

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Бернацкого Антона Владиславовича на тему: «Спектроскопические методы детектирования примесей молекул воды и их производных в плазме инертных газов электровакуумных установок», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

В настоящее время плазма различных газовых разрядов находит применение для решения многочисленных задач. Особый класс представляют энергонапряженные разрядные системы, требующие водяного охлаждения. Неизбежное натекание воды в таких системах даже в малых количествах может нарушить условия их функционирования. К таким установкам относится ИТЭР, в котором требования к чувствительности обнаружения паров воды очень велики. В силу ряда очевидных ограничений для диагностики таких систем необходимо использовать бесконтактные методы. К таким методам относится эмиссионная спектроскопия. Несмотря на кажущуюся простоту их реализации, обоснование применимости методик требует тщательных фундаментальных исследований и разработки новых подходов.

Автор поставил задачу развить комплекс высокочувствительных методов эмиссионной спектроскопии для диагностики содержания воды в энергонапряженных вакуумных газоразрядных системах в среде инертных газов.

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

Структура и содержание работы.

Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, списка литературы из 115 наименований. Объем диссертации составляет 118 страниц, включая 51 рисунок и 20 таблиц.

Во **Введении** сформулированы общие положения диссертации, такие, как актуальность работы, научная новизна, практическая значимость, цели исследования, задачи исследования, апробация работы, положения, выносимые на защиту, список публикаций, вклад автора в выполненные исследования.

Глава 1 содержит описание проблемы и постановку задачи исследования. Хотя разрядные системы с инертными газами используются в различных задачах, упор делается на ИТЭР и именно принятый допустимый поток натекания воды в систему ИТЭР принят в качестве предела чувствительности метода диагностики паров воды, который и требуется достичь. Отмечается, что разработанные известные методы контроля по ряду причин не могут использоваться для экспресс контроля. Эмиссионная спектроскопия, в принципе,

позволяет достичь необходимых показателей, причем следить нужно за излучением радикала OH.

Достаточно подробно рассмотрены уже используемые подходы к детектированию воды в разных установках. На основании анализа имеющихся данных сформулированы задачи диссертационной работы.

Глава 2 содержит описание экспериментальной установки «Течь». Металлическая камера объемом 22 л с подогревом снабжена системами откачки (остаточное давление 10^{-6} мбар) и напуска газов (использовалась газовая смесь гелия с добавками других инертных газов в качестве актинометров He:Xe:Ar=99:1:1; смесь He:Xe=99:1; Xe; D₂, пары воды). Разрядное устройство представляло собой полый катод прямоугольной формы и вольфрамовый проволочный анод. Разряд по форме близок к форме бланкета первой стенки токамака в местах стыков, где наиболее вероятно натекание охладителя. В большинстве экспериментов ток разряда был 0.3 А при напряжении 400 В. Для вывода излучения использовалось кварцевое окно. Пучок света формировался линзами и фокусировался на входной щели монохроматора МДР-204 (использовались различные дифракционные решетки). Регистрация спектра проводилась с помощью ФЭУ. Проводилась абсолютная калибровка системы с помощью ленточной лампы СИ8-200у.

Для измерения параметров электронов использовался перемещаемый одиночный зонд Ленгмюра. Зонд запитывался пилообразным напряжением и в режиме реального времени с помощью специальной программы проводилась обработка вольтамперной характеристики и вычисление ФРЭЭ.

Заключает главу таблица, содержащая сводку характеристик установки «Течь».

Глава 3 содержит информацию о частицах, излучающих в диапазоне длин волн 300-900 нм (расшифровка и идентификация обзорного спектра). Спектр включает как излучение инертных газов, так и излучение остаточных газов и распыленных металлов. Представлены спектры излучения разряда в различных диапазонах длин волн в различных смесях. Описана методика абсолютной калибровки спектра, в которых полый катод замещался ленточной вольфрамовой лампой. Подробно описана методика учета потерь в оптической системе, представлены данные по абсолютной интенсивности спектральных линий и молекулярных полос в области 300-900 нм.

На основе проведенных экспериментов и их анализа делаются выводы о том, какие излучающие частицы предпочтительно использовать для детектирования паров воды. Предпочтительными излучающими частицами является радикал OH, а также инертные газы. В частности, ставится задача уйти от сложных и не всегда реализуемых процедур калибровок.

Глава 4 посвящена определению концентраций молекул воды в плазме при комбинации абсолютных оптических и зондовых измерений. Идея метода заключается в том, что в плазме имеются две группы излучающих радикалов OH. Одна из них имеет температуру, равную температуре газа и образуется при прямом возбуждении электронами радикала из основного состояния. Другая образуется в результате диссоциативного возбуждения электронным ударом через отталкивательный терм и имеет гораздо большую температуру. Именно группа горячих радикалов используется для детектирования паров воды, поскольку интенсивность ее излучения связана с концентрацией молекул воды (считается, что распад возбужденного радикала OH радиационный). Для вычисления необходимо знать концентрацию электронов и коэффициент диссоциативного возбуждения OH. Для этого требуется знание функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Для получения недостающей информации использовался одиночный зонд Ленгмюра. Из-за шумов потребовалось накопление зондовой информации и время измерения составляет 10 с.

Полученные результаты по концентрации воды интерпретированы в терминах натекания воды, при этом получена хорошая чувствительность метода. Проведено сравнение с известными методами и показано, что результаты превышают их по чувствительности.

Метод является абсолютным и не требует измерений по калибровочным газам. Недостатком является необходимость использования контактной зондовой методики.

Глава 5 посвящена мультиспектральной актинометрии плазмы. Идея мультиспектральной актинометрии заключается в том, что используются несколько актинометров и это позволяет исключить зондовые измерения из схемы детектирования состава плазмы. Кроме того, она позволяет определять концентрации нескольких компонентов газовой среды. В главе описана традиционная актинометрия плазмы. Для подбора мультиспектральной актинометрии нужно решить ряд проблем. Прежде всего, это подбор актинометрических пар. Определялись концентрации компонент H₂O, O, H, OH, в качестве актинометрических добавок использовались ксенон и аргон. Приведены спектральные линии и полосы, по которым проводились измерения, а также необходимые сечения возбуждения электронным ударом. Для метода актинометрии требуется знание коэффициентов скорости возбуждения анализируемого компонента и актинометра. Тем не менее, учет реальной ФРЭЭ может вносить корректизы в определяемые величины. Поэтому отдельно рассмотрено влияние экспериментальной ФРЭЭ на результат актинометрических измерений. Это позволило выбрать актинометрические пары, наименее чувствительные к ФРЭЭ (при учете ФРЭЭ результаты

по разным актинометрическим парам совпадают). Эта же задача решалась с использованием максвелловских ФРЭ. Для исследуемых элементов и выбранных спектральных линий) оптимальными актинометрическими парами являются: H₂O-Xe, O-Xe, H-Ar.

Отдельный параграф этой главы посвящен детектированию компонент плазмы с учетом тушения излучающих состояний. Для этого разработана специальная итерационная процедура. Результаты измерений сравнивались с результатами расчета по нульмерной модели, учитывающей частицы He, H₂O, O₂, H₂, H₂O₂, HO₂, OH, H и O. Модель учитывает диссоциацию молекул электронным ударом, реакции тяжелых частиц в объеме плазмы, рекомбинацию на стенках. Для решения системы кинетических уравнений использовалась программа Chemical Workbench. Концентрация электронов и температура газа брались из экспериментов. Результаты расчетов и измерений достаточно хорошо согласуются. Таким образом делается вывод о том, что поставленная задача решена.

Глава 6 посвящена изучению динамики взаимодействия молекул воды со стенками плазменной камеры. Глава является естественной в данной диссертации, поскольку основная цель работы детектирование паров воды в разрядных системах и необходимым является исследование кинетики сорбции-десорбции воды в камере без разряда и с разрядом.

Основной вывод: наличие в камере локального плазменного источника существенно меняет динамику поведения плотности паров воды, увеличивает скорость ее убыли, что может быть вызвано быстрым, по сравнению с адсорбцией, плазмохимическим разложением исходных молекул.

В главе 7 рассматривается интересная задача использования промежуточных химически нестабильных актинометров. Проблема вызвана тем, что в ИТЭР окна для вывода излучения рассчитаны на видимый диапазон в области 615-700 нм, кроме того высокое разрешение спектральной аппаратуры ограничивает светосилу и чувствительность оптики. Поэтому необходим поиск излучающих систем, которые имеют прямую связь с концентрацией паров воды.

В частности, экспериментально показано, что концентрации атомов O и H линейно связаны с концентрацией воды. Это дает возможность в диагностике перейти в требуемый спектральный диапазон.

Другая возможность – использование пары Na–Da. Дейтерий является рабочим газом, концентрация которого в ИТЭР контролируется. В силу близости характеристик атомов водорода и дейтерия актинометрическая методика сильно упрощается и отношение концентраций атомов просто равно отношению интенсивностей их излучения.

Учитывая линейную связь концентрации водорода с водой, этот подход дает метод детектирования и для этого нужно только контролировать концентрацию атомовдейтерия.

Это было проверено экспериментально на смеси He:Xe:Ar=99:1:1 при давлении 0.6 мбар, в которую подмешивали молекулы D₂ и H₂O. Зависимость отношения концентраций атомов водорода и дейтерия линейно связана с концентрацией воды. Метод показал рекордную чувствительность по воде при предполагаемых в ИТЭР давлениях.

Глава 8 является итоговой, в которой сопоставляются методы актинометрии (косвенный метод) и адсорбционной диодной лазерной спектроскопии (прямой метод) для измерений концентраций молекул воды. Описана экспериментальная установка для измерений концентрации паров воды в разряде двумя методами. Это кварцевая охлаждаемая разрядная трубка, запитываемая высоковольтным источником с электродами в боковых отростках трубы. Эксперименты проводились в смеси газов H₂O:He:Xe (148:99:1) при общем давлении 0.5 мбар, ток разряда 1-10 мА. Для измерений использовалась актинометрическая пара H₂O-Xe, измерялись интенсивности "горячей" группы во вращательной структуре электронной полосы A²Σ-X²Π гидроксила OH и линии Xe – 823 нм. Результаты, полученные двумя методами, хорошо согласуются, а методы обеспечивают близкие чувствительности. При этом метод диодной спектроскопии сложнее.

В Заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

Все поставленные задачи решены. Нужно отметить, что диссертация построена четко: каждая глава содержит выводы и задачу следующей главы, которая вытекает из предыдущей.

Отмечу, что автор принимал решающее участие в создании экспериментальных установок, в постановке, подготовке, проведении экспериментальных исследований, анализе и обсуждении полученных результатов. Работа поддерживалась грантами Президента РФ, РНФ и РФФИ.

Обоснованность и достоверность основных результатов диссертационной работы подтверждается соответствием между собой результатов многочисленных независимых измерений и моделирования.

Диссертация не свободна от недостатков.

Замечания:

1. В главе 3 приведено много спектров, но не дана относительная погрешность

измерения линий и полос. Нет данных о стабильности разряда – линии и полосы сняты в разные моменты времени (развертка спектра идет по времени).

2. В главе 4 говорится о ФРЭ, даже есть картинки, но нет информации о масштабах средней энергии электронов, и как она зависит от состава плазмы. Понятно, что для методики важна концентрация электронов и частота столкновений, но для понимания физических процессов нужно было бы дать всю информацию, тем более, что она есть.

3. На стр. 57 написано: «Поскольку наблюдаемая степень распада молекул H_2O ($\eta = N_{H_2O}^0 / N_{H_2O}$) хотя и велика (3-5%)...». Не понятно, по тексту следует, что она мала.

4. Не очень понятен смысл расчета в главе 5 поправок для максвелловской функции распределения электронов (рис. 5.2.2.4). Рис 5.2.2.3 показывает, что они сильно отличаются от измеренной ФРЭ.

5. Параграф 5.2.3 о роли тушения следовало бы предварить оценками роли тушения, а не ограничиваться утверждением, что если $Q_{X,A} \geq A_{X,A}$, то тушением нельзя пренебречь, что очевидно.

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

Результаты диссертационной работы представляют большую научную и практическую ценность. Разработаны новые подходы к детектированию компонент газоразрядной плазмы. Они могут быть использованы при разработке технологических процессов, а также в фундаментальных и прикладных исследованиях в области физики низкотемпературной плазмы.

Новизна представленных в диссертации результатов не вызывает сомнений.

Можно отметить некоторые, наиболее важные, на мой взгляд, новые научные результаты:

1. Предложен и реализован новый метод измерений концентраций молекул воды в плазме, использующий комбинацию зондовых измерений и абсолютные светимости линий в электронно-колебательно-вращательной структуре спектра радикалов гидроксила, образовавшегося при диссоциативном возбуждении молекул воды электронами

2. Расширение возможностей оптической актинометрии за счет использования нескольких основных и промежуточных актинометров (мультиспектральная актинометрия).

3. Исследование реального многокомпонентного состава плазмы в различных условиях плазмы пониженного давления. Результаты количественно описываются разработанной моделью плазмохимических процессов в объеме и на поверхности разрядной камеры

Результаты диссертации докладывались на российских и международных конференциях (14 докладов), представлены в 8 журнальных работах, индексируемых в базах данных WOS и Scopus. Результаты докладывались и на Всероссийском семинаре «Получение, исследование и применение низкотемпературной плазмы» им. Профессора Л.С. Полака в ИНХС РАН (семинар № 455 от 29 мая 2017 г.) и получили поддержку участников семинара.

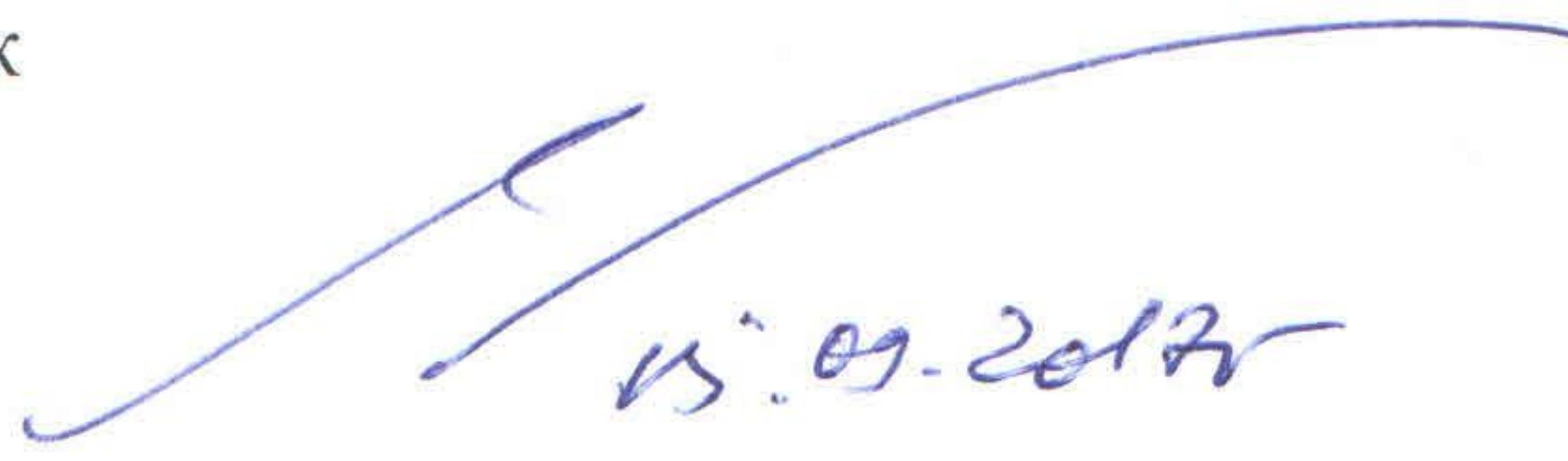
Результаты диссертационной работы могут использоваться в исследовательских, проектных и конструкторских организациях, работающих в области исследования и применения низкотемпературной плазмы (ОИВТ РАН, ИОФ РАН, ИСЭ РАН, МРТИ РАН, ИНХС РАН, МГУ, МГТУ, К(П)ФУ, КНИТУ, ИГХТУ и др.).

В целом диссертация Бернацкого А.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная задача физики и применения неравновесной плазмы: разработаны новые подходы к высокочувствительному детектированию компонент газоразрядной плазмы, в том числе и в мощных установках (например, ИТЭР). Задачи и содержание работы отвечают паспорту специальности 01.04.05 – Оптика.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Диссертационная работа Бернацкого А.В. отвечает критериям "Положения о присуждении 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 01.04.05 – Оптика.

Заведующий лабораторией
 "Плазмохимия и физикохимия
 импульсных процессов" ИНХС РАН,
 доктор физико-математических наук
 Лебедев Юрий Анатольевич



15.09.2013

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН),
 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29;
 e-mail: lebedev@ips.ac.ru, +7(495)647-59-27 доб.322.

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




—

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

официального оппонента Лебедева Юрия Анатольевича по тематике защищаемой диссертации Бернацкого Антона Владиславовича "Спектроскопические методы детектирования примесей молекул воды и их производных в плазме инертных газов электровакуумных установок", представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – "Оптика", в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Ю.А. Лебедев, И.Л. Эпштейн, Е.В. Юсупова. Колебательное распределение молекул азота в состоянии $C^3\Pi_u$ в приповерхностной СВЧ плазме в азоте при давлениях 1-5 Торр // Физика плазмы, 2013, Т. 39, № 2, с. 210-214 (Plasma Phys. Rep., 2013, V.39, N 2, p. 183-187).
2. Yu.A. Lebedev, M.S. Gitlin, I.L. Epstein. Modelling of the positive column of a medium- pressure Cs-Xe dc discharge affected by a millimetre wave pulse. // Phys. D: Appl. Phys. 46 (2013) 415208.
3. Ю.А. Лебедев, И.Л. Эпштейн, Е.В. Юсупова. Влияние постоянного поля на приэлектродную область неоднородного СВЧ разряда в водороде // Теплофизика высоких температур, 2014, Т.52, №2, с. 167-173 (High Temp., 2014, V.52, N2, 150-156).
4. A.V. Tatarinov, M. Cvejic, I.L. Epstein, S. Jovicevic, N. Konjevic and Yu.A. Lebedev. The Beenakker's Cavity for Uniform Column of Non-equilibrium Argon Plasma Generation: Experiment and 3D-modeling // IEEE Transaction on Plasma Science, 2014, V.42, 2836-2837.
5. Yu.A. Lebedev, A.V. Tatarinov, A.Yu. Titov, I.L. Epstein, G.V. Krashevskaya and E.V. Yusupova. Effect of small additives of argon on the parameters of a non-uniform microwave discharge in hydrogen at reduced pressures // Phys. D: Appl. Phys. 47 (2014) 335203.
6. Irene L. Epstein, Marijana Gavrilovic, Sonja Jovircevic, Nikola Konjevic, Yuri A. Lebedev, and Alexey V. Tatarinov. The study of a homogeneous column of argon plasma at a pressure of 0.5 Torr, generated by means of the Beenakker cavity // Eur. Phys. J. D, 2014, V. 68, N 11, 334-343.
7. Шахатов В.А., Лебедев Ю.А. Диагностика возбужденных частиц в водородной плазме (обзор). Часть I. Спектральный состав излучения, электронные состояния и излучательные характеристики частиц плазмы // Успехи прикладной физики, 2014, том 2, №6, 571-594.
8. Bechu S, Lacoste A, Лебедев Ю.А., Шахатов В.А. Вращательное распределение молекул водорода в состоянии $d^3\Pi_u$ в разряде с электронно-циклotronным резонансом // Прикладная физика, 2015, Т.35, № 8, 845-862.

9. Yu.A. Lebedev. Microwave discharges at reduced pressures and peculiarities of the processes in strongly non-uniform plasma // Plasma Sources Science and Technology, 2015, V.24, 053001 (39 p).
10. В.А. Шахатов, Ю.А. Лебедев, А. Lacoste, S. Bechu. Кинетика возбуждения электронных состояний молекул водорода в неравновесных разрядах. Основное электронное состояние // Теплофизика высоких температур, 2015, том 53, № 4, с. 601-622.
11. Yu.A. Lebedev, A.V. Tatarinov, I.L. Epstein, K.A. Averin. The formation of gas bubbles by processing of liquid n-heptane in the microwave discharge // Plasma Chemistry and plasma processing, 2016, V. 36, P.535-552.
12. Шахатов В.А., Лебедев Ю.А., Lacoste A., Bechu S. Кинетика электронных состояний молекул водорода в неравновесных разрядах. Синглетные состояния // Теплофизика высоких температур, 2016, Т.54, С. 123-142.
13. Шахатов В.А., Лебедев Ю.А., Lacoste A., Bechu S. Эмиссионная спектроскопия диполярного источника плазмы'в водороде при низких давлениях // Теплофизика высоких температур, 2016, Т.54, С. 467-474.
14. Averin K.A., Lebedev Yu.A., Shchegolikhin A.N., Yablokov M.Yu. Nanosize carbon products formed in microwave discharge in liquid alkanes // Plasma Process Polym. 2017, 201600227
15. Лебедев Ю.А. Микроволновые разряды в жидкых диэлектриках // Физика плазмы, 2017, Т. 43, №.6, С. 577-588.