого метана, регистрируются как олигомеры метана, так и смешанные комплексы аргон – метан.

Пример зарегистрированного спектра [39] в смеси 10% CH_4 + 90% Ar приведен на рис. 4.10. Несмотря на малую амплитуду некоторых масс, массовые пики олигомеров как метана, так и его радикалов, в том числе не отмеченные стрелками и надписями на рисунке, вполне могут быть отождествлены. Обнаружено также наличие, в приведенном и аналогичных масс-спектрах, протонированного метана, который является хорошо известным продуктом ионизации кластеров метана, что, по-видимому, является свидетельством повышенной кластеризации метана в смеси с аргонem.

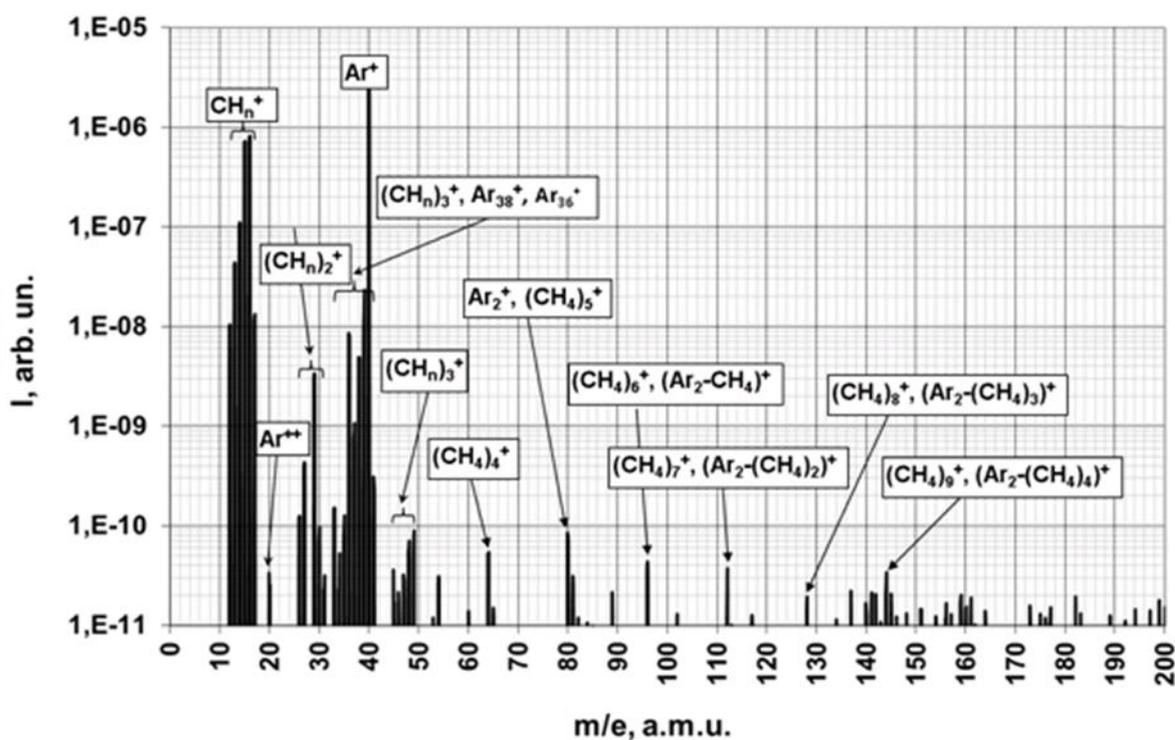


Рисунок 4.10 – Пример масс-спектра смеси 10% CH₄ + 90% Ar [39].

Ряд экспериментов по регистрации продольных и поперечных профилей плотности выполнен в гелий-метановой смеси 95% He + 5% CH₄. На полученных профилях мы можем заметить появление пиков димеров и тримеров метана, что свидетельствует об эффективности использования буферного одноатомного газа в качестве утилизатора избыточной энергии для формирования кластеров трудно конденсируемых газов.

Пример регистрации поперечных профилей плотности в струях чистого метана и смеси гелий – метан на большом расстоянии от среза сопла приведен на рис. 4.11. Как видно из представленных данных, структура поперечного профиля в струе чистого метана (линия синего цвета) имеет традиционный вид: ярко выраженные боковые скачки уплотнения, пологий профиль центральной части струи и отсутствие димеров (жёлтая линия). В смеси с гелием, который является газом носителем, струя более узкая, чем в чистом метане (профиль гелия приведен ярко красной линией), тогда как мономерная компонента метана, (зелёная линия) по амплитуде значительно превышающая исходную пропорцию (95%He + 5% CH₄), обнаруживает провал амплитуды сигнала в

приосевой области. В этой же области наблюдается пик димеров метана (голубая линия). Наличие провала мономерного пика вблизи оси, а также наличие пика димеров свидетельствует об образовании кластеров метана в потоке смеси гелия с малой примесью метана.

Таким образом, в экспериментах с метаном и другими углеводородами молекулярно-пучковая масс-спектрометрия обеспечивает возможность обнаружения процесса кластерообразования в сверхзвуковых струях и присутствие на оси струи кластеров большого размера.

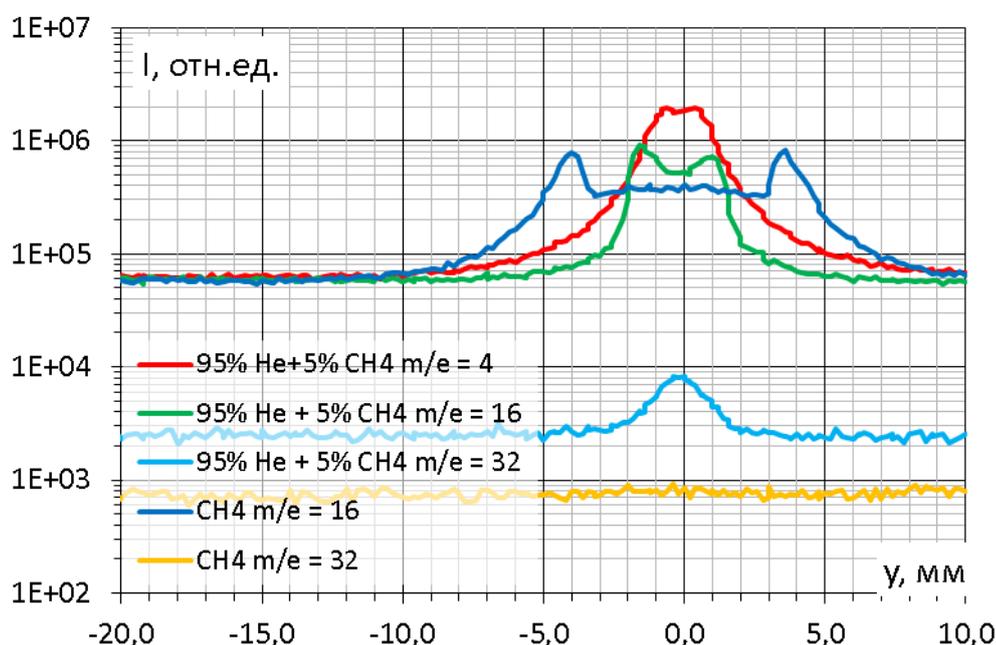


Рисунок 4.11 – Пример поперечного профиля в струе чистого метана и смеси гелий-метан (95% He + 5% CH₄). Давление торможения $P_0 = 0.4$ МПа. Расстояние сопло-скиммер $x = 25$ мм.

4.2.4. Конверсия метана в низкотемпературной плазме разреженного газа

Традиционно при разработке нефтяных месторождений попутный нефтяной газ (смесь метана – свыше 70%, этана, пропана и бутана) принято сжигать, так как существующая технология нефтедобычи не предусматривает его переработку непосредственно в местах добычи. Как результат, около 10% углеводородного сырья, содержащегося в

месторождении, не только не используется в экономике, но и способствует дополнительному загрязнению земной атмосферы [40].

Технологии переработки легких углеводородов существуют уже давно, однако они базируются на использовании катализаторов, как, например, в процессе Фишера-Тропша, ориентированы на стационарное производство, и на удаленных нефтепромыслах практически неприменимы. Нужно также учитывать, что любой многотоннажный товарный продукт надо вывозить, а единственный доступный высокопроизводительный транспорт жидких продуктов на месторождении - нефтепровод.

Интерес к изучению процессов химических превращений метана, его конверсии в тяжелые, и прежде всего – жидкие углеводороды или оксигенаты непосредственно в местах газонефтедобычи обусловлен технологическими потребностями [41] и не ослабевает на протяжении многих лет. В этой ситуации чрезвычайно привлекательной представляется разработка технологии прямого, минуя стадию получения синтез-газа, способа конверсии природного и нефтяного попутного газа в тяжелые углеводороды, реализуемого на компактном высокопроизводительном устройстве. Получаемая жидкость должна быть пригодна для транспортировки нефтепроводом, т.е. давление ее насыщенных паров не должно превышать 0.5 избыточной атмосферы. Такая постановка задачи прямо указывает на целесообразность использования для ее решения методов и подходов, базирующихся на плазмохимических процессах в газовой фазе: большие сечения взаимодействия ионизованных и активированных частиц обеспечивают чрезвычайно высокие скорости любых столкновительных процессов.

К сожалению, до сих пор не удается осуществить пригодный для промышленной технологии синтез тяжелых углеводородов из природного нефтяного газа плазмохимическими методами, воздействуя на сырье самостоятельным или несамостоятельным разрядом [32, 42-60].

Существенный успех, достигнут только в процессах деструкции, например, получении водорода из метана [61-64].

Одна из попыток конверсии лёгких углеводородов электронно-пучковой активацией потока была предпринята в работах [40, 65]. На рис. 4.12 приведен масс-спектр в диапазоне масс $1 < m/e < 43$, иллюстрирующий воздействие электронного пучка на сверхзвуковой поток метана, заимствованный из работы [40]. По оси ординат отложены относительные величины зарегистрированных массовых пиков при включённом электронном пучке, $(I/I_{m/e=16})_{eb}$, нормированные на их значения в отсутствие активации, $(I/I_{m/e=16})_0$ и обозначенные на рисунке как I_{norm} .

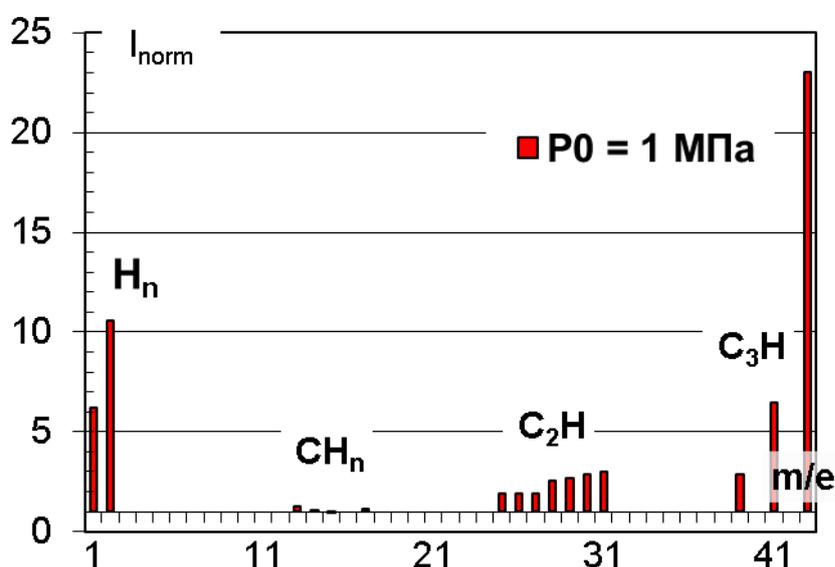


Рисунок 4.12 – Сравнение масс-спектров метана до (индекс 0) и после (индекс eb) воздействия электронным пучком, $I_{norm} = (I/I_{m/e=16})_{eb} / (I/I_{m/e=16})_0$ [40].

Из графика видно, что активация потока электронами практически не влияет на относительную интенсивность пиков CH_n , однако приводит к значительному изменению на других массах. Увеличение доли свободного водорода (H , H_2), а также относительной доли комплексов C_2H_n , C_3H_n , возможно, является следствием инициации в потоке химических реакций синтеза. Однако использование авторами [40] смеси метана с малыми добавками этана, пропана, бутана и пентана в пропорциях, свойственных составу попутного нефтяного газа в местах добычи, возможно, привело к конденсации в струе, инициируемой малыми примесями более тяжёлых

углеводородов.

Нами предпринята попытка совмещения электронно-пучковой активации сверхзвукового потока углеводорода с формированием кластеров с целью инициации электрон-стимулированной конденсации, а также электронной сшивки молекул в кластере. Для этой цели был выбран этилен, который, как показали предварительные опыты, конденсируется в сверхзвуковом потоке. Результаты этого эксперимента приведены далее.

4.2.5. Влияние электронно-пучковой активации на сверхзвуковую струю этилена.

В экспериментах по активации электронным пучком кластированной сверхзвуковой струи этилена получены продольные и поперечные профили плотности и масс-спектры (в молекулярном пучке, сформированном из этой струи), при различных расстояниях сопло-скиммер, до и после активации электронным ударом.

В ходе измерения продольных профилей плотности этилена при электронно-пучковой ионизации обнаружено появление пиков димеров, тримеров, тетрамеров и пентамеров этилена (см. рис. 4.13), которые не наблюдались в продольных профилях этилена, измеренных без электронно-пучковой ионизации сверхзвуковой струи.

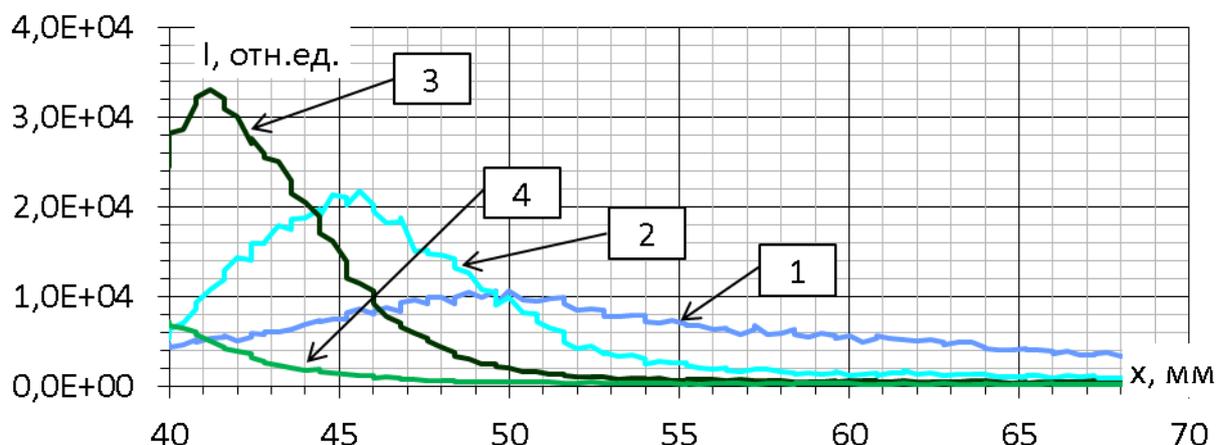


Рисунок 4.13 – Продольный профиль димеров (1), тримеров (2), тетрамеров (3) и пентамеров (4) этилена после ионизации электронным пучком. Давление торможения $P_0 = 0.4$ МПа.

На расстояниях по оси X , соответствующих максимумам сигналов продольных профилей олигомеров этилена (рис. 4.13), были проведены измерения масс-спектров молекулярного пучка до и после ионизации электронным ударом. Для того, чтобы учесть эффекты падения плотности струи вследствие расширения потока после воздействия электронного пучка и построить график величины, отражающей влияние активации электронным пучком на интенсивность массовых пиков в масс-спектре, были построены графики $I_{\text{norm}} = (I_{m/e=28})_{\text{eb}} / (I_{m/e=28})_0$ аналогичные приведенному на рис. 4.12. Эти графики для различных расстояний сопло-скиммер приведены на рис. 4.14.

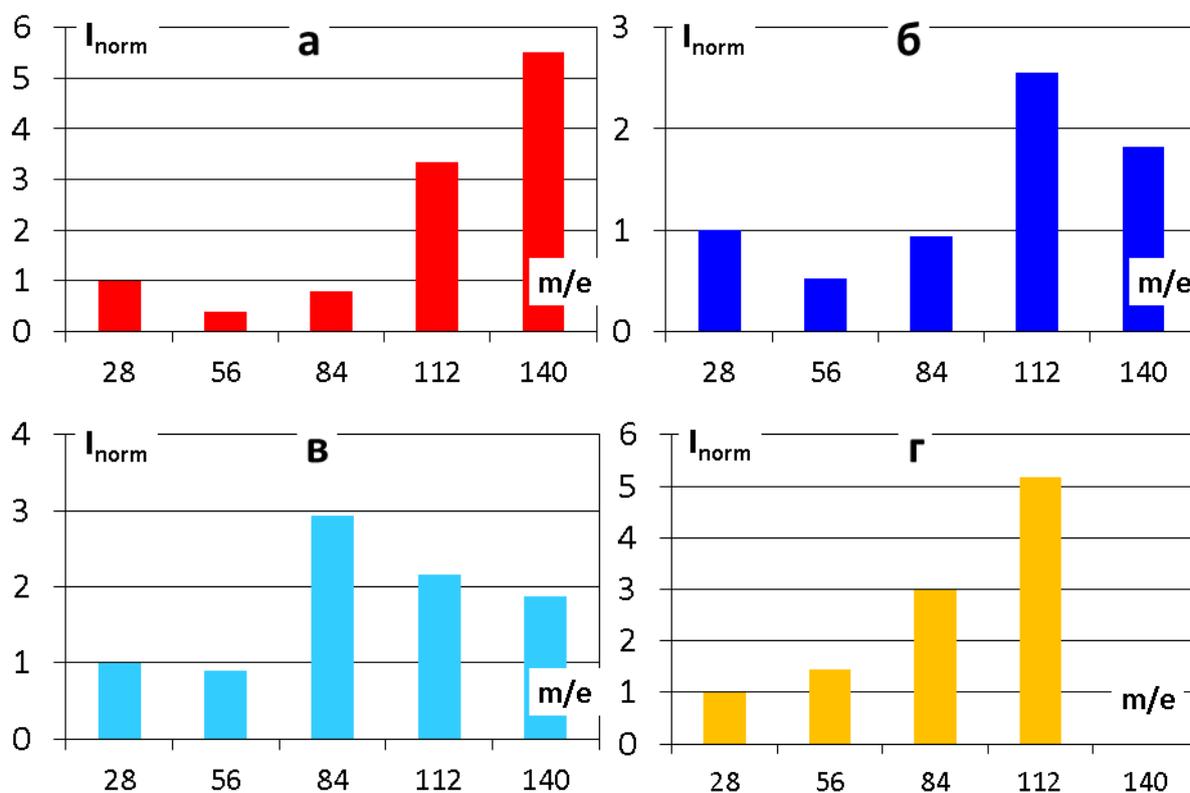


Рисунок 4.14 – Масс-спектры этилена после воздействия электронного пучка измеренные при расстоянии сопло-скиммер: а) 40 мм; б) 41.2 мм; в) 45.6 мм; г) 50 мм.

Как можно заметить из приведенных данных, по мере удаления от сопла обнаруживается систематический плавный рост компоненты $m/e = 56 - (C_4H_8^+)$, значительный рост и последующая стабилизация пика компоненты $m/e = 84 - (C_6H_{12}^+)$, постепенное снижение компоненты $m/e = 140 - (C_{10}H_{20}^+)$. Возможной причиной является инициация электронным

пучком процесса конденсации. Однако нельзя исключить, что наблюдаемый эффект увеличения доли олигомерной компоненты в масс-спектре связан с синтезом тяжелых углеводородов вследствие преобразования Ван-дер-Ваальсовых в химические связи в кластерных комплексах. Изучение и детализация данного эффекта предполагается в дальнейшем.

5. Заключение

Таким образом, в данной работе выполнена адаптация существующих экспериментальных стендов к дальнейшим исследованиям. Определено наличие влияния процесса кластерообразования на форму и структуру струи.

На установке ПХМ выполнены эксперименты по накоплению газовых проб системой сбора и анализа продуктов реакций. В итоге определена эффективность различных элементов системы сбора продуктов и определен наиболее эффективный метод накопления продуктов реакций. Выполнен ряд экспериментов по электронной и ионной активации сверхзвуковых струй углеводородов (метан, пропан-бутан). Выполнено сравнение масс-спектра пропан-бутана после активации струи электронным пучком с масс-спектром исходной смеси. Данное сравнение показало наличие процессов деструкции смеси в более легкие углеводороды.

На установке ЛЭМПУС-2 выполнен ряд работ, результатом которых стало определение оптимальных параметров стационарных струй для формирования молекулярного пучка, а также выявлены особенности регистрации кластеризованного молекулярного пучка имеющимся масс-спектрометром. Исследовано формирование кластеров метана в смесях аргон-метана и гелий-метана, проанализированы и сопоставлены поперечные профили мономеров и димеров метана в молекулярном пучке, формируемом из струй чистого метана и смеси гелий-метан.

Исследована возможность конверсии в активированной электронами сверхзвуковой струи этилена. В зарегистрированных масс-спектрах олигомеров этилена обнаружен рост димерной, тримерной, тетрамерной и пентамерной компоненты после воздействия электронов на сверхзвуковую струю. Сделано предположение, что возможной причиной является синтез тяжелых углеводородов вследствие преобразования Ван-дер-Ваальсовых в

химические связи в кластерных комплексах. Хотя нельзя исключить, что наблюдаемый эффект увеличения доли олигомерной компоненты в масс-спектре связан с инициацией электронным пучком процесса конденсации. Изучение и детализация данного эффекта предполагается в дальнейшем.

В дальнейшем планируется также выполнить ряд экспериментов, в которых предполагается использования активации газа разрядом внутри форкамеры.

Список литературы

1. Макаров Г.Н. //УФН. 2006. Т. 176, № 2. С. 121-174.
2. Pauly H Atom, Molecule, and Cluster Beams Vol. 2 Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment, and Applications (New York: Springer, 2000).
3. Hagena O.F. // In “Molecular Beams and Low Density Gasdynamics” / Gasdynamics, Vol. 4, Ed. P P Wegener. N.Y.: M. Dekker, 1974.
4. Kappes M, Leutwyler // In “Atomic and Molecular Beam Methods”. Vol. 1. Ed. G Scoles. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1988.
5. Смирнов Б.М. // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 609-648.
6. Mandrich M.L., Reents W.D.(Jr), Bondebey V.E. // In “Atomic and Molecular Clusters”. Ed. E R Bernstein. Amsterdam: Elsevier. 1990.
7. de Heer W.A. // Rev. Mod. Phys. 1993. 65 611.
8. Haberland H, // Springer Ser. in Chemical Physics, Vol. 52, Ed. H Haberland. Heidelberg: Springer-Verlag. 1994.
9. Pauly H. // In “Atomic and Molecular Beam Methods”. Vol. 1. Ed. G Scoles N.Y.: Oxford Univ. Press. 1988.
10. Иешкин А.Е. // Дис. на соиск. учен. степ. канд. физ.-мат. наук (01.04.04.). МГУ. М. 2015. 124 с.
11. Hagena O.F. // Surf. Sci. 1981. V. 106. P. 101-116.
12. Hagena O.F. // In: “Molecular beams and Low Density Gas Dynamics”. Ed. P.W.Wegner. Marcel Dekker. N.Y. 1974. Chapter 2. P. 93.
13. Goldby I.M. // Ph. D. Dissertation. Cambridge. 1996. 123 p.
14. Hagena O.F., Obert W. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. No. 5. P 1793-1802.
15. Bonhommeau D., Halberstadt N., Viel A. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. 184314.
16. Buck U., Meyer H. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84, P. 4854.

17. Lohbrandt P., Galonska R., Kim H., Schmidt M., Lauenstein C., Buck U. // In “Atomic and Molecular Beams: The State of the Art 2000”. Ed. by R. Campargue. Springer, Berlin. 2000. P. 623–636.
18. Bastida A., Halberstadt N., Beswick J.A., Gadéa F.X., Buck U., Galonska R., Lauenstein C. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 249. P. 1.
19. Miller M.A., Bonhommeau D.A., Moerland C.P., Gray S.J. Marie-Pierre Gageot // Molec. Phys. 2015. V. 113. No. 17–18. P. 2428–2434.
20. Rayleigh L. // Phil. Mag. 1882. V. 14. P. 184.
21. Miller M.A., Bonhommeau D.A., Heard C.J., Shin Y., Spezia R., Gageot M.P. // J. Phys. 2012. V. 24. 284130.
22. Consta S. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 5263.
23. Ahadi E., Konermann L. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. **116**, P. 104.
24. Schütte S., Buck U. // Internat. J. of Mass Spectrometry. 2002. V. 220. P. 183–192.
25. D. Bonhommeau, T. Bouissou, N. Halberstadt, and A. Viel, J. Chem. Phys. **124**, 164308 (2006).
26. Зарвин А.Е., Яскин А.С., Каляда В.В., Ездин Б.С. // ПЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 22. С. 74-81.
27. Scott D. Gallimore. /Dissertation submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University In partial fulfillment of the requirements for the degree of DOCTOR of PHILOSOPHY in Mechanical Engineering. Blacksburg, Virginia. May, 2001. 300 p.
28. Винокуров В.А., Шарафутдинов Р.Г., Тычков Ю.И. // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 2. С. 25.
29. Арутюнов В.С. // Отв. ред. А.Л. Лапидус. М.: КРАСАНД, 2011.
30. Zarvin A.E., Khodakov M.D., Kalyada V.V., Korobeishchikov N.G. // Proc. 21-th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 21). 4–9 August 2013. Cairns, Australia. No. 155. <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc21/ID155.pdf>

31. Series “Studies in Surface Science and Catalysis”. 2001. V. 136. Natural Gas Conversion VI. *Iglesia E., Spivey J.J., French T.H. (Editors)*. Elsevier Science B.V. 554 p.
32. *Yang Y.* // *Ind. Eng. Chem.* 2002. V. 41. P. 5918.
33. *Bossel U.* // *Entropie.* 1971. V. 42. P. 12-18.
34. *Zarvin A.E., Sharafutdinov R.G.* // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 1978. V. 19(3). P. 321-324.
35. *Campargue R.* // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88(20). P. 4466–4474.
36. *Zarvin A.E., Sharafutdinov R.G.* // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 1976. V. 17(4). p.462-468.
37. *De Martino A., Benslimane M., Châtelet M., Crozes C., Pradère F., Vach H.* // *Zeitschrift für Physik D. Atoms, Molecules and Clusters.* 1993. V. 27(2). P. 185-192.
38. *Morozov A.A., Plotnikov M.Yu., Rebrov A.K.* // *J. Appl. Mech. Techn. Phys.* 1997. V. 38(4). P. 590-597.
39. *Khodakov M.D., Zarvin A.E., Korobeishchikov N.G., Kalyada V.V.* // 21-th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 21). 4 – 9 August 2013. Cairns, Australia. Proceedings. №141.
40. *Мадирбаев В.Ж., Зарвин А.Е., Коробейщиков Н.Г.* // *Вестник НГУ: Серия «Физика», 2008, т. 3, вып. 2, С.34-39.*
41. *Grunvald A.V.* Usage methanol in the gas industry as an inhibitor of hydrate formation and forecast of its consumption in the period until 2030 // *Oil and gas business*, 2007. No. 2. 26 p. [in Russian].
42. *Huang J., Suib S.L.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 9403-9407.
43. *Eliasson B., Kogelschatz U., Killer E., Bill A.* // *Proc. 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart (Germany).* 1996. P. 2449-2459.
44. *Thanyachotpaiboon K., Chavadej S., Caldwell T.A., Lobban L.L., Mallinson R.G.* // *AIChE Journal.* 1998. V. 44(10). P. 2252-2257.
45. *Kozlov K.V., Michel P., Wagner H.E.* // 14th Internat. Symp. On Plasma Chem. 1999. Prague. Symp. Proc. V. IV. P. 1849-1854.

46. Tanaka K.I., Mutsukura N. // Plasma Chem. Plasma Proc. 1999. V. 19(2). P. 217-227.
47. E Iglesia, J.J. Spivey, T.H. French (Editors). // Natural Gas Conversion VI. In: Studies in Surface Science and Catalysis. 2001. Elsevier Science B.V. 554 p.
48. Zou J.J., Zhang Y., Liu C.-J., Li Y., Eliasson B. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2003. V. 23 (1). P. 69-82.
49. Yang Y. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2003. V. 23(2). P. 283-296.
50. Ghorbanzadeh M., Matin N.S. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2005. V. 25(1). P.18-29.
51. Ledernez L., Olcaytug F., Urban G.A., Yasuda H.K. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2007. V, 27(6), P. 659-667.
52. Rueangjitt N., Sreethawong T., Chavadej S. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2008. V. 28(1). P. 49-67.
53. Ouni F., Khacef A., Cormier J. M. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2009. V. 29(2). P. 119-130.
54. Pinhão N.R., Janeco A., Branco J.B. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2011. V. 31(3). P. 427-439.
55. Kolb T, Kroker T., Voigt J.H., Gericke K.-H. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2012. V. 32(6). P. 1139-1155.
56. Moshrefi M.M., Rashidi F., Bozorgzadeh H.R., Zekordi S.M. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2012. V. 32(6). P. 1157-1168.
57. Tsuchiya T., Iizuka S. // J. Environ. Sci. Eng. Technol. 2013. V. 2(3). P. 35-39.
58. Lovascio S., Blin-Simiand N., Magne L., Jorand F. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2015. V. 35(2). P. 279–301.
59. Zhu C., Liu Y., Lu J., Yang Z. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2015. V. 35(2). P. 355-364.
60. Gerasimov G. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2015. V. 35(5). P. 895–911.

61. Bromberg L., Cohn D.R., Rabinovich A., Alexeev N. // Proc. of the Symp. on Energy for the 21ST Century: Hydrogen Energy. April 2001. San Diego. CA.
62. Fincke J.R., Anderson R.P., Hyde T.A. // Ind. Eng. Chem. Res., 2002. Vol. 41. P. 1425-1435.
63. Bromberg L., Cohn D.R., Heywood J., Rabinovich A. // Diesel Engine Emissions Reduction (DEER) Meeting. August 2002.
64. Sharafutdinov R.G., Zarvin A.E., Madirbaev V.Zh., Gagachev V.V., Gartvich G.G. // Tech. Phys. Let. 2005. V. 31(8). P. 641-643.
65. Zarvin A.E., Korobeishchikov N.G., Khodakov M.D., Kalyada V.V. // Adv, Materials, Phys. and Chem. 2012. Vol. 2(4B). P. 146-149.