

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора физико-математических наук, Лебедева Юрия Анатольевича на диссертационную работу Синцова Сергея Владиславовича на тему: «РАЗРЯД АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ, ПОДДЕРЖИВАЕМЫЙ В СФОКУСИРОВАННЫХ КВАЗИОПТИЧЕСКИХ ПУЧКАХ НЕПРЕРЫВНОГО МИЛЛИМЕТРОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.08 – физика плазмы.

В настоящее время низкотемпературная плазма газовых разрядов находит применение для решения многочисленных задач, связанных с решением экологических задач, получением новых материалов, газовыми лазерами, плазменной аэродинамикой и др. Все это проявилось в создании и развитии новой области знаний, названной плазмохимией. Она связана с комплексом исследований в области физики плазмы и газовых разрядов, химической кинетики, электродинамики, газофазных и гетерогенных процессов, физики твердого тела. Сейчас уже не вызывает сомнений, что эта область знаний открывает большие возможности для реализации процессов, которые не могут быть созданы традиционными методами. Для решения задач плазмохимии используются все известные типы газовых разрядов, которые позволяют получать квазиравновесную и неравновесную плазму в широком диапазоне давлений от миллиторр до атмосферного давления. Выбор диапазона давлений зависит от задач. Так все процессы микроэлектроники создаются при низких давлениях. Понятно, что создание крупнотоннажных процессов вряд ли возможно при низких давлениях. Поскольку несомненными преимуществами обладает неравновесная плазма, то создание такой плазмы при атмосферном давлении является важной задачей. Для ее решения перспективным является использование микроволновых разрядов. Особые перспективы в этом направлении дает использование мощных генераторов миллиметрового диапазона длин волн (гиротронов), которые позволяют получать неравновесную плазму с высокой концентрацией электронов и высоким удельным энерговыделением.

Именно эта задача исследуется в диссертационной работе Синцова С.В.: исследование возможности использования мощных источников миллиметрового излучения для поддержания плазмы в потоке газа при атмосферном давлении в непрерывном режиме с существенно неравновесными характеристиками. Основное содержание связано с получением данных о характеристиках плазмы, а прикладная часть работы направлена на решение задачи разложения углекислого газа. Эта задача сейчас привлекает внимание исследователей во всем мире в связи с экологическими проблемами. Не лишне заметить, что впервые эта проблема была поставлена и решалась в СССР во второй трети прошлого века именно в микроволновой плазме, но до сих пор она не доведена до промышленной реализации.

Тема диссертационной работы, безусловно, является **актуальной**.

Структура и содержание работы.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (102 наименования). Объем диссертации составляет 156 страниц, включая 54 рисунка и 4 таблицы.

Во **Введении** сформулированы общие положения диссертации, такие, как актуальность работы, научная новизна, практическая значимость, цели исследования, задачи исследования, апробация работы, опубликованные работы, положения, выносимые на защиту, вклад автора в выполненные исследования. Автор принимал участие в постановке, подготовке, проведении экспериментальных исследований, анализе и обсуждении полученных результатов.

Автором исследовались физические процессы в плазме, создаваемой гиротронами в двух частотных диапазонах.

Первая глава содержит результаты изучения разряда атмосферного давления, создаваемого квазиоптическим пучком непрерывного излучения гиротрона с частотой 27 ГГц в потоке аргона (расход 5-30 л/мин), окруженного воздухом.

Описана экспериментальная установка с гиротроном с частотой 24 ГГц и мощностью до 5 кВт в непрерывном режиме (плотность мощности в перетяжке была 2,2 кВт/см², амплитуда электрического поля 1,7 кВ/см) и система квазиоптической фокусировки. Представлены результаты расчетов структуры электромагнитного поля. Для инициирования разряда использовался искровой разряд.

Разряд имеет форму факела на срезе трубки для ввода аргона и вытянут вдоль волнового вектора и поддерживался при падающих мощностях 0,9-5,0 кВт. Длина разряда растет линейно с мощностью. Поглощенная мощность составляет примерно 10% от падающей (100-500 Вт). Для диагностики разряда использовались различные методы.

Скоростная фотография использовалась для исследования пространственно-временной динамики развития разряда. Получено много интересных результатов. Представляется важным обнаружение и исследование излучения ярких филаментов в диапазоне 450-650 нм, которое связываются с излучением равновесной плазмы.

Методом лазерной интерферометрии (длина волны 532 нм) определено распределение поступательной температуры газа. Основной вывод: электроны и возбужденные нейтралы свободно диффундируют в окружающий их объем, что обуславливает создание неравновесных температурных характеристик в нем. Замечу, что свободная диффузия электронов за пределы столба равновесной плазмы является сильным утверждением, требующим тщательного подтверждения. Большую роль играют метастабильные атомы аргона.

Оптическая эмиссионная спектроскопия использовалась для определения различных температур – температуры возбуждения аргона, вращательной и колебательной температур азота. Цель – показать отсутствие равновесия в плазменном ореоле. Построение больцмановских кривых для состояний аргона дало автору оценку температуры возбуждения (~ 5000 К), которая не зависит от мощности и расхода аргона.

По относительной интенсивности суммарного излучения аргона и азота получена оценка подмешанного азота в струю аргона (аналог метода оптической актинометрии). При этом негласно предполагается, что возбуждение излучения идет при электронном ударе. Показано, что концентрация подмешенного азота растет по мере удаления от начала факела. Азот попадает в разряд в результате турбулентного перемешивания.

Колебательная температура азота в состоянии S^3P_u определялась по распределению колебательных заселенностей этого состояния, которое считалось бoльцмановским. Считалось также, что распределение копирует распределение в основном электронном состоянии. Вращательная температура (приблизительно равная газовой) этого состояния определялась по контуру неразрешенной вращательной структуры.

Двойной электрический зонд использован для определения температуры электронов. Она оказалась вдвое выше, чем температура возбуждения атомов аргона.

Суммируя температурные измерения в главе 1, автор показывает, что существует несколько температур для различных частиц состояний, т.е. плазма атмосферного давления, создаваемая сфокусированным непрерывным излучением гиротрона на частоте 24 ГГц, является неравновесной. Здесь нужно отметить то, что оптический метод и метод зондов дают характеристики распределения электронов в разных энергетических диапазонах. Оптический метод дает температуру «хвоста» распределения, а зондовый метод – «голова» распределения, что ближе к средней энергии электронов. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что энергетическое распределение электронов неравновесное и обеднено электронами после первого порога возбуждения аргона, т.е. распределение не максвелловское. Это дополнительный, не упомянутый в диссертации, аргумент в пользу неравновесности разряда.

Для определения средней концентрации электронов в плазменном факеле использовалась оригинальная методика СВЧ зондирования. Основной результат – концентрация электронов превышает критическую концентрацию и не зависит от поглощенной мощности.

Глава 2 содержит результаты исследования разряда атмосферного давления в потоке аргона (12-72 м/с), поддерживаемый в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного субтерагерцового излучения гиротрона с частотой 263 ГГц и мощностью до 1 кВт (плотность мощности в перетяжке до 20 кВт/см², действующее значение электрического поля 2.7 кВ/см). Разряд атмосферного давления, поддерживаемый мощным непрерывным субтерагерцовым излучением, является новым объектом в физике плазмы. Использование высокой частоты позволяет увеличить локализацию ввода энергии в плазму.

Методологически глава повторяет изложенное в Главе 1 – проведено исследование динамики разряда и измерены различные температуры для демонстрации неравновесности получаемой плазмы. Отличия были в организации разряда. Здесь разряд распространялся навстречу падающему пучку, в то время, как в разряде на частоте 24 ГГц, разряд распространялся вдоль пучка. Кроме того соотношение площадей сечения области разряда и пучка в разряде на частоте 263 ГГц таково, что практически вся мощность поглощается в разряде, против 10% в разряде на частоте 24 ГГц.

Скоростная фотография дала информацию о структуре разряда. Она представляет собой стационарную шаровую структуру у торца трубки для ввода аргона (аналог филаментов в разряде на частоте 24 ГГц) и нестационарную ячеистую структуру в факеле

с характерными размерами длины волны излучения. Структура свечения связывается со структурой СВЧ поля.

Исследовались эмиссионные спектры разряда в диапазоне длин волн 300-900 нм. Спектр разряда сходен с измеренным на частоте 24 ГГц. По излучению аргоновых линий определена температура возбуждения состояний аргона, а по излучению азота определена вращательная и колебательная температуры состояния S^3P_u . Методики описаны в Главе 1. Температура возбуждения составлял 1.5-1.7 эВ (против 0.5-0.7 эВ в разряде на частоте 24 ГГц) и не зависит от СВЧ мощности и расхода аргона.

Автор связывает независимость параметров разряда с ограничениями, накладываемыми примесными молекулами. Заметим, что это не единственное объяснение. Известно, что сходные зависимости наблюдаются во всех разрядах, не ограниченных стенками (разряды с поверхностными волнами, разряды у поверхности антенны), в которых сохранение удельных параметров при изменении падающей мощности компенсируется изменением размером плазменного образования.

Определенные колебательная и вращательная температуры были 3000 и 2000 К, соответственно.

Концентрация электронов определена по уширению линий водорода H_α и H_β серии Бальмера (водород специально добавлен в разряд для диагностики). Концентрации водорода превышают 10^{15} см^{-3} , что больше критической концентрации для частоты 263 ГГц.

Таким образом, в Главах 1 и 2 показано, что оба исследованных разряда являются неравновесными, с концентрацией электронов, превышающей критическую концентрацию для частоты возбуждения разряда. Это открывает перспективы для новых применений неравновесной плазмы атмосферного давления.

Третья глава иллюстрирует технологические возможности плазмы атмосферного давления, полученной с помощью гиротрона на частоте 24 ГГц, на примере разложения углекислого газа. Для увеличения энерговклада в плазму была разработана специальная коническая локализирующая электродинамическая система. Применение такой локализирующей электродинамической структуры позволило локализовать газовые потоки в области перетяжки пучка СВЧ излучения, увеличить время пребывания газа в области разряда и повысить удельный энерговклад до 60% от вводимой в газоразрядную камеру мощности (без нее эффективность была 10%). При точной юстировке системы разряд самостоятельно зажигался при мощности 2 кВт. Опробованы две схемы ввода плазмообразующих газов: в первой в камеру вводилась смесь аргона и углекислого газа, во второй газы вводились отдельно. Разряд удавалось поддерживать при падающей мощности 1,2 – 5 кВт и расходах аргона и углекислого газа 10 – 50 л/мин и 5 – 30 л/мин, соответственно. Наибольшее (до 30 %) значение конверсии углекислого газа достигнуто при объемном отношении аргона к углекислому газу 5:1. Для этих условий проведены все измерения.

Исследованы эмиссионные спектры разряда: в области длин волн 400 – 600 нм наблюдаются излучение аргона, углерода, монооксида углерода молекулы C_2 ; в области длин волн 600– 900 нм наблюдаются линии излучения аргона и кислорода. При разных

мощностях и расходах смеси по излучению линий аргона определена температура возбуждения, а по излучению C_2 – вращательная и колебательная температуры и показана неравновесность разряда.. Колебательная температура определена по первым трем уровням, поскольку все распределение отличается от больцмановского.

Для оценки эффективности разложения углекислого газа до монооксида углерода были определены степень конверсии и энергоэффективность. Для определения состава газа использовался масс-спектрометр и газоанализатор. Изучалась конверсия в чистом углекислом газе и в смеси с аргоном. Получено много интересных результатов о процессе разложения углекислого газа, но самым важным является установление высокой степени конверсии в условиях атмосферной неравновесной плазмы, созданной излучением гиротрона на частоте 24 ГГц. Полученные результаты соответствуют лучшим мировым результатам.

Таким образом, в диссертации получена информация о генераторах микроволновой плазмы на частотах в 10 и 100 раз превышающих традиционные генераторы с помощью магнетронов и показано, что исследованные разряды атмосферного давления являются неравновесными. Кроме того, получен результат иллюстрирующий высокую эффективность таких разрядов для решения важной экологической проблемы разложения углекислого газа.

Для диагностики разряда автором использовался большой набор экспериментальных методик: методы оптической эмиссионной спектроскопии, двойного электрического зонда, СВЧ зондирования, скоростного фотографирования, лазерной оптической интерферометрии, состав газа определялся с помощью масс-спектрометра и газоанализатора. Электродинамическое моделирование использовалось для определения структуры полей в разрядной системе.

Диссертация не свободна от недостатков.

Замечания.

1. В главе 1 поясняя, что означает «создание в плазме неравновесных температурных характеристик», автор пишет о разных температурах компонент плазмы, при этом не обсуждается, что предполагается больцмановское распределение частиц по внутренним степеням свободы тяжелых частиц и максвелловское распределение для электронов, что в неравновесной плазме далеко не очевидно.
2. При объяснении линейной зависимости длины разряда от мощности написано «что с увеличением мощности падающего СВЧ излучения, все дальше и дальше от среза трубки газового напуска выполняются условия для существования плазмы.». Так можно объяснить рост длины, но не линейный рост. В то же время, линейный рост позволяет сделать ряд выводов о свойствах плазмы.
3. Можно ли говорить о цилиндрической симметрии факела при наличии филаментов (преобразование Абеля при обработке результатов лазерной интерферометрии)?
4. Больцмановская кривая заселенностей электронных состояний имеет простую интерпретацию в случае корональной модели (возбуждение электронным ударом и девозбуждение излучением) и максвелловского распределения электронов по энергиям. В неравновесной плазме кривая может дать температуру «хвоста»

распределения, которая произвольным образом связана со средней энергией электронов. Кроме того, заселение может быть усложнено каскадами и тушением, разными для разных состояний. Поэтому к простой интерпретации кривой нужно относиться с осторожностью и погрешность температуры может быть гораздо больше, чем заявленные 10 %.

5. На стр 62, вероятно по ошибке в предложении «Поэтому в рамках данной работы было важно определить зависимость вращательной температуры от параметров поддержания разряда» вместо «колебательной» написано «вращательной» температуры.
6. На рис. 3.6 показано неравновесное колебательное распределение молекулы C_2 . К сожалению, на нем нет погрешностей. С увеличением номера колебательного уровня интенсивность излучения падает, и погрешность определения заселенности растет (большую роль, кроме прочего, играет вычитаемый фон). Такая ситуация наблюдается всегда и надежность результатов для больших колебательных чисел может быть мала.

Отмеченные замечания не снижают достоверности и важности полученных в диссертации результатов.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в фундаментальных и прикладных исследованиях в области физики низкотемпературной плазмы атмосферного давления, полученной с помощью гиротронов, а также при разработке новых технологических процессов.

Новизна представленных в диссертации результатов не вызывает сомнений.

Можно отметить **некоторые, наиболее важные научные результаты:**

1. Демонстрация возможности создания неравновесной плазмы при атмосферном давлении генерируемой сфокусированным квазиоптическим пучком непрерывного излучения гиротронов с частотами 24 и 263 ГГц. Исследование физических процессов в такой плазме.
2. Механизм формирования плазменного факела и демонстрация роли диффузионного турбулентного выноса плазмы из нитей.
3. Исследование процесса разложения углекислого газа в плазме, генерируемой сфокусированным квазиоптическим пучком непрерывного излучения гиротрона с частотой 24ГГц и получение степени разложения, соответствующей максимальным известным результатам.
4. Разработка плазмохимической системы, позволяющей увеличить эффективность поглощения в плазме микроволновой энергии в сфокусированном квазиоптическим пучке непрерывного излучения гиротрона с частотой 24ГГц.

Результаты диссертации докладывались на российских и международных конференциях и представлены в 6 печатных работах в журналах, индексируемых в WOS.

Результаты диссертационной работы могут использоваться в исследовательских, проектных и конструкторских организациях, работающих в области исследования и применения низкотемпературной плазмы (ОИВТ РАН, ИОФ РАН, ИСЭ РАН, МРТИ РАН,

ИНХС РАН, МГУ, МГТУ, К(П)ФУ, КНИТУ, ИГХТУ и др.).

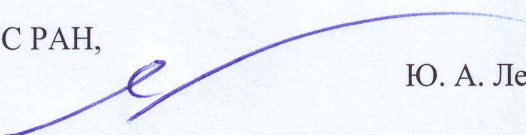
В целом диссертация Синцова С.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная задача физики и химии неравновесной плазмы: показана возможность получения неравновесной плазмы при атмосферном давлении с помощью гиротронов. Задачи и содержание работы отвечают паспорту специальности 01.04.08 – Физика плазмы.

Диссертационная работа Синцова С.В. отвечает критериям пункта 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.08 – Физика плазмы.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Даю своё согласие на обработку моих персональных данных, связанных с защитой диссертации

Официальный оппонент
Главный научный сотрудник,
И.О. Зав. лабораторией "Плазмохимии
и физикохимии импульсных процессов" ИНХС РАН,
доктор физико-математических наук

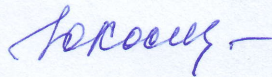

Ю. А. Лебедев

Сведения о составителе отзыва:

Лебедев Юрий Анатольевич, доктор физико-математических наук, почтовый адрес: 117597, Москва, Литовский бульвар, д.1.. кв. 490, тел.: 8(495)4270926, адрес электронной почты: lebedev@ips.ac.ru, наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), должность: Главный научный сотрудник, И.О. Зав. лабораторией "Плазмохимии и физикохимии импульсных процессов".
Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 01.04.08 – физика плазмы

Подпись д.ф.-м.н. Ю.А. Лебедева удостоверяю
Ученый секретарь ИНХС РАН
кандидат химических наук





Ю.В. Костина

Адрес организации: 119991, Москва, Ленинский проспект, 29, тел. 8(495) 9544275, e-mail: tips@ips.ac.ru