

УДК 533.6.011.8+533.599+ 543.51+544.277.4+544.277.6

М. Д. Ходаков¹, А. Е. Зарвин², В. В. Каляда³, Н. Г. Коробейщиков⁴

Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: ¹ mihauilla@gmail.com; ² zarvin@phys.nsu.ru
³ korobei@ci.nsu.ru; ⁴ daf2@mail.ru

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ СВЕРХЗВУКОВЫХ КЛАСТИРОВАННЫХ ПОТОКОВ МЕТАНА И АРГОН-МЕТАНОВЫХ СМЕСЕЙ*

Приведено описание нового экспериментального комплекса ЛЭМПУС-2, обеспечивающего экспериментальные исследования в сверхзвуковых потоках газов и газовых смесей в условиях безмасляного вакуума. Выполнены модельные эксперименты в потоках чистого аргона с целью проверки и испытаний диагностической аппаратуры комплекса. Приведены экспериментальные исследования формирования кластерных пучков метана и аргон-метановых смесей для определения оптимальных условий формирования интенсивных молекулярных пучков кластеров метана. Установлено, что в сверхзвуковой струе чистого метана кластеры большого размера не диагностируются по масс-спектру олигомерных осколков, тогда как в смесях аргона с малыми примесями метана в масс-спектре регистрируются, по-видимому, как олигомеры метана, так и смешанные кластеры аргон – метан. Подтверждено, что кластеризация метана начинается при меньших давлениях торможения, чем аргона, и приводит к дополнительной задержке кластерообразования в аргоне. Показано, что для получения потоков кластеров метана большой интенсивности целесообразно использовать специально подобранные газовые смеси.

Ключевые слова: динамика разреженных газов, масс-спектрометрия, кластер, сверхзвуковая струя, аргон, метан, истечение газовых смесей, молекулярные пучки, ионизация.

Введение

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 [1] и не ослабевает на протяжении многих лет [2–6]. К сожалению, до сих пор не удается осуществить синтез тяжелых углеводородов из природного нефтяного газа плазмохимическими методами, воздействуя на сырье самостоятельным [7–8] или несамостоятельным [9–10] разрядом. Существенный успех достигнут только в процессах деструкции,

например в получении водорода из метана [11–12].

Неоднократно предпринимались попытки объединить плазмохимию с другими механизмами, способствующими процессам синтеза [13–14]. В частности, нами была предпринята попытка [15] совмещения электронно-пучковой активации сверхзвукового потока метана с формированием кластеров с целью инициации электрон-стимулированной конденсации, а также электронной сшивки молекул в кластере, при которой за счет взаимодействия с электронным пучком из кластера выбиваются атомы водорода, а оставшиеся радикалы связываются в устойчивые молекулы более тяжелых уг-

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства РФ № 11.G34.31.0046 (ведущий ученый – К. Nanyalich, Новосибирский государственный университет) и Министерства образования и науки РФ, проект № 3.749.2011.

ледородов. В этой работе было установлено, что при больших давлениях, т. е. на стадии развитой конденсации, увеличивается число зарегистрированных частиц C_2H_M и C_3H_N [15]. К сожалению, имевшегося на момент публикации экспериментального оборудования оказалось недостаточно для детального изучения процессов, приводящих к полученному эффекту.

Целью настоящей работы является модернизация газодинамического стенда низкой плотности путем повышения расходных характеристик, перехода на полностью безмасляную высоковакуумную откачную систему, совершенствование экспериментального оборудования и диагностических методов, апробация их на струях аргона, обсуждение полученных результатов по кластеризации потоков метана и его смесей, выявление условий формирования интенсивных кластерных метановых потоков для дальнейшего поиска путей оптимизации процесса плазмохимического углеводородного синтеза.

Экспериментальное оборудование

Эксперименты выполнялись на газодинамическом комплексе ЛЭМПУС-2 отдела прикладной физики научно-исследовательской части НГУ. Установка (рис. 1) выполнена по многомодульной схеме, в которой к основной камере присоединяются специализированные секции. Основная (базовая) камера (1) представляет собой горизонтально расположенный цилиндр диаметром 700 мм и длиной 1 200 мм, офланцованный с обеих сторон. На одном из торцевых фланцев предусмотрено смотровое окно, к другому через шибберный высоковакуумный затвор ISO250 пристыкованы секции генератора молекулярного пучка (11, 8). С одной стороны в обечайку камеры врезан большой люк (фланец ISO500) для выполнения монтажных работ внутри камеры. С противоположной стороны имеются два окна (15) (ISO200) для оптических измерений. Нижние фланцы (ISO250) используются для присоединения через шибберные затворы вакуумных насосов. Нижние и верхние боковые фланцы разных диаметров используются для ввода внутрь камеры различных систем обеспечения: электрические, в том числе высоковольтные, вводы, вводы систем охлаждения, подачи газа, замера давле-

ния и т. д. К верхним боковым фланцам присоединены секции электронно-пучковых систем. Все вакуумные объемы по предложенному нами проекту были изготовлены фирмой «Highlight Tech Corporation» (Тайвань) при посредничестве ООО «Криосистемы»¹. Это обеспечило высокий уровень обработки поверхностей вакуумных объемов, заданную точность изготовления и высочайшее качество вакуумно-плотных сварных соединений.

Вакуумная откачная система комплекса включает высоковакуумные турбомолекулярные насосы на магнитном подвесе производства фирмы «Shimadzu» (Япония) (2) (TMP-2203LMC – на основной камере, TMP-1003LM и TMP-303LM – на секциях молекулярного пучка и электронно-пучковых систем) с соответствующими форвакуумными безмасляными насосами японских фирм «Kashiyama» (MU-100) и «Anest Iwata» (ISP-500), а также гелиевых криогенных насосов Cryo Top-8 (12) фирмы «Helix Technology» (США). Все вакуумные откачные системы обеспечены шибберными отсечными затворами соответствующего проходного сечения серии GVB в высоко- или сверхвысоковакуумном исполнении фирмы «Highlight Tech Corporation» (Тайвань).

Контроль вакуума в камерах и секциях комплекса осуществляется с пульта управления с помощью автоматизированной системы собственной разработки, оснащенной вакуумметрами 356 Micro-Ion Plus, 275 Mini-Convectron фирмы «Granville-Phillips» (США) (10). Объемы подаваемых в форкамеру сопла газов, состав смесей контролируются с помощью регуляторов давления (в пределах 0–3 МПа) и расхода газов (в диапазоне 0–500 станд. см³) фирмы «Alicat Scientific» (США).

Внутри камеры установлен координатный механизм (16), позволяющий перемещать форкамеру с соплом (17) на заданное расстояние с необходимой скоростью вдоль оси камеры (до 500 мм) и в перпендикулярной к оси плоскости (по 200 мм) с помощью шаговых двигателей EPC-26 фирмы «Warner Electric» (США) с точностью до 0,015 мм, а также поворачивать газовый источник на заданный угол в горизонтальной плоскости в пределах $\pm 90^\circ$. Дистанционное управле-

¹ www.vacuumel.ru

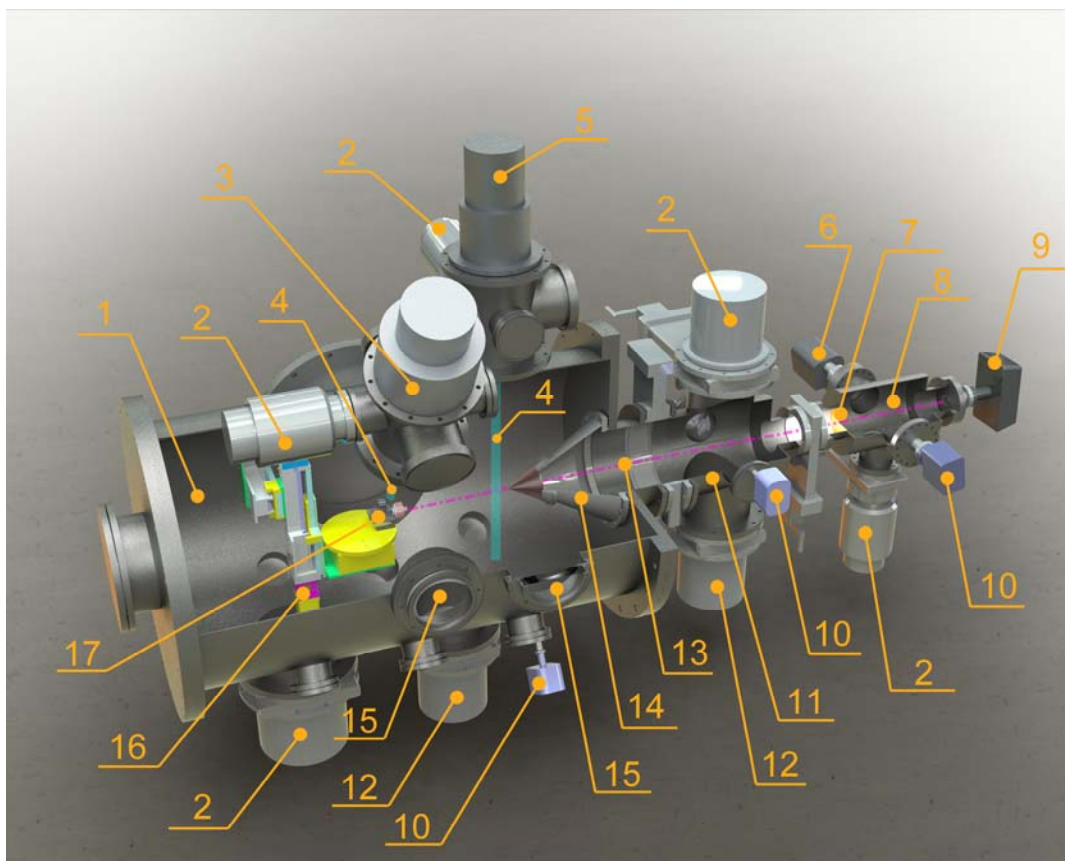


Рис. 1. Схема комплекса ЛЭМПУС-2: 1 – камера расширения; 2 – турбомолекулярные насосы; 3 – электронная пушка (г. Сумы); 4 – оси сфокусированных электронных пучков; 5 – электронная пушка с полым катодом (г. Томск); 6 – гетероионный насос; 7 – коллимирующая диафрагма; 8 – детекторная секция; 9 – квадрупольный масс-спектрометр; 10 – вакуумметры; 11 – послескиммерная секция; 12 – криогенные насосы; 13 – ось сопло-скиммер-коллиматор-детектор; 14 – скиммер; 15 – оптические окна; 16 – 3-компонентное координатное устройство; 17 – форкамера с соплом

ние координатным устройством обеспечивается с помощью программно-диагностического комплекса. Газовый источник обеспечивает истечение сверхзвуковой струи рабочего газа или газовой смеси вдоль оси камеры или под заданным углом к ней.

Для воздействия на газовый поток, истекающий из сопла, на верхнем ряду фланцев ISO200 установлены источники электронов (электронные пушки) на базе системы ЭЛА-60 (3) с энергией электронов до 60 кэВ, с подогреваемым катодом из гексаборида лантана (производство г. Сумы, Украина²), а также с энергией электронов до 30 кэВ, с полым катодом (ООО «Элион», г. Томск³) (5). Источники электронов обеспечивают

хорошо сфокусированные электронные пучки (4), пересекающие ось сверхзвуковой струи (13) и служащие для активации газового потока и инициации плазмохимических реакций в потоке, а также для диагностических целей при использовании методов электронно-пучковой спектроскопии [16].

Генератор молекулярного пучка выполнен по стандартной схеме в виде последовательных послескиммерной (11) и детекторной (8) секций, разделенных между собой и отсеченных от основной камеры высоковакуумными шиберными затворами той же серии и оснащенных собственными системами откачки. Формирование молекулярного пучка в детекторной секции осуществлено с помощью скиммера (14) и коллиматора (7). Дополнительная высоковакуумная откачка секции детектора в паузах между экспериментами осуществляется с помощью

² www.selmi.sumy.ua

³ www.elion-tomsk.ru

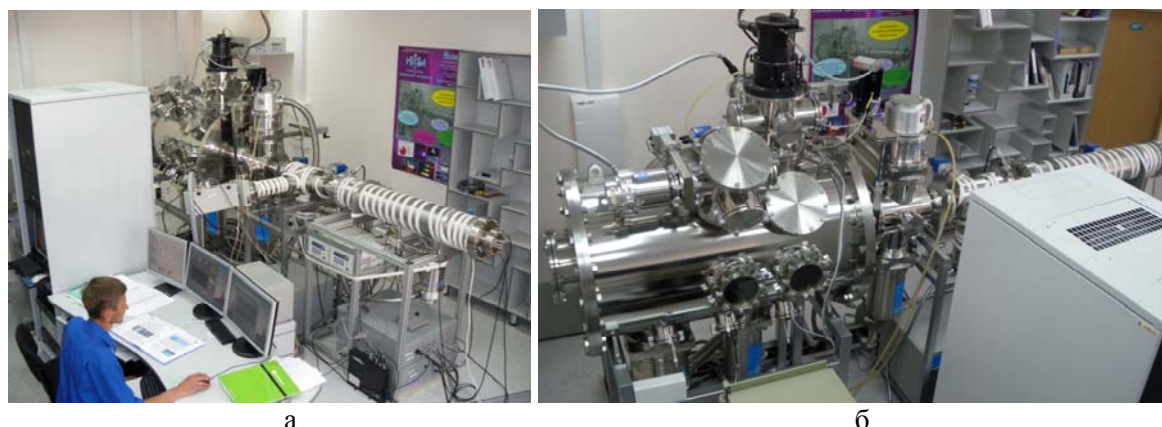


Рис. 2 (фото). Внешний вид комплекса ЛЭМПУС-2

гетероинного насоса (6) PS-100 фирмы «Thermionics» (США). В качестве детектора молекулярного пучка в основном используется квадрупольный масс-спектрометр (9) ХТ-300М фирмы «ExToпг» (США). Этот масс-спектрометр обеспечивает измерения сигнала молекулярного пучка в диапазоне диагностируемых масс от 1 до 300 а.е.м. с возможностью широкого варьирования энергии и тока ионизирующих электронов. При необходимости расширения диапазона регистрируемых масс в качестве детектора устанавливается либо квадрупольный масс-спектрометр Hiden Analytical EPIC 1000 фирмы «Hiden» (Великобритания) (от 1 до 1 000 а.е.м.), либо времяпролетный масс-спектрометр (рефлектор) RTOF-300 фирмы «Atom Sciences Inc.» (США) (от 2 до 5 000 а.е.м.), обладающий, к сожалению, наименьшей чувствительностью.

Предельный вакуум, достигаемый без специальных длительных процедур, в основной камере – $2 \cdot 10^{-4}$ Па, в секциях послескиммерной и электронно-пучковых источников – $1 \cdot 10^{-5}$ Па, в детекторной – $1 \cdot 10^{-6}$ Па. Расходные характеристики комплекса обеспечивают исследования в непрерывном режиме истечения в диапазоне давлений торможения до 0,3 МПа; в импульсном режиме, с использованием электромагнитного клапана [17], длительностью импульсов до 1 мс, скважностью не менее 100 диапазон вариации давлений торможения расширяется еще почти на порядок.

Внешний вид комплекса приведен на рис. 2.

Таким образом, комплекс ЛЭМПУС-2 позволяет проводить эксперименты по масс-спектрометрии потоков углеводородов и их смесей без искажающего результаты влияния паров масел откачных систем.

Модельные эксперименты на аргоне

Для тестирования аппаратуры, методической проверки достоверности получаемых результатов, сопоставления с известными моделями и экспериментальными данными были проведены измерения в сверхзвуковом потоке аргона. Использован аргон высокой чистоты, звуковые и сверхзвуковые сопла. Типичный масс-спектр аргона, полученный детектором ExToпг ХТ300М на оси струи за сверхзвуковым соплом представлен на рис. 3. Здесь и далее амплитуды массовых пиков обозначены как I в произвольных единицах, однако для удобства сохранена шкала единиц давления, в которых отградуированы показания масс-спектрометра ХТ-300 (основные газодинамические параметры приводятся в подписях к рисункам).

Как и следовало ожидать, зарегистрирован ряд убывающих по интенсивности пиков Ar_n^+ , где $n = 1-7$. Подчеркнем, что, согласно оценкам по параметру Хагены [18], в условиях данного режима максимальный размер кластеров должен превышать 1 000, т. е. $m/e = 40\,000$ а.е.м. Естественно, ни одним из имеющихся в нашем распоряжении масс-спектрометров зарегистрировать кластеры столь больших размеров невозможно, вследствие чего мы ограничимся измере-

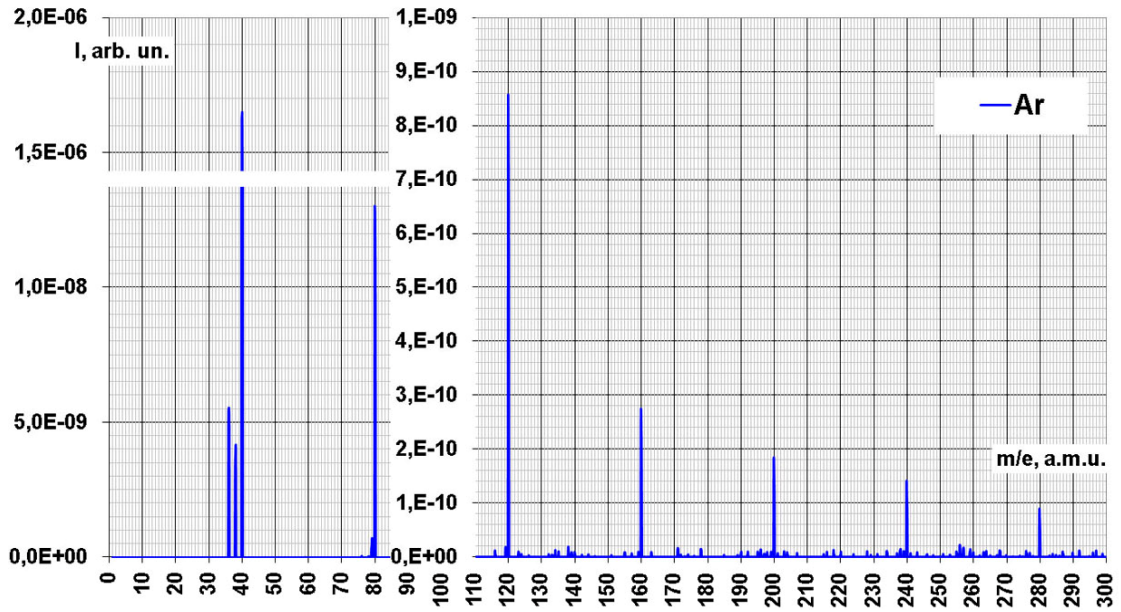


Рис. 3. Масс-спектр сверхзвуковой струи аргона при истечении через сверхзвуковое сопло. Интенсивность в отн. ед., отношение массы к заряду в а.е.м., $P_0 = 300$ кПа, расстояние сопло – скиммер – 33 мм, энергия электронов – 40 эВ, ток эмиссии – 2 мА, сопло сверхзвуковое ($d^* = 0,185$ мм, $d = 3,6$ мм, $L = 17$ мм), скиммер 1 мм

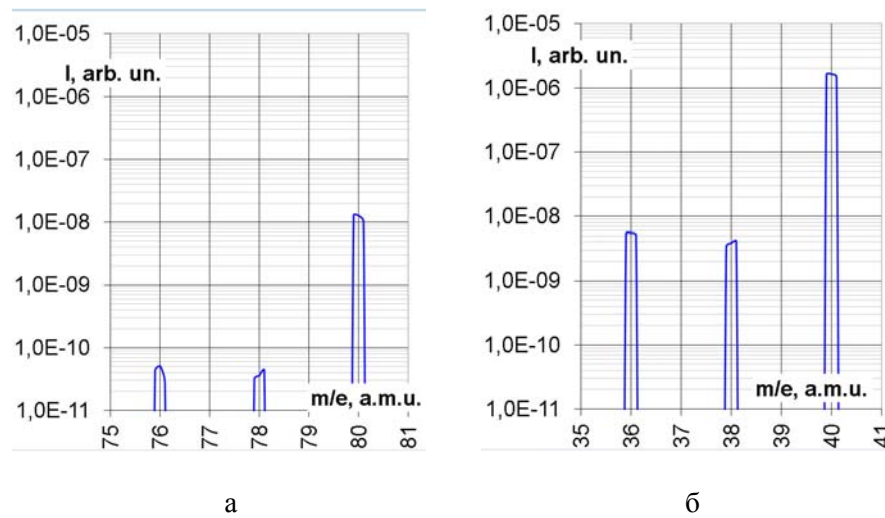


Рис. 4. Масс-спектры стабильных изотопов мономеров (а) и димеров (б) аргона в сверхзвуковой струе

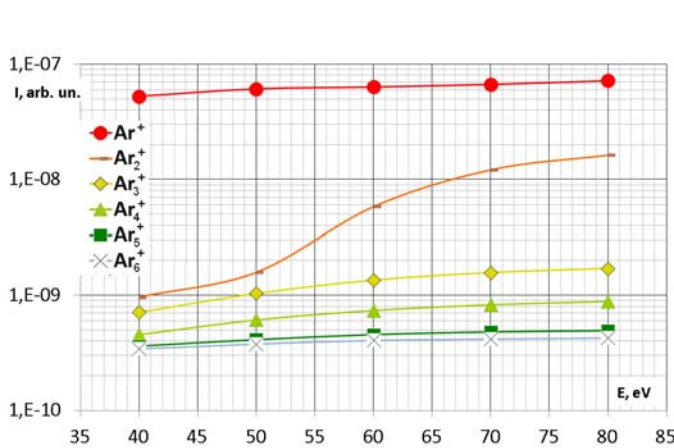
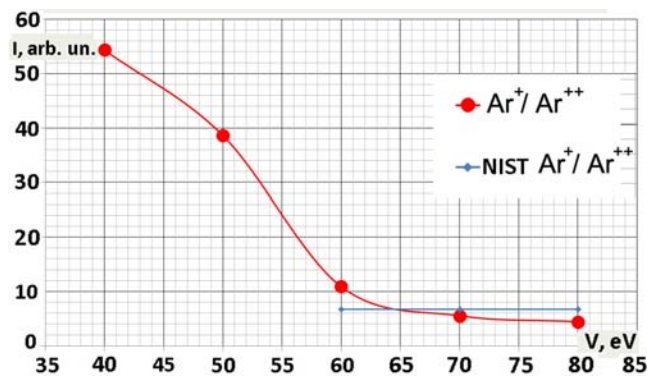
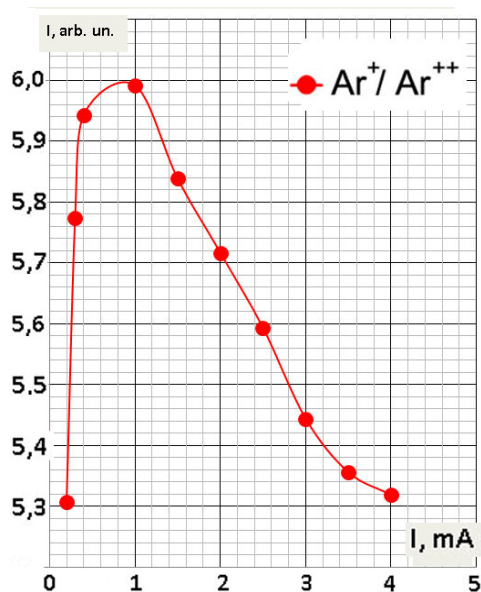


Рис. 5. Зависимость амплитуд пиков мономеров и малых кластеров аргона (в отн. ед.) от энергии ионизации (в эВ). Интенсивность в отн. ед., отношение массы к заряду в а.е.м., $P_0 = 300$ кПа, расстояние сопло – скиммер – 33 мм, ток эмиссии – 2 мА, сопло звуковое ($d = 0,22$ мм), скиммер ($d = 0,63$ мм)



а



б

Рис. 6. Соотношение одно- и двукратно ионизованных мономеров аргона в зависимости от энергии электронов (а) и тока эмиссии (б) масс-спектрометра. Интенсивность в отн. ед., $P_0 = 200$ кПа, $x/d = 175$, сопло звуковое ($d = 0,22$ мм), скиммер ($d = 0,63$ мм)

ниями в диапазоне m/e до 300 а.е.м. Чувствительность данного масс-спектрометра достаточно высока, поэтому в приведенном масс-спектре удается зарегистрировать стабильные изотопы мономера аргона, 38 и 36 а.е.м. (рис. 4, а), и димера аргона на 78 и 76 а.е.м. (рис. 4, б).

Зависимость амплитуды масс-пиков аргона от энергии электронов в ионизаторе масс-спектрометра для моно- и олигомеров аргона приведена на рис. 5. Для мономера уменьшение энергии электронов от 70 эВ (стандартного значения для NIST⁴) до 40 эВ

приводит к плавному снижению амплитуды сигнала примерно на 30 %, тогда как для олигомеров это снижение варьируется от 20 до 120 % для пентамеров и димеров соответственно. По-видимому, кроме очевидной зависимости сечения ионизации, различного для кластеров разного размера, от энергии электронов, вклад в изменение амплитуд пиков олигомеров может вносить дисагрегация больших кластеров на более мелкие составляющие.

На рис. 5 также приведены данные для двукратно ионизованного мономера аргона ($m/e = 20$). Как и следовало ожидать, снижение энергии ионизирующих электронов

⁴ <http://webbook.nist.gov>

приводит к резкому (более чем в 12 раз) снижению амплитуды пиков двукратно ионизованного мономера. При этом совпадение отношения амплитуд 40 и 20-й масс с данными NIST происходит при энергии электронов около 65 В (рис. 6, а). Следует заметить, что также обнаруживается существенная зависимость от величины тока эмиссии электронов в ионизаторе масс-спектрометра. Эта зависимость для энергии электронов 70 эВ показана на рис. 6, б.

Таким образом, приведенные здесь и аналогичные экспериментальные данные, полученные при вариации давления торможения в форкамере соплового блока от 100 до 300 кПа, выполненные в стационарном потоке как за сверхзвуковым (по Хагене, средний размер кластеров доходит до 20 000 атомов), так и за звуковыми (средний размер кластеров колеблется от единиц до десятков атомов в кластере) соплами подтверждают наличие олигомерной составляющей размеров кластеров аргона, являющейся, по-видимому, суперпозицией истинных малых кластеров, не выросших до среднего размера, и осколков больших кластеров, распавшихся при ионизации в масс-спектрометре. Полученные результаты свидетельствуют также о достоверности регистрируемых масс-спектров.

Масс-спектрометрия молекулярных пучков чистого метана

Как показывают оценки, метан конденсируется несколько лучше, чем аргон, вследствие чего было бы естественно ожидать в сверхзвуковых потоках метана аналогичного масс-спектра, включающего как мономеры, так и олигомеры метана. Однако первые же эксперименты продемонстрировали, что это не так. Зарегистрированный масс-спектр (рис. 7) показал наличие группы пиков C_1^+ , т. е. CH_n^+ , где $n = 0-5$, а также группы C_2^+ . Хотя соотношение между пиками группы C_1^+ в сверхзвуковой струе не полностью совпало с данными NIST (см. таблицу), что отмечалось нами и ранее [19], но в целом соотношение аналогичное. Группа C_2^+ состоит из пиков (по убыванию амплитуды) $C_2H_5^+$, $C_2H_3^+$, $C_2H_6^+$, $C_2H_2^+$, что также соответствует полученным ранее данным [19]. Отдельные очень слабые пики больших масс при повторных измерениях не воспроизводились и были отнесены к шумам. Следовательно, достоверным является утверждение, что в сверхзвуковом потоке чистого метана (примесь этана не превышала 0,01 %) олигомеры метана, кроме возможных димеров, отсутствуют.

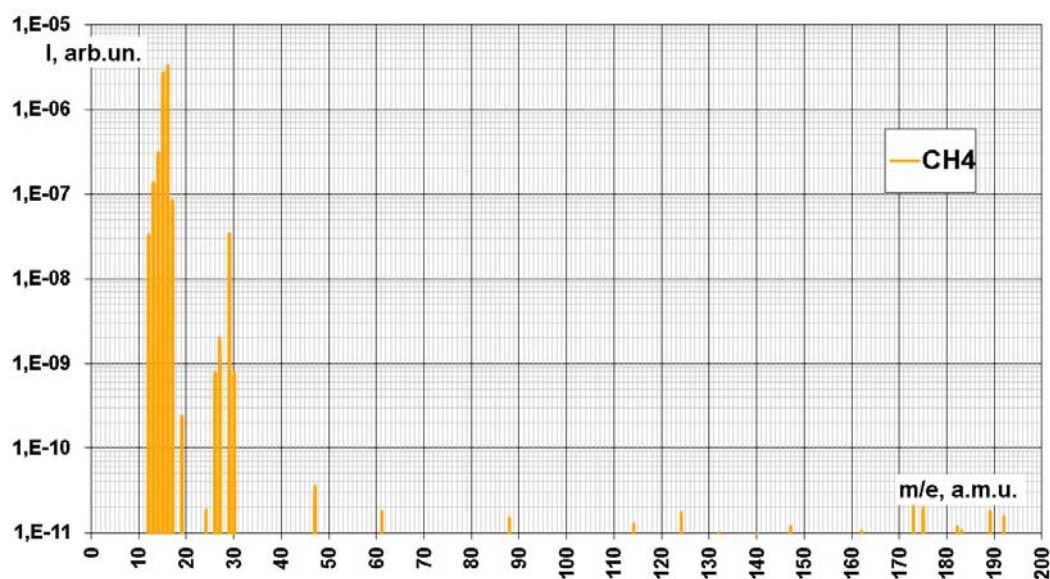


Рис. 7. Масс-спектр в сверхзвуковой струе чистого метана при истечении через сверхзвуковое сопло. Интенсивность в отн. ед., отношение массы к заряду в а.е.м., $P_0 = 300$ кПа, расстояние сопло – скиммер – 33 мм, энергия электронов – 40 эВ, ток эмиссии – 2 мА, сопло сверхзвуковое ($d^* = 0,185$ мм, $d = 3,6$ мм, $L = 17$ мм), скиммер – 1 мм

Сравнение амплитуд пиков группы C_n^+ по данным NIST и в эксперименте

Источник	$m/e = 17$	$m/e = 16$	$m/e = 15$	$m/e = 14$	$m/e = 13$	$m/e = 12$
NIST	1,6	100	89	20	11	3,9
Эксперимент	3	100	81	11	5	1,2

Отметим, что и в предыдущей нашей работе [15] в импульсном режиме истечения [17], несмотря на наличие углеводородных пиков в фоне вследствие использования паромасляных насосов вакуумной откачной системы, а также на сравнительно низкую чувствительность масс-спектрометра MS-7303, были получены только массовые пики групп углеводородов C_1^+ , C_2^+ и C_3^+ . Хотя эксперименты выполнялись не в чистом метане, а в смеси с малыми примесями более тяжелых углеводородов – этаном, пропаном и даже пентаном, а за счет импульсной техники истечения удалось достичь давления торможения 1 000 кПа, тем не менее пики масс выше группы C_3^+ зарегистрированы не были. Обнаруженные тогда же следы пиков группы C_4^+ могли быть результатом деструкции паров масел откачной системы. Отсутствие в масс-спектре олигомеров метана может быть следствием либо крайне высокой устойчивости больших кластеров метана к электронной ионизации, либо, наоборот, практически стопроцентной деструкции при ионизации больших кластеров до мономеров.

Масс-спектрометрия молекулярных пучков аргон-метановых смесей

Наибольший интерес представляют экспериментальные данные по аргон-метановым смесям, полученные в широком интервале давлений торможения для трех смесей с тремя разными концентрациями метана в аргоне. Выбор аргона в качестве газа-носителя обусловлен следующими причинами. Малые примеси метана в сверхзвуковой струе аргона будут расширяться как одноатомный газ. Аргон не вступает в химические реакции с метаном, тяжелее метана, вследствие чего не участвующие в конденсации мономеры метана должны вытесняться аргоном с оси струи. Аргон конденсируется несколько хуже, чем метан,

следовательно, зародышами конденсации будут в основном малые кластеры метана [20], а выделяемое тепло конденсации поглощаться буферным газом – аргоном. В настоящей работе были использованы три смеси с концентрацией метана в аргоне соответственно 2,5, 5 и 10 %. Полученные масс-спектры в одном из исследованных режимов, при давлении торможения 300 кПа, приведены на рис. 8.

Как показал анализ, амплитуда пиков группы C_1^+ возрастает с ростом концентрации метана в смеси, мономера аргона меняется незначительно, димера аргона падает почти на два порядка. Соотношение суммарных амплитуд пиков метана и аргона значительно отличается от концентраций в исходной смеси: доля метана в потоке оказывается выше и увеличивается с ростом исходной концентрации метана. В спектре обнаруживаются массовые пики, соответствующие олигомерам метана, и устойчиво регистрируются, несмотря на сравнительно малую амплитуду, вплоть до декамеров. В то же время часть пиков олигомеров метана может быть также отождествлена со смешанными аргон-метановыми кластерами. Еще одной характерной особенностью масс-спектров смесей является наличие протонированных ионов одной из молекул метана, составляющих кластер. Примеры таких дублетов для нескольких участков масс-спектра приведены в увеличенном масштабе на рис. 9. Данная реакция возникает при ионизации частиц, следовательно, протонированные ионы метана образуются в ионизаторе масс-спектрометра и могут также служить маркером наличия кластеров метана. Несмотря на малые амплитуды пиков и сравнительно высокий разброс данных, протонированные пики дублета, как правило, максимальны при наименьшей исходной концентрации метана в смеси (пики синего цвета). Можно отметить также, что соотношение отдельных массовых пиков группы C_1^+ приблизительно то же, что и

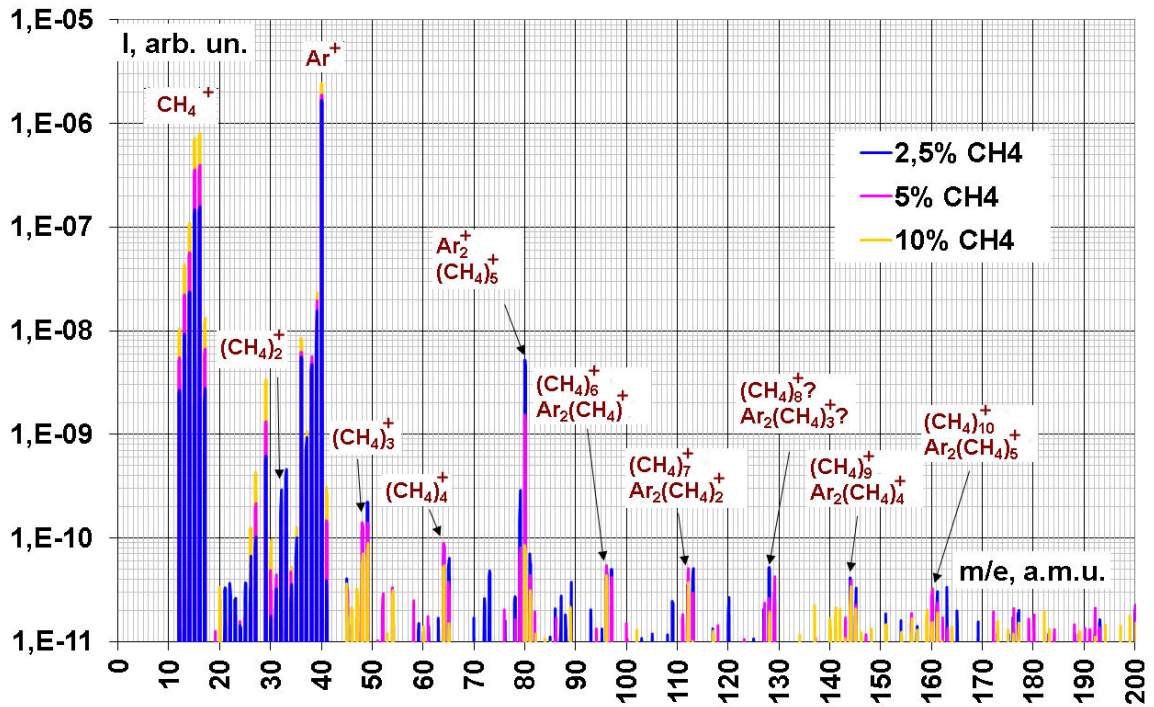


Рис. 8. Масс-спектр аргон-метановой смеси при давлении торможения 300 кПа. Интенсивность в отн. ед., отношение массы к заряду в а.е.м., $P_0 = 300$ кПа, расстояние сопло – скиммер – 33 мм, энергия электронов – 40 эВ, ток эмиссии – 2 мА, сопло сверхзвуковое ($d^* = 0,185$ мм, $d = 3,6$ мм, $L = 17$ мм), скиммер – 1 мм

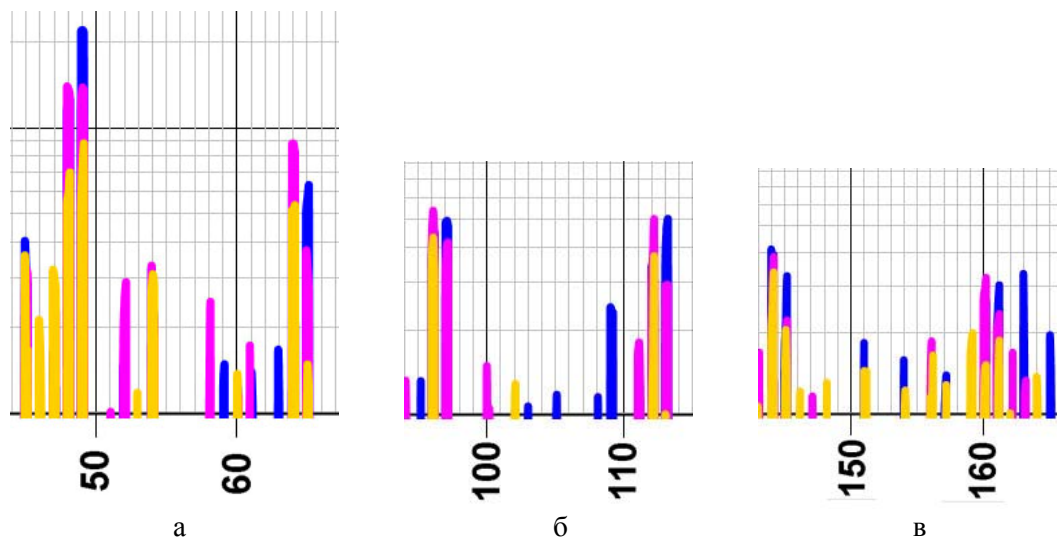


Рис. 9. Примеры дублетов «кластерный ион метана – кластер с протонированным ионом одной из молекул метана» для нескольких участков масс-спектра: а – $m/e = 48$ и 49 ; 64 и 65 ; б – $m/e = 96$ и 97 ; 112 и 113 ; в – $m/e = 154$ и 155 ; 160 и 161

в потоке чистого метана. Часть массовых пиков малой амплитуды мы не идентифицировали.

Рассмотрим изменение масс-спектров смесей на фиксированном расстоянии сопло – скиммер (выбранном из соображений минимизации влияния скиммерного взаимо-

действия и влияния проникновения фонового газа из окружающего струю затопленного пространства, а также значительного удаления от области интенсивного кластерообразования) в зависимости от давления торможения. На рис. 10 представлено сравнение мономеров аргона и метана в чистых газах и

трех рабочих смесях. Для удобства сравнения, зависимость для чистого метана привязана по ординате к данным по аргону при низких значениях P_0 . В целом изменения зависимостей для мономеров аргона незначительны и мало отличаются от данных для чистого аргона. Как и следовало ожидать, на ранней стадии конденсации, при формировании зародышей конденсации, амплитуда массовых пиков мономеров аргона с ростом концентрации метана в смеси несколько снижается, что может быть объяснено увеличением выделяемого тепла конденсации с соответствующим ростом температуры газа-носителя и соответствующим падением плотности на оси струи. Падение сигнала мономеров, начиная с давлений торможения порядка 100 кПа, характеризует переход к режиму так называемой развитой конденсации, в котором доля конденсата перестает увеличиваться и идет экстенсивный рост размера кластеров. В этой области амплитуда мономеров аргона выше при большей концентрации метана, что может свидетельствовать о формировании аргонной шубы на кластерах аргона. К сожалению, мощности откачных систем комплекса не позволили в режиме непрерывного истечения получить данные при P_0 свыше 400 кПа. Зависимости амплитуд мономеров метана от давления торможения проходят максимум при большем P_0 , чем у аргона: при 120 кПа для смеси с минимальной концентрацией метана и 200 кПа – с максимальной, что, по-видимому, объясняется завершением роста доли метанового конденсата при тем больших давлениях торможения, чем выше концентрация.

При нормировке амплитуд мономеров метана при разных его концентрациях в смеси на его процентную долю (рис. 11) видно, что в отсутствие и начальной стадии кластерообразования амплитуды массовых пиков мономера метана растут одинаково. Расслоение возникает при переходе к режиму развитой конденсации, при этом в области максимума амплитуды относительная интенсивность сигнала мономера метана выше при наименьшей его концентрации в смеси.

Проведя нормировку суммы амплитуд массовых пиков метана на аналогичную сумму для аргона, мы убедились (рис. 12), что при переходе к режиму развитой конденсации, начиная приблизительно с $P_0 = 90$ кПа,

в относительно узком диапазоне давлений торможения концентрация метана на оси молекулярного пучка резко возрастает по сравнению с исходной, причем для всех трех смесей происходит примерно восьмикратный рост, после которого это новое

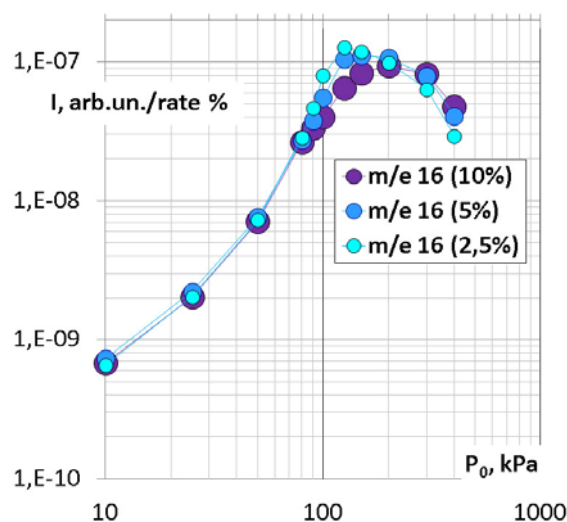


Рис. 10. Зависимость амплитуд мономеров от давления торможения. Расстояние сопло – скиммер – 33 мм, энергия электронов – 40 эВ, ток эмиссии – 2 мА, сопло сверхзвуковое ($d^* = 0,185$ мм, $d = 3,6$ мм, $L = 17$ мм), скиммер – 1 мм

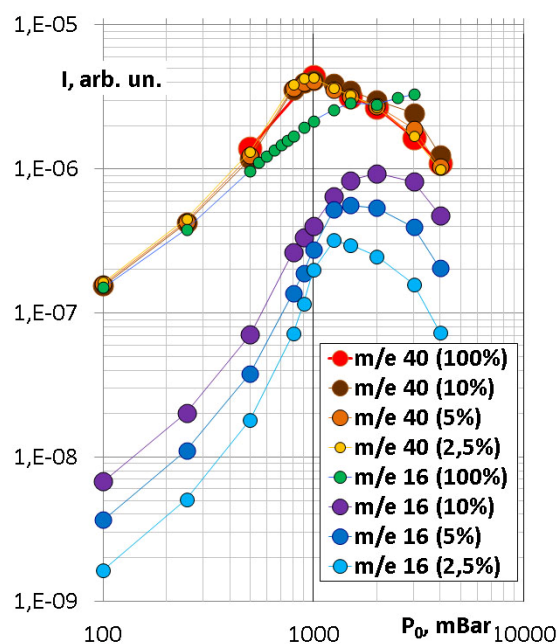


Рис. 11. Зависимость амплитуд мономеров от давления торможения, нормированных на процентную долю. Расстояние сопло – скиммер – 33 мм, энергия электронов – 40 эВ, ток эмиссии – 2 мА, сопло сверхзвуковое ($d^* = 0,185$ мм, $d = 3,6$ мм, $L = 17$ мм), скиммер – 1 мм

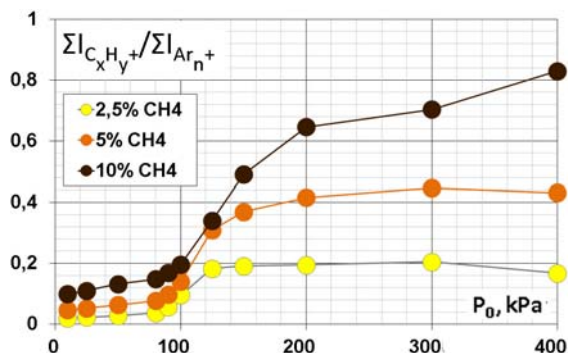


Рис. 12. Зависимость отношения сумм амплитуд метана к аргону от давления торможения. Расстояние сопло – скиммер – 33 мм, энергия электронов – 40 эВ, ток эмиссии – 2 мА, сопло сверхзвуковое ($d^* = 0,185$ мм, $d = 3,6$ мм, $L = 17$ мм), скиммер – 1 мм

соотношение парциальных концентраций компонентов смеси при дальнейшем повышении давления торможения остается неизменным.

Конечно, конкретная цифра роста может меняться при изменении конфигурации газодинамической системы. В дальнейшем будет проверена возможность сочетания в смеси метана с другими газами-носителями, а также опробованы различные варианты исходных концентраций компонентов. Однако уже на данном этапе можно с уверенностью говорить о перспективности использования смесей для достижения максимальной интенсивности потока интересующего газа.

Заключение

Таким образом, на новом комплексе ЛЭМПУС-2 получен интенсивный молекулярный пучок кластеров метана. Установлено, что в сверхзвуковой струе чистого метана кластеры большого размера не диагностируются по масс-спектру олигомерных осколков, что может быть обусловлено либо их фрагментацией на мономеры, либо устойчивостью к деструкции при ионизации электронами с энергией 40–100 эВ. В то же время в масс-спектре смесей аргона с малыми примесями метана регистрируются, по видимому, как олигомеры метана, так и смешанные кластеры аргон-метан, что свидетельствует о сложной структуре больших кластеров, зародышами которых является метан. Подтверждено, что кластеризация

метана начинается при меньших давлениях торможения, чем аргона, и приводит к дополнительной задержке кластерообразования в аргоне. Показано, что для получения потоков кластеров метана большой интенсивности целесообразно использовать специально подобранные газовые смеси.

Список литературы

1. Грунвальд А. В. Использование метанола в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования и прогноз его потребления в период до 2030 г. // Нефтегазовое дело. 2007. URL: <http://www.ogbus.ru>
2. Hagen O. F. Nucleation and Growth of Clusters in Expanding Nozzle Flows // Surface Science. 1981. Vol. 106. Iss. 1–3. P. 101–116.
3. Seinfeld J. H., Pandis S. N. Atmospheric Chemistry and Physics. N. Y.: J. Wiley & Sons, 1998. 1326 p.
4. Krainov V. P., Smirnov M. B. Cluster Beams in the Super-Intense Femtosecond Laser Pulse // Phys. Rep. 2002. Vol. 370. P. 237–331.
5. Liu Y., Wiemann M., Suhm M. A. Extension of Panoramic Cluster Jet Spectroscopy into the Far Infrared: Low Frequency Modes of Methanol and Water Clusters // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. Vol. 6. P. 3315–3319.
6. Дорошенко И. Ю. Исследование процесса формирования кластерной структуры метанола методом матричной изоляции в спектральной области валентных C–O и O–H колебаний // Физика низких температур. 2011. Т. 37, № 7. С. 764–770.
7. Fincke J. R., Anderson R. P., Hyde T. A. Plasma Pyrolysis of Methane to Hydrogen and Carbon Black // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41. P. 1425–1435.
8. Kozlov K. V., Michel P., Wagner H.-E. Synthesis of Organic Compounds from CH₄–CO₂-mixtures in Barrier Discharges with Different Dielectric Materials // 14th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. 1999. Vol. 4. P. 1849–1854.
9. Sharafutdinov R. G., Karsten V. M., Khmel S. Ya. et al. Epitaxial Silicon Films Deposited at High Rates by Gas-Jet Electron Beam Plasma CVD // Surface and Coatings Technology. 2003. Vol. 174–75. P. 1178–1181.
10. Sharafutdinov R. G., Zarvin A. E., Madirbaev V. Zh., Gagachev V. V., Gartvich G. G. Hydrogen Production from Methane in

Electron-Beam-Generated Plasma // Technical Physics Letters. 2005. Vol. 31. No. 8. P. 641–643.

11. Антилов А. М., Бархударов Э. М., Бережецкая Н. К., Грицинин С. И., Давыдов А. М., Козлов Ю. Н., Косый И. А., Мисакян М. А., Темчин С. М., Ральченко В. Г., Гуцин П. А., Иванов Е. В. Конверсия метана в многоочаговом скользящем разряде в двухфазной среде вода-газ // Журн. технической физики. 2011. Т. 81, вып. 11. С. 48–51.

12. Столяревский А. Я. Технология получения синтез-газа для водородной энергетики // Альтернативная энергетика и экология. 2005. Т. 2, вып. 22. С. 26–32.

13. Korobeishchikov N. G., Zarvin A. E., Madirbaev V. Zh., Sharafutdinov R. G. Condensation of Argon, Monosilane and their Mixture in a Pulse Free Jet // Plasma Chem. Plasma Proc. 2005. Vol. 25. P. 319–349.

14. Zarvin A. E., Korobeishchikov N. G., Kalyada V. V., Madirbaev V. Zh. Formation of Mixed Clusters in a Pulsed Helium – Oxygen – Isoprene Supersonic Jet // Eur. Phys. J. D. 2008. Vol. 49. P. 101–110.

15. Мадирбаев В. Ж., Зарвин А. Е., Коробейщиков Н. Г. Влияние конденсации на состав импульсной сверхзвуковой струи природного газа, активируемой пучком электронов // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2008. Т. 3, вып. 2. С. 34–39.

16. Мадирбаев В. Ж., Зарвин А. Е. Ионно-кластерное возбуждение уровней атомарного аргона в смесях с молекулярными газами // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2007. Т. 2, вып. 1. С. 36–43.

17. Зарвин А. Е., Коробейщиков Н. Г., Мадирбаев В. Ж., Гартвич Г. Г., Каляда В. В., Шарафутдинов Р. Г. Метод исследования кластерообразования в импульсной свободной струе // ПТЭ. 2005. № 6. С. 125–133.

18. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Самоваров В. Н. Экспериментальная проверка соотношения Хагены для больших кластеров, сформировавшихся в коническом сопле // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34, вып. 23. С. 88–95.

19. Зарвин А. Е., Мадирбаев В. Ж., Коробейщиков Н. Г., Гартвич Г. Г., Шарафутдинов Р. Г. Влияние малых добавок метана и моносилана на кластерообразование в импульсных сверхзвуковых потоках аргона // ЖТФ. 2005. Т. 75, вып. 11. С. 52–58.

20. Коробейщиков Н. Г., Зарвин А. Е., Каляда В. В., Мадирбаев В. Ж. Формирование смешанных супрамолекулярных комплексов кислород-изопрен в импульсной сверхзвуковой струе // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2011. Т. 6, вып. 4. С. 55–69.

Материал поступил в редколлегию 10.06.2012

M. D. Khodakov, A. E. Zarvin, V. V. Kaljada, N. G. Korobeishchikov

MASS-SPECTROMETRY OF SUPERSONIC CLUSTER JETS OF METHANE AND ARGON-METHANE MIXTURES

We describe a new experimental facility LEMPUS-2, which provides experimental research in supersonic flows of gases and gas mixtures in the oil-free vacuum. Model experiments in a flow of pure argon in order to verify and test the diagnostic equipment of set-up were performed. Experimental studies of the formation of cluster beams of methane and argon-methane mixtures have been performed to determine the optimal conditions for the formation of intense molecular beams of methane clusters. We obtain an intense molecular beam of methane clusters. It was found that in a supersonic jet of large size pure methane clusters are not diagnosed by the mass spectrum of oligomeric fragments, whereas in mixtures of argon with small admixtures of methane is recorded in the mass spectrum, apparently as oligomers of methane and mixed clusters of argon-methane. It was confirmed that the clustering of methane starts at lower pressures of inhibition than argon and lead to further delay of cluster formation in argon. It is shown that for high intensity methane clusters fluxes should be used specially selected gas mixtures

Keywords: rarefied gas dynamics, mass spectrometry, cluster, supersonic jet, argon, methane, outflow of gas mixtures, molecular beams, ionization.