

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»  
 Отделение школы (НОЦ) Экспериментальной физики

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы <b>Исследование оптических свойств реконденсатов <math>CS_4</math> полученных методом криоматричной изоляции</b>
---

УДК 620.22-419.8-022.532:66.01:544.33

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ91	Сапаргалиева Гульсезим Батырбековна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ, ИЯТШ	Сыртанов Максим Сергеевич	к.т.н.		
Ст. преподаватель КазНУ	Коршиков Евгений Сергеевич			

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Киселева Елена Станиславовна	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД ШБИП	Антоневич Ольга Алексеевна	к.б.н.		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой – руководитель отделения на правах кафедры	Лидер Андрей Маркович	д.т.н., профессор		

## Запланированные результаты освоения ООП

Код	Результат освоения ООП
<b>Общекультурные компетенции</b>	
ОК-1	Способность к абстрактному мышлению, анализу, синтезу
ОК-2	Готовность действовать в нестандартных ситуациях, нести социальную и этическую ответственность за принятые решения
ОК-2	Готовность действовать в нестандартных ситуациях, нести социальную и этическую ответственность за принятые решения
ОК-3	Готовность к саморазвитию, самореализации, использованию творческого потенциала
<b>Общепрофессиональные компетенции</b>	
ОПК-1	Готовность к коммуникации в устной и письменной формах, на русском и иностранном языках для решения задач профессиональной деятельности
ОПК-2	Готовность руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
<b>Общепрофессиональные компетенции</b>	
ОПК-3	Способность к активной социальной мобильности, организации научно-исследовательских и инновационных работ
ОПК-4	Способность адаптироваться к изменению научного профиля своей профессиональной деятельности, социокультурных и социальных условий деятельности
ОПК-5	Способность использовать свободное владение профессионально-профилированными знаниями в области компьютерных технологий для решения задач профессиональной деятельности, в том числе находящихся за пределами направленности (профиля) подготовки
ОПК-6	Способность использовать знания современных проблем и новейших достижений физики в научно-исследовательской работе
ОПК-7	Способность демонстрировать знания в области философских вопросов естествознания, истории и методологии физики
<b>Профессиональные компетенции</b>	
ПК-1	Способность самостоятельно ставить конкретные задачи научных исследований в области физики и решать их с помощью современной аппаратуры и информационных

<b>Код</b>	<b>Результат освоения ООП</b>
	технологий с использованием новейшего отечественного и зарубежного опыта
ПК-2	Способность свободно владеть разделами физики, необходимыми для решения научно-инновационных задач, и применять результаты научных исследований в инновационной деятельности
ПК-3	Способность принимать участие в разработке новых методов и методических подходов в научно-инновационных исследованиях и инженерно-технологической деятельности
ПК-6	Способность методически грамотно строить планы лекционных и практических занятий по разделам учебных дисциплин и публично излагать теоретические и практические разделы учебных дисциплин в соответствии с утвержденными учебно-методическими пособиями при реализации программ бакалавриата в области физики
ПК-7	Способность руководить научно-исследовательской деятельностью в области физики обучающихся по программам бакалавриата
<b>Профессиональные компетенции университета</b>	
ДПК(У)-1	Способность планировать и проводить фундаментальные исследования в проектах в области ядерно-физических исследований, взаимодействия излучения с веществом, а также модернизация современных и создание методов изучения механических, электрических, магнитных, тепловых свойств твердых тел
ДПК(У)-2	Способность обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»  
 Отделение школы (НОЦ) – Отделение экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:  
 Руководитель ООП  
 \_\_\_\_\_ Лидер А.М.  
 (Подпись)    (Дата)    (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ  
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации
--------------------------

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ91	Сапаргалиевой Гульсезим Батырбековне

Тема работы:

Исследование оптических свойств реконденсатов $CCl_4$ полученных методом криоматричной изоляции	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	27.01.2021г., №27-32/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	17.06.2021
--	------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<p><b>Исходные данные к работе</b>  <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Реконденсат <math>CCl_4</math>, универсальный вакуумный спектрофотометр.</p>
<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>  <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Обзор литературных источников;</li> <li>– Подготовка экспериментальной установки;</li> <li>– Анализ полученных результатов;</li> <li>– Социальная ответственность;</li> <li>– Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение;</li> <li>– Заключение.</li> </ul>

<i>работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	
<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> <i>(с указанием разделов)</i>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
<b>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</b>	<b>Киселева Елена Станиславовна, доцент ОСГН ШБИП</b>
<b>Социальная ответственность</b>	<b>Антоневич Ольга Алексеевна, доцент ООД ШБИП</b>
<b>Иностранный язык</b>	<b>Зяблова Наталия Николаевна, доцент ОИЯ ШБИП</b>
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>	
<b>ГЛАВА 1. Теоретическая часть</b>	

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал руководитель / консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст.преподаватель КазНУ	Коршиков Евгений Сергеевич			
Доцент ОЭФ, ИЯТШ	Сыртанов Максим Сергеевич	к.т.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ91	Сапаргалиева Гульсезим Батырбековна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ91	Сапаргалиевой Гульсезим Батырбековне

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	ОЭФ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	03.04.02 «Физика конденсированного состояния»

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Алматы. Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием КазНУ им. аль-Фараби
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды – 30,2%

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	1. Разработка анализа конкурентоспособности 2. Выполнение SWOT-анализа проекта.
2. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	1. Составление календарного плана проекта. 2. Определение бюджета НИ
3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	1. Проведение оценки ресурсной и финансовой эффективности исследования.

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

1. «Портрет» потребителя результатов НТИ
2. Оценка конкурентоспособности технических решений
3. Матрица SWOT
4. График проведения и бюджет НТИ
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	15.03.2021
--	------------

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Киселева Елена Станиславовна	к.э.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ91	Сапаргалиева Гульсезим Батырбековна		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
0БМ91	Сапаргалиевой Гульсезим Батырбековне

<b>Школа</b>	Инженерная школа ядерных технологий	<b>Отделение (НОЦ)</b>	Экспериментальной физики
<b>Уровень образования</b>	Магистр	<b>Направление/специальность</b>	03.04.02 «Физика конденсированного состояния»

Тема ВКР:

<b>Исследование оптических свойств реконденсатов <math>CCl_4</math> полученных методом криоматричной изоляции</b>	
<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Прибор: универсальный вакуумный спектрофотометр, компьютер. Рабочая зона: лаборатория криофизики; Материал: тетрахлорметан $CCl_4$ .
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования</li> <li>– ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)</li> <li>– ГОСТ Р ИСО 6385-2016 Эргономика. Применение эргономических принципов при проектировании производственных систем</li> <li>– ГОСТ Р 50923-96. Дисплей. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения</li> </ul>

<p><b>2. Производственная безопасность:</b>  2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов  2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– вредные производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего;</li> <li>– вредные производственные факторы, связанные с акустическими колебаниями в производственной среде;</li> <li>– вредные производственные факторы, связанные с электромагнитными полями переменного характера</li> <li>– опасные производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей; электрических потенциалов.</li> </ul>
<p><b>3. Экологическая безопасность:</b></p>	<p>Возможны отходы в виде макулатуры, неисправных комплектующих ПК и люминесцентных ламп.</p>
<p><b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b></p>	<p>Наиболее вероятным ЧС является пожары и землетрясение.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.02.2021
--	------------

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД ШБИП	Антоневич Ольга Алексеевна	к.б.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ91	Сапаргалиева Гульсезим Батырбековна		



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа– Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки (специальность) – 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»  
 Уровень образования Магистратура  
 Отделение школы (НОЦ) – Отделение экспериментальной физики  
 Период выполнения (осенний / весенний семестр 2020 /2021 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

### КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	17.06.2021
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
16.01.2021	Аналитический обзор литературы	15
08.02.2021	Выбор метода выполнения работы	15
19.02.2021	Применение метода к исходным данным	20
31.03.2021	Анализ результатов	15
01.05.2021	Социальная ответственность	15
01.05.2021	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
31.05.2021	Заключение	5

**СОСТАВИЛ:**

**Руководитель ВКР**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст.преподаватель КазНУ	Коршиков Евгений Сергеевич			
Доцент ОЭФ, ИЯТШ	Сыртанов Максим Сергеевич	к.т.н.		

**СОГЛАСОВАНО:**

**Руководитель ООП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой – руководитель отделения на правах кафедры	Лидер Андрей Маркович	д.т.н., профессор		

## РЕФЕРАТ

Магистерская диссертационная работа состоит из 106 страниц, 18 рисунков, 14 таблиц, 50 литературных источников, 1 приложения.

Ключевые слова: Криоконденсат, ИК-спектр, Реконденсат, Подложка, Азот.

Объектом исследования являются тетрахлорметан (четырёххлористый углерод)  $CCl_4$ , которые были получены методом газофазной конденсации с матричным газом в различных концентрационных соотношениях с азотом и аргоном.

Целью работы является изучение процессов формирования и эволюции свойств тонких пленок реконденсатов молекул фреона  $CCl_4$ , образующихся в результате структурно-фазовых превращений и релаксационных процессов в твердых растворах исследуемых веществ при низких и сверхнизких температурах.

Для достижения, были поставлены такие задачи как определение взаимосвязи между условиями криоосаждения и свойствами образующейся криоконденсированной пленки, а также изучение особенностей криоконденсации тетрахлорометана и определение температуры стеклования образованных при низких температурах криопленок.

В первой главе представлен теоретический обзор по криогенетике, в котором рассматриваются криотехнологии, основные принципы и механизмы крионасоса. Представлены главные виды крионасосов, рассмотрены криоконденсаты.

Во второй главе подробно описан материал и метод исследования. Использовался универсальный вакуумный спектрофотометр лаборатории криофизики.

В третьей главе предоставлены результаты проведенного исследования.

В работе представлены итоги исследований процессов криоосаждения двухкомпонентной смеси матричного газа (азот, аргон) с исследуемым веществом (фреон  $CCl_4$ ) в различных концентрационных соотношениях.

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Криоосаждение	процесс фазообразования на подложке из газовой фазы при низких температурах
Адсорбция	процесс захвата молекул поверхностью твердого тела
Подложка	поверхность конденсации
Вакуум	среда, которая содержит газ при давлениях, значительно ниже атмосферного, характеризуется соотношением между длиной свободного пробега молекул газа $\lambda$ и характерным размером среды $d$
Интерференция	взаимное увеличение или уменьшение результирующей амплитуды двух когерентных волн при их наложении друг на друга.
Криоконденсат	твердая фаза, образующаяся в ходе фазового перехода газ-твердое тело при низких температурах.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В работе использованы следующие обозначения и сокращения:

$T$  – температура, Кельвин, К;

$P$  – давление газовой фазы; Па;

$\nu$  – частота;

$\nu_{\text{dep}}$  – частота при наблюдении;

$V_{\text{heat}}$  – скорость нагрева;

$T_g$  – температура стеклоперехода;

$T_{\text{onset}}$  – температура завершения перехода;

$U$  – энергия активации;

$\gamma$  – активационный размер;

$b$  – вектор Бюргерса;

$\sigma$  – напряжение, Гс/мм<sup>2</sup>;

мкм – микрометр,  $10^{-6}$  м.

## Оглавление

Введение.....	15
ГЛАВА 1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	17
1.1 Криовакуумные системы.....	17
1.2 Механизмы крионасоса.....	20
1.2.1 Криоконденсация.....	21
1.2.2 Криосорбция.....	24
1.2.3 Криозащита.....	26
1.3 Криоконденсаты.....	26
1.4 Аспекты регенерации и безопасности.....	29
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	33
2.1 Материал исследования.....	33
2.1.1 Получение тетрахлорметана.....	35
2.1.2 Свойства твёрдого тетрахлорметана.....	35
2.2 Методы исследования.....	36
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	40
ГЛАВА 4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	54
4.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	55
4.1.1. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	56
4.1.2 SWOT-анализ.....	57
4.2. Планирование научно–исследовательских работ.....	59
4.2.1 Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения.....	60
4.3 Бюджет научного исследования.....	63
4.3.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования.....	64
4.3.2 Основная заработная плата.....	64
4.4 Определение сравнительной эффективности исследования.....	66
Выводы по главе 4	
ГЛАВА 5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	69
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	69
5.2 Вредные факторы проектируемой производственной среды.....	71
5.2.1 Вредные производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего.....	73

5.2.2 Вредные производственные факторы, связанные с акустическими колебаниями в производственной среде.....	74
5.2.3 Вредные производственные факторы, связанные с электромагнитными полями переменного характера.....	75
5.2.4 Опасные производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей; электрических потенциалов.	76
5.2.5 Организационные мероприятия обеспечения безопасности.....	78
5.3. Охрана окружающей среды.....	79
5.4 Защита в чрезвычайных ситуациях.....	80
Выводы по главе «социальная ответственность».....	82
Заключение.....	83
Список использованной литературы.....	85
Приложение А.....	89

## ВВЕДЕНИЕ

Инновационные исследования, нацеленные на идентификацию молекул и многоатомных ионов в планетных и межзвездных средах в основном рассчитывают на лабораторные итоги химических, а также физических свойств, в особенности на спектроскопические сведения. Проводится широкое изучение в крупных мировых центрах в рамках единой программы определения веществ и анализе свойств при образовании криоконденсатов на объектах открытого космоса.

Метод криовакуумной конденсации показывает неповторимые способности получения стеклообразных состояний широкого спектра веществ путем низкотемпературной газофазной конденсации на криогенных поверхностях. ИК-спектрометрические исследования, в свою очередь, могут предоставить информацию об индивидуальных колебаниях молекулы тетрахлорметана и их реакциях на термостимулированные превращения в исследуемых образцах.

Процессы образования и свойства тонких пленок криовакуумных считаются объектом многосторонних изучений в течении более чем 100-летнего периода активного формирования физики низких температур и криогенных технологий, разрабатываемых на основе полученных фундаментальных знаний [1].

Процессы тепломассопереноса составной частью каковых считаются: конденсация, сублимация и реконденсация газов при низких и сверхнизких температурах, являются составной частью, как в криогенно-вакуумном оборудовании, так и постоянно реализуются в естественных условиях космоса. Таким образом, существенная доля вещества на криогенных поверхностях, поверхностях космических объектов находится в конденсированном состоянии. Под воздействием внешних факторов в них осуществляются фазовые превращения. При этом одна из компонент может испариться, что приведет к реконденсации оставшейся компоненты. В следствии образовывается новая

фаза, качества которой будут зависеть от кластерного состава переконденсированного газа и от температуры поверхности. Подобная процедура может быть также реализована в криогенном оборудовании [2, 3].

Получены результаты с использованием нескольких экспериментальных методов:

1) Метод двухлучевой лазерной интерферометрии для определения скорости роста, толщины криоконденсированной пленки и ее коэффициента преломления;

2) ИК-спектрометрический метод определения состояния образцов криовакуумных конденсатов на основе анализа амплитуд поглощения и положения полос, соответствующих характеристическим колебаниям исследуемых молекул в несвязанном состоянии;

3) Термодесорбционный метод для альтернативного определения температуры структурно-фазовых превращений.

Таким образом **основной целью** проведенных исследований являлось, изучение процессов формирования и эволюции свойств тонких пленок реконденсатов молекул фреона  $CCl_4$ , образующихся в результате структурно-фазовых превращений и релаксационных процессов в твердых растворах исследуемых веществ при низких и сверхнизких температурах.

Для достижения, были поставлены такие **задачи**:

- определение взаимосвязи между условиями криоосаждения (температура подложки, давление газовой фазы и ее концентрация) и свойствами образующейся криоконденсированной пленки (коэффициент преломления, плотность, отражательная способность в ИК-диапазоне).

- изучение особенностей криоконденсации тетрахлорометана и определение температуры стеклования образованных при низких температурах криопленок.

Объектами исследований являлись реконденсаты фреона  $CCl_4$  полученные методом газофазной конденсации с матричным газом в различных концентрационных соотношениях с азотом и аргоном.



## ГЛАВА 1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В данной главе приведен литературный обзор по криогенетике, в котором рассматриваются криотехнологии, основы и механизмы крионасоса, рассмотрены криоконденсаты. Помимо этого, рассмотрены аспекты регенерации и безопасности.

### 1.1 Криовакуумные системы

Слово криогеника определяется как «наука, которая занимается производством при очень низких температурах и их влиянием на свойства материи». Криогенная газовая установка построена вокруг процесса, который производит очень низкие температуры, чтобы влиять на свойства природного газа, а именно заставлять определенные компоненты газа конденсироваться в жидкость. Компоненты газа, которые конденсируются, образуют жидкую углеводородную смесь, известную как сжиженный природный газ или ШФЛУ. Смесь ШФЛУ содержит ряд ценных углеводородов, которые впоследствии могут быть разделены на отдельные продукты, такие как пропан, бензин и нефтехимическое сырье [4].

В научном сообществе не совсем ясно, насколько холодным должен быть материал, чтобы его можно было считать криогенным. Теперь, согласно Национальному институту стандартов и технологий США (NIST), криогеника относится к материалам, изучаемым при температурах ниже  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $93,2\text{ K}$ ), что является температурой, выше которой популярные хладагенты, такие как фреон и сероводород, находятся в газообразном состоянии. Состояние, ниже которого постоянные газы, такие как кислород, азот, водород и гелий, находятся в жидком состоянии. Существует также специальная область исследований под названием «высокотемпературная криогеника», в которой рассматриваются температуры

выше точки кипения жидкого азота при нормальном давлении, то есть от  $-195,8$  °C ( $77,4$  K) до  $-50$  °C ( $223,2$  K) [5].

Криогенный процесс применяется как наиболее экономичное средство для извлечения углеводородов. В частности, криогенный процесс направлен на извлечение этана и более тяжелых углеводородов, таких как пропан, бутан и компоненты бензина. Различные варианты этого процесса позволяют удалить более 85% этана и практически все более тяжелые углеводороды, содержащиеся в добываемом природном газе. Напротив, другие процессы могут быть более подходящими, если целью является извлечение только пропана и более тяжелых компонентов. Таким образом, основным преимуществом криогенной установки с точки зрения регенерированного продукта является ее способность извлекать этан или высокий уровень извлечения пропана [4].

Криогенные жидкости обычно хранятся в специализированных контейнерах, называемых колбами Дьюара, названными в честь известного ученого Джеймса Дьюара. Это двустенные контейнеры, между стенками которых имеется изолирующий вакуум. Сосуды Дьюара были разработаны для хранения даже очень холодных жидкостей, таких как жидкий гелий. Эти колбы позволяют газу выходить из контейнера, чтобы избежать повышения давления из-за кипения, которое в противном случае могло бы привести к взрыву.

Для измерения температуры криогенов нужны специальные датчики. Для измерения температуры ниже  $-243$  °C используются специальные кремниевые диоды [5].

Явления, которые происходят при криогенных температурах, включают:

- ожижение и затвердевание окружающих газов;
- потеря пластичности и охрупчивание некоторых конструкционных материалов, например углеродистой стали;
- увеличение теплопроводности до максимального значения, с последующим уменьшением при дальнейшем понижении температуры относительно чистых металлов, ионных соединений и кристаллических диэлектриков (алмаз, сапфир, затвердевшие газы и т. д.);

- снижение теплопроводности металлических сплавов и пластиков;
- снижение электрического сопротивления относительно чистых металлов;
- снижение теплоемкости твердых тел;
- уменьшение теплового шума и беспорядка материи;
- появление квантовых эффектов, таких как сверхпроводимость и сверхтекучесть.

Низкотемпературные среды поддерживаются криогенами (сжиженными газами) или криогенными холодильниками. Температура, обеспечиваемая криогеном, колеблется в пределах от его тройной точки до точки чуть ниже ее критической точки. Обычно используемые криогены - это жидкий гелий-4 (до 1 К), жидкий водород и жидкий азот. Реже из-за их стоимости используются жидкий гелий-3 (до 0,3 К) и неон [6]. Давление, поддерживаемое над конкретным криогенным веществом, контролирует его температуру.

Для длительного охлаждения доступны различные методы. При температурах до 1,5 К холодильные циклы включают сжатие и расширение надлежащим образом выбранных газов. При более низких температурах жидкие и твердые вещества служат хладагентами. Адиабатическое размагничивание парамагнитных ионов в твердых солях используется в магнитных холодильниках для обеспечения температур от 4 К до 0,003 К. Размагничивание меди с помощью ядерного спина может достигать  $5 \times 10^{-8}$  К. Часто используются холодильники с разбавлением гелия-3 / гелия-4, для охлаждения при температурах от 0,3 до 0,002 К, а адиабатическое сжатие гелия-3 (охлаждение Померанчука) может создавать температуры до 0,001 К.

Как скрытая теплота парообразования, так и явная теплота газа (теплосодержание газа) должны быть удалены для сжижения газа. Из общего количества тепла, которое необходимо отвести для сжижения газа, скрытая теплота составляет только 1,3% для гелия и 46% для азота [6]. Следовательно, эффективный ожижитель должен обеспечивать охлаждение во всем диапазоне

температур между окружающей средой и точкой ожижения, а не только при температуре ожижения. Холодильный цикл Коллинза-Клода составляет основу большинства современных криогенных ожижителей. Газ изотермически сжимается и охлаждается в противоточном теплообменнике более холодным возвратным потоком газа низкого давления. Во время этого охлаждения часть потока высокого давления (равная скорости ожижения) отделяется и охлаждается за счет отвода работы (энергии) в двигателях расширения или турбинах. Такое расположение обеспечивает охлаждение для отвода явного тепла. В конце противоточного охлаждения оставшийся поток высокого давления расширяется либо в клапане Джоуля-Томсона, либо в мокром детандере, чтобы получить жидкий продукт и возвратный поток насыщенного пара.

Криогеника может применяться в нескольких дисциплинах, включая медицину, космос, технологии. Так же криогеника находит применение и во многих других областях. Они используются для производства криогенного топлива, такого как жидкий водород и жидкий кислород для ракет и космических кораблей. Криогенная заморозка используется при транспортировке и хранении больших количеств пищевых продуктов на протяжении большого количества времени [5]. Криогенная технология с использованием жидкого азота и углекислого газа создает охлаждающий эффект и белый туман. Они могут быть использованы как спецэффекты [7].

## **1.2 Механизмы крионасоса**

По международной классификации крионасос определяется как вакуумный насос, который улавливает газ поверхностями, охлажденными до температуры ниже 120 К. Достичь вакуума в замкнутом объеме означает, проще говоря, удалить все молекулы в газовой фазе в пределах этого объема [7].

Эффект крионасоса достигается за счет тесного взаимодействия между перекачиваемыми частицами газа и холодной поверхностью, обеспечиваемой им в крионасосе. Задействованные силы относительно слабы (в основном Ван-дер-ваальсовского типа дисперсии) и не включают химических связей, как это имеет место при хемосорбции с химически активными сплавами в геттерных насосах. Следовательно, крионасосы не требуют таких высоких температур для регенерации. Крионасосы могут перекачивать все газы, включая благородный газ, если температура достаточно низкая.

Количество молекул, которое может быть накоплено, зависит от ряда физических факторов, таких как температура газа и поверхности, физико-химические свойства газа и поверхности (распределение поверхностной энергии), микроскопическая шероховатость поверхности и т.д [8]. Различные категории рассматриваются в следующих разделах.

### **1.2.1 Криоконденсация**

В случае криоконденсации, поверхности должны быть охлаждены до такой температуры, чтобы соответствующее давление насыщения было равно или ниже желаемого давления вакуума в камере. Достижимое давление определяется давлением насыщения при температуре, выбранной для холодных поверхностей. Этот принцип является самым элементарным из всех форм откачки захвата. Для многих газов диапазон давления крионасосов ниже трехточечного давления отдельных перекачиваемых газов. Таким образом, соответствующая кривая насыщения становится идентичной кривой сублимации, т. е. во время перекачки частицы газа претерпевают прямой фазовый переход из газовой фазы в твердую без какой-либо жидкой фазы. В этом отчете, как обычно в крионасосе, термин "конденсация" используется для обоих типов перехода из газовой фазы и сочетает в себе повторную сублимацию (газообразное  $\rightarrow$  твердое) и конденсацию (газообразное  $\rightarrow$  жидкое). Следует

отметить, что стандартные библиотеки данных не включают режим сублимации, но часто имеют температуру тройной точки в качестве нижнего предела [5], поскольку типичные проблемы возникают в области низких температур. Например, "правильные" значения давления пара актуальны только для поверхностных покрытий, превышающих один монослой [9]. Таким образом, для использования в низкотемпературном режиме, необходимом для проектирования крионасосов, необходимо использовать тщательно отобранные источники ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ , изотопы водорода). На рисунке 1.1 показаны кривые равновесия сублимации некоторых соответствующих газов. В принципе, можно перекачивать любой газ при условии, что температура поверхности достаточно низкая. Из этого рисунка видно, что для неона, изотопов водорода и гелия требуются самые низкие температуры.

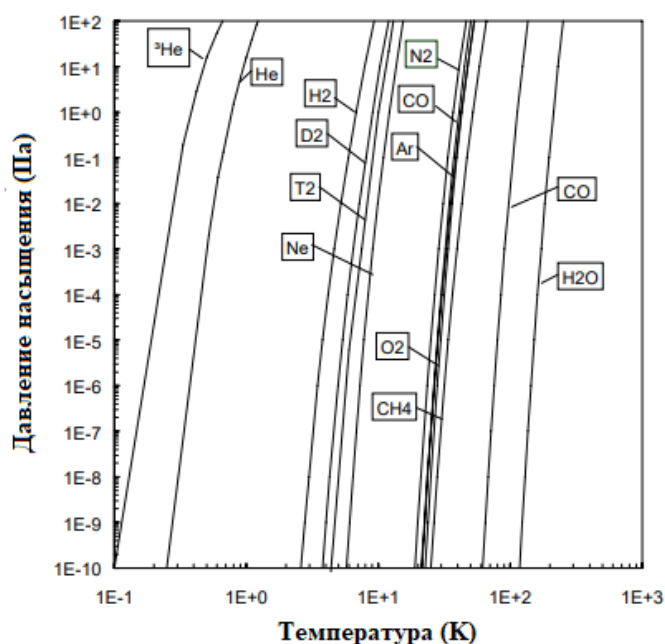


Рисунок 1.1 – Кривые насыщения обычных газов [10]

Температура около 100 К была бы достаточной для конденсации воды и всех углеводородов, например паров нефти. Для конденсации компонентов воздуха необходим уровень 20 К. Уровень 4 К достаточен для конденсации

изотопов водорода и неона. При дальнейшем снижении температуры диапазон сверхвысокого вакуума (от  $10^{-5}$  до  $10^{-8}$  Па) становится полностью доступным.

В качестве основы для проектирования крионасоса необходимо учитывать, что кривая насыщения связана с термодинамическим равновесием на границе раздела фаз (рисунок 1.1). Это означает чистый поток частиц, равный нулю, или нулевая скорость откачки. Для практического применения рекомендуется предусмотреть перенасыщение газа давлением на два порядка. На рисунке 1.2 проиллюстрированы последствия этой процедуры. Для того чтобы установить давление  $10^{-4}$  Па при прокачке  $H_2$  (соответствующее равновесной температуре 4,2 К), необходимо обеспечить температуру холодной поверхности 3,6 К (равновесная температура  $10^{-6}$  Па).

Во время криоконденсации слои конденсата образуются путем роста кристаллов из газовой фазы.

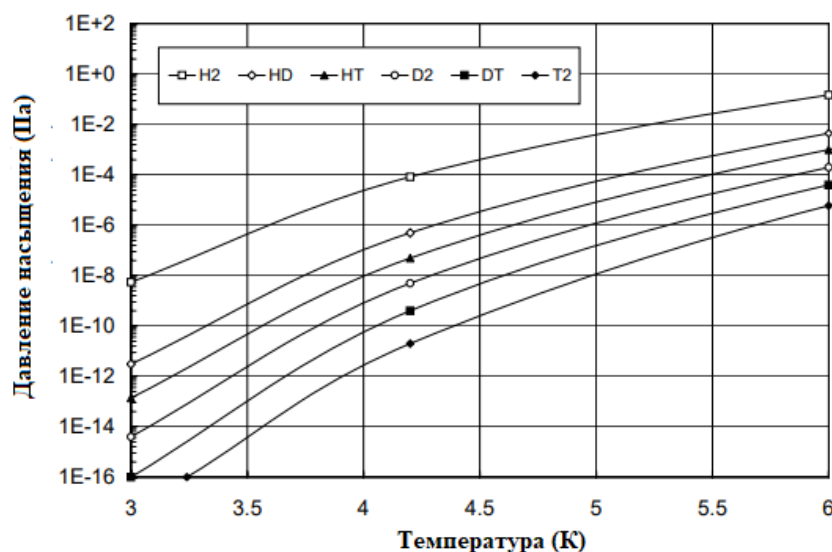


Рисунок 1.2 – Давление сублимации шести изотопных изомеров водорода [10]

Этот процесс роста протекает в три этапа: во-первых, термическая аккомодация падающей частицы и адсорбция на поверхности, затем диффузия к месту роста на кристаллической решетке и, в-третьих, включение атомов. Было показано, что второй шаг определяет общую скорость конденсации.

Эффективность процесса конденсации выражается с помощью коэффициента конденсации  $\alpha_c$ , определяемого как количество конденсированных частиц, связанных с количеством частиц, падающих на криповерхность [11]. Предполагая высокое пересыщение, коэффициент конденсации единицы достигим без каких-либо проблем. В большинстве случаев рост криоконденсации начинается с образования одного или нескольких монослоев, а затем изменяется, образуя островки поверх них. Таким образом, криосаждения, полученные при откачке, могут быть весьма неоднородными. Рост конденсированных слоев в принципе не ограничен.

Но для областей с увеличенной толщиной слоя температура поверхности конденсата повышается, что приводит к более высокой поверхностной подвижности перекачиваемых частиц. Это приводит к более высокому риску спонтанных перемещений, и его следует избегать в любом случае.

### **1.2.2 Криосорбция**

Частицы газа, падающие на поверхность с достаточно низкой температурой, теряют так много своей падающей кинетической энергии, что они остаются прикрепленными к холодной поверхности слабыми межмолекулярными силами, что приводит к значительно более высокой концентрации молекул на поверхности, чем в газовой фазе. Это явление называется физической адсорбцией или физичесорбцией. Криосорбция означает физический процесс адсорбции в условиях вакуума и низких температур.

Равновесное давление адсорбированных газовых частиц значительно ниже соответствующего давления насыщения для криоконденсации. Это зависит от того, что дисперсионные силы между молекулой газа и поверхностью больше, чем между самими молекулами газа в конденсированном состоянии. Следовательно, газ может удерживаться адсорбцией даже в насыщенном состоянии, то есть, при значительно более высоких температурах, чем это



требуется для конденсации. Этот факт имеет важное значение при крионасосе гелия, водорода и неона, которые трудно конденсировать [12, 13].

Однако процесс криосорбции довольно сложен и во многом определяется фактической природой поверхности (химической, механической, физической), а не только ее температурой, как в случае криоконденсации. В качестве сорбирующих материалов чаще всего используются пористые материалы с высокой сорбционной способностью, такие как молекулярные сита или активированные угли. Однако слои конденсированного газа замерзают ( $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ) также может быть применен. Характеристика криосорбции задается соответствующей изотермой сорбции. Можно связывать гелий или водород в диапазоне температур 5 К и без каких-либо проблем достигать равновесных давлений в области  $10^{-7}$  Па. На рисунке 1.3 показаны типичные кривые изотермы сорбции для гелия, водорода и дейтерия, которые не могут быть откачаны конденсацией при стандартном доступном 4,2 К [10]. В отличие от конденсации, где для оценки производительности достаточно простого графика насыщения  $p$ – $T$  (рисунок 1.2), криосорбция требует знания трехмерной зависимости между  $p$ ,  $T$  и поглощенным количеством.

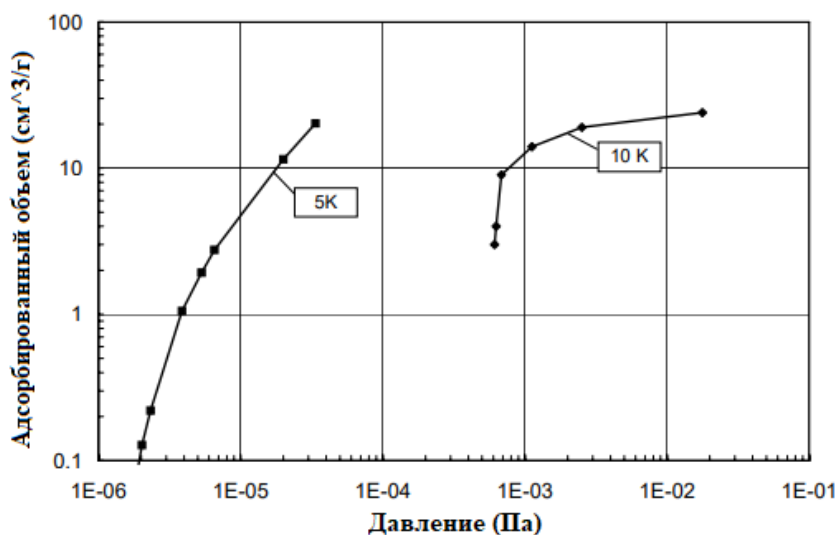


Рисунок 1.3 – Равновесия сорбции гелия на микропористом активированном угле [10]

Коэффициент прилипания (аналогия сорбции с коэффициентом конденсации), то есть, количество молекул, которые сорбируются на поверхности в заданный промежуток времени, деленный на количество молекул, падающих на эту поверхность, может быть значительно ниже единицы, в зависимости от пары материал–газ. Из-за физического принципа криосорбционная накачка ограничена некоторыми монослоями газового покрытия на поверхности. Затем влияние поверхности становится незначительным, и результирующее давление начинает быстро увеличиваться.

### **1.2.3 Криозащита**

Одновременная перекачка двух или более газов путем улавливания газовых частиц, которые не конденсируются при преобладающих температурах и условиях давления является криозащитой. Для улавливания используется конденсационный газ, так что образуется смешанный конденсат. Обычно небольшие молекулы перекачиваемого газа попадают в открытую решетку криодепозита более обильного вида и быстро погребаются последующими слоями. Однако основным недостатком этого метода является дополнительный ввод газа в систему, который должен быть откачан. Это помогает во время откачки, но с этим приходится справляться во время регенерации и, таким образом, требует больших форвакуумных систем [12].

### **1.3 Криоконденсаты**

Динамические и статические характеристики сорбции конденсированными газами зависят от нескольких факторов, таких как физические свойства сорбента (потенциалы взаимодействия), структура слоя иная (размер зерен, количество дефектов), температура во время осаждения слоя

и температура, при которой происходит адсорбция. Эти многочисленные факторы затрудняют достижение надежной работы насоса по сравнению с другими сорбирующими материалами. Однако вакуумные криоконденсаты газов, образующиеся в оптимальных условиях, существенно не уступают цеолитам или активированным углям. Типичными комбинациями адсорбата / конденсата являются He / Ar, He / SF<sub>6</sub> или H<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> [11].

Одна из экспериментальных задач, которая может быть решена с помощью метода криовакуумной конденсации, состоит в установлении взаимосвязи между структурой конденсируемых молекул и условиями их криопреципитации, с одной стороны, и свойствами стекол, образующихся при низких температурах, такими как степень кинетической устойчивости, с другой стороны. В частности, можно проверить роль молекулярной структуры и скорости осаждения исследуемых веществ в процессе образования неупорядоченных состояний и последующих термостимулированных превращений в образцах. В связи с этим простейшие органические молекулы, такие как метан, метанол, этанол, фреон 134а и фреон 134, а также тетрахлорметан могут служить отличными объектами для исследований с заданной направленностью [14-16]. 1,1,1,2-тетрафторэтан (F<sub>3</sub>C – CFH<sub>2</sub>), который представляет собой фреон типа фторуглерода (HFC), известный как фреон 134а, особенно интересен с учетом его практического применения. 1,1,1,2-тетрафторэтан на данный момент имеет обширное применение в бытовых и промышленных холодильных системах, а также в системах кондиционирования воздуха, системах жидкостного охлаждения и тепловых насосах. Хотя физические свойства тетрафторэтана в газовой фазе были изучены достаточно подробно, его теплофизические и оптические характеристики в конденсированном состоянии при низких температурах изучаются редко [17]. В частности, информацию о влиянии структуры этих молекул на образование криопленок и свойства образующихся состояний можно получить, сравнивая термодинамические параметры стеклования и стабильность криовакуумных отложений фреона 134 и фреон 134а [14].

Существует два различных метода использования криоконденсатов для крионасоса (раздел 1.2), а именно метод предварительного замораживания и параллельный метод. Оба метода были успешно применены для перекачки гелия на аргон в нескольких крупных термоядерных машинах. Поэтому физика, лежащая в основе криосорбции гелия на твердом аргоне, была всесторонне исследована [18], поскольку это единственное применение, которое приобрело практическое значение. Однако было исследовано множество других криоконденсатов для перекачки водорода, неона и / или гелия, особенно Юферовым и др. [19-23].

В соответствии с методом предварительного замораживания слой конденсата предварительно осаждается на чистую криоповерхность перед фактической операцией откачки. В этом случае перекачиваемый газ взаимодействует со статическим сорбентом, который насыщается слой за слоем. Слой конденсата должен быть создан определенным образом, чтобы иметь достаточно пористую структуру и обычно иметь толщину около нескольких мкм. Что касается механизма перекачки, то он основан на стандартной криосорбции, но достижимые равновесные давления ниже, чем для других сорбирующих материалов.

Однако эффективность перекачки, достижимая для чистых газов, часто очень сильно снижается при перекачке смесей из-за закупорки пор иная другими видами газа. Очень важным для получения пористой структуры, в которую может проникать перекачиваемый газ, является температура конденсации газа-адсорбента [24, 25]. Каждая комбинация адсорбента и адсорбата имеет свою собственную оптимальную температуру конденсации, которая составляет от 4 до 10 К для водорода или гелия в качестве адсорбатов. При более низких температурах процесс адсорбции ограничивается участками вблизи поверхности слоя конденсата. Только при достаточно высокой температуре молекулы адсорбата могут быть перенесены в места с более благоприятными уровнями энергии внутри слоя конденсата. Таким образом, активная поверхность составляет порядка  $100 \text{ м}^2 / \text{г}$ . Эффективность процесса откачки определяется

отношением числа молекул газа-сорбента к числу молекул перекачиваемого газа, которое необходимо для получения заметных скоростей откачки. Это соотношение довольно высокое, например порядка 20 атомов Ag для накачки одного атома He при 4,5 К. Тем не менее, Ag очень подходит в качестве криосорбента, так как обладает очень высокой теплопроводностью и эффективно отводит тепло, выделяющееся при адсорбции гелия.

В качестве альтернативы адсорбент может непрерывно впрыскиваться вместе с перекачиваемым технологическим газом; это классический механизм осуществления перекачки криозащиты. Отлов Ag был всесторонне исследован Хенгевоссом и Буассеном [26-29]. Последний разработал технологию распыления Ag с помощью специального коллектора для впрыска газа. Это удобно выполнять, когда криоконденсационный насос легко доступен для вакуумной системы. Преимуществом одновременной закачки является наличие свежего инея на протяжении всего процесса откачки, в то время как в случае предварительного обледенения наблюдались вредные эффекты, приводящие к значительному снижению скорости откачки, например, из-за обледенения других газов, присутствующих на поверхности инея и, таким образом, блокирующих пути в объем. Для криозащиты  $H_2$  на Ag при 4 К отношение числа адсорбированных частиц к частицам сорбента становится равным 1 и даже выше.

Однако самым большим недостатком использования криоконденсатов является значительное увеличение количества газа, с которым приходится иметь дело во время регенерации с помощью соответственно большего размера передних насосов.

#### **1.4 Аспекты регенерации и безопасности**

Крионасосы удерживают перекачиваемые газы до тех пор, пока их емкость не будет превышена, и массивы поддерживаются при соответствующей температуре. Это условие может возникнуть, когда криопозит,

конденсирующийся в перегородке, блокирует отверстие жалюзи или когда температура поверхности панелей, покрытых замороженным газом, становится слишком высокой из-за градиента температуры через нее. Однако крионасос должен быть регенерирован не позднее, чем по достижении предела мощности. Емкость очень велика для криоконденсационных насосов (ограничена только градиентом температуры в толстых слоях конденсата) и меньше для криосорбционных насосов (ограничена полным охватом активных участков сорбции, которые могут быть частично засорены). Поэтому правильный выбор сорбента является жизненно важным моментом при проектировании крионасоса.

Регенерация регулярно осуществляется путем нагрева криоперехватчиков таким образом, чтобы высвобождались захваченные газовые отложения. В результате давление в насосе сильно возрастает, так что газ может откачиваться механическими насосами. Перед нагревом запорный клапан (наиболее подходящими являются задвижки, которые обеспечивают полное открытие) между насосом и системой закрывается. Поскольку скорость откачки начинает снижаться до достижения максимальной емкости насыщения, необходимо обеспечить определенный запас прочности по отношению к максимальному времени работы. После откачки выделяющегося газа насос снова охлаждается, и, таким образом, крионасос готов к использованию в течение следующего периода откачки. Запорный клапан вакуумной системы должен оставаться закрытым во время охлаждения, поскольку загрязняющие вещества, находящиеся в системе, могут быть перекачаны сорбирующим материалом второй ступени, что может привести к закупорке этого материала. Таким образом, цикл регенерации сочетает в себе пять основных этапов:

- Закрытие клапана в системе.
- Нагрев панели.
- Откачка выделившегося газа.
- Охлаждение панели.
- Открытие запорного клапана.

Если необходимое время регенерации не может быть соблюдено процессом (например, в процессах термоядерной плазмы с высокой производительностью), квазинепрерывная система откачки может быть достигнута комбинацией нескольких крионасосов, работающих в шахматном порядке в течение определенного интервала времени.

Для достижения нагрева криоповерхностей использовались различные методы [30]. Часто регенерация включает частичные стадии при промежуточных температурах, достаточных для высвобождения низкомолекулярных газов, и полные стадии, которые занимают больше времени, для высвобождения всех оставшихся газов. Процесс регенерации также может быть разделен геометрически, например, в случае трехступенчатых насосов ограничив нагрев частями насоса. Подобным способом, за счет интеллектуального управления процессом регенерации, можно добиться весьма эффективного фракционирования различных газов. Самый простой метод регенерации — это естественный прогрев. Охлаждение выключается, и прогрев панелей происходит за счет теплового излучения из окружающей среды. После достижения равновесной температуры фазового перехода или десорбции захваченный газ высвобождается и давление повышается. Затем начинается передача тепла через конвекцию и газовую проводимость, что приводит к более быстрому прогреву. В большинстве коммерческих крионасосов этот принцип поддерживается впрыском инертного продувочного газа для ускорения естественного нагрева путем инициирования теплопроводности газа. Этот комбинированный метод регенерации может выполняться в полностью автоматизированном режиме, управляемом с помощью электромагнитного продувочного клапана и криогенных датчиков температуры, прикрепленных к криоповерхностям. Однако это приводит к увеличению требований к насосу для черновой обработки, чтобы справиться с увеличенным количеством газа. Поэтому предлагаются электрические системы регенерации на основе нагревателей сопротивления. Нормальное время регенерации составляет несколько десятков минут [31].

В некоторых случаях момент, когда начинается регенерация, определяется не аспектами мощности и скорости, а соображениями безопасности. Например, при перекачке водорода с высокой производительностью необходимо избегать образования взрывоопасных составов газовых смесей в случае внезапного притока воздуха из-за утечки, когда только что была освобождена полная нагрузка перекачиваемого газа [11]. В этом случае может быть превышен минимальный предел давления для горючести. Запасы водорода прямо пропорциональны периоду между последовательными регенерациями крионасосов, что указывает на необходимость иметь большее количество насосов и регенерировать их с более короткими интервалами и быстрее (порядка нескольких минут). Для этих применений были разработаны более быстрые методы нагрева, включая инфракрасный, тлеющий разряд, микроволновое и синхротронное излучение (фотодезорбция). Необходимо также принять определенные меры предосторожности, поскольку крионасосные газы могут выделяться по видам в соответствии с их кривыми десорбции / сублимации, а не смешиваться.



## ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материал исследования

В качестве материала исследования использовались тонкие пленки криовакуумных конденсатов  $\text{CCl}_4$ , сформированных на металлической подложке. Тетрахлорметан или  $\text{CCl}_4$  представляет собой хлорорганическое соединение. Он играет роль хладагента и гепатотоксического агента и остается важным промежуточным продуктом и продуктом химической промышленности. Это также слабый парниковый газ, способствующий глобальному потеплению. В химии самая высокая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) играет определяющую роль в управлении химической реакционной способностью таких молекул, как  $\text{CCl}_4$  [32].

Как было установлено [33], молекула тетрахлорметана является сферически-симметричной молекулой, в которой (согласно аналогичности с водородом в молекуле метана) молекулы хлора располагаются в углах равностороннего тетраэдра, а углерод - в центре данного тетраэдра. В соответствии с тетраэдрической моделью в инфракрасной части спектра возникают две сильные полосы поглощения – на частоте  $305 \text{ см}^{-1}$  и дублет в окрестности частоты  $\nu_3 = 775 \text{ см}^{-1}$  с максимумами поглощения на частотах  $768 \text{ см}^{-1}$  и  $797 \text{ см}^{-1}$ . Расщепление полосы связано с резонансом Ферми. Широкая полоса при  $305 \text{ см}^{-1}$  находится за пределами рабочего диапазона спектрометра ИКС-29, по этой причине изучение положения и амплитуды указанного дублетного поглощения, имеет место быть [17]. На рисунке 2.1 представлена 3D-модель молекулы тетрахлорметана.

Тетрахлорметан образует несколько твердых фаз. Температура чуть ниже комнатной, и он, наконец, замерзает в стабильный моноклинный кристалл при  $225 \text{ К}$ . Учитывая его почти сферическую структуру, неудивительно, что  $\text{CCl}_4$  является плохим стеклообразователем [18].

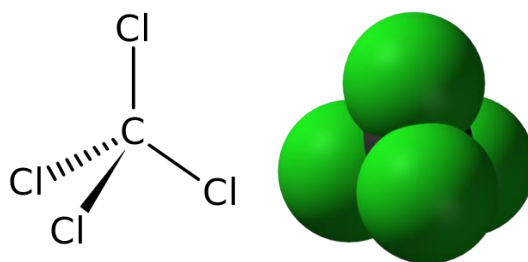


Рисунок 2.1 – Молекула тетрахлорметана

В то же время в довольно небольшой библиографии, посвященной  $\text{CCl}_4$  криоконденсаты существуют разные точки зрения относительно параметров превращения стекла. Впервые о получении тетрахлорметана в стеклообразном состоянии методом газофазной криоконденсации сообщил Хайда [34]. Температуру стеклования пленки аморфного тетрахлорметана, конденсированной при 20 К, определяли калориметрическим методом. Это значение температуры было примерно равно  $T_g = 61$  К. Годом ранее К. Приор [35] на основании косвенных данных предложил значение температуры стеклования тетрахлорметана в районе  $T_g = 130$  К. Однако, более поздние и более точные измерения [36] поставил под сомнение обе ценности. М. Д. Эдигер и другие исследователи с помощью дифференциального калориметра исследовали пленку тетрахлорметана толщиной 400 нм, образующуюся при конденсации из газовой фазы при давлении  $P = 10^{-6}$  Па на подложке при температуре  $T = 10$  К. На основании полученной зависимости теплоемкости образца от температуры нагрева определено значение температуры перехода из состояния стекла в состояние переохлажденной жидкости  $T_g = 78$  К. Существенное расхождение этого значения с данными Хайды [37] объясняется возможным несовершенством методики измерений в те годы, а также возможное наличие примесей в образце [17].

Также, реконденсат  $\text{CCl}_4$  вступает в реакцию при контакте с водой. Если его нагреть до  $250^\circ\text{C}$ , то возникнет гидролиз. При избытке воды, образуется углекислый газ, при недостатке образуется фосген. Если же нагреть до  $500^\circ\text{C}$ ,

$\text{CCl}_4$  реорганизуется в смесь, которая состоит из тетрахлорэтилена и гексахлорэтана, при этом выделяется свободный хлор.

Тетрахлорметан может привести к ингаляционному отравлению. При этом может возникнуть токсичный отек легких. Фосген, углекислый газ, хлороформ и соляная кислота являются провиантами метаболизма.

### **2.1.1 Получение тетрахлорметана**

В промышленной деятельности тетрахлорметан получают методом хлорирования метана или хлорметана. Идет нагревание смеси хлора и дополнительного вещества до 400—500 °С. При этом, возникает ряд химических реакций, которые постепенно превращают углеводород или метилхлорид в соединения с содержанием большого количества хлора.

В результате, возникает смесь, состоящая из метилхлорида, дихлорметана, хлороформа и тетрахлорметана. Разделение веществ осуществляется дистилляцией.

### **2.1.2 Свойства твердого тетрахлорметана**

Закономерность поведения низкотемпературных кристаллов под давлением может отличаться от классических представлений. Это объясняется тем, что оно воздействует на процессы пластической деформации квантовых флуктуации, что вызывает особый интерес. Это относится к квантовым кристаллам (гелий, водород, метан). Метан, в свою очередь характеризуется трансляционным и либрационным квантовым параметром. Пластическая деформация метана испытывается термоактивируемым движением дислокаций в пайерлсовском рельефе. Это было показано исследованием ползучести метана в промежутке температур 13-25 К. То есть, значения энергии активации ( $U \approx 100$

кал/моль) и активационного размера ( $\gamma \approx 1-5b^3$ , где  $b$ — вектор Бюргерса) незначительные. Вдобавок, было определено, что в метане, при напряжении  $\sigma = 440$  гс/мм<sup>2</sup>, вблизи фазового перехода (20. 4 К) отслеживается быстрый рост скорости стационарной ползучести более чем в 100 раз, а также существенный рост энергии активации до значения  $U = 1000$  кал/моль при  $T > 30$  К [39, 40]. Сходство структур метана и тетрахлорметана поможет в объяснении и изучении разнообразных модификаций твердого образца.

## 2.2 Методы исследования

В этом разделе описывается экспериментальная методика криовакуумной конденсации, которую мы используем для получения аморфных тонких пленок этих молекулярных (плотных стеклообразователей) твердых тел, а также экспериментальный метод, используемый для определения показателя преломления при любой фиксированной температуре осаждения.

Значительной спецификой изучений свойств криовакуумных конденсатов представляет собой потребность одновременного получения данных о скорости роста и коэффициентах преломления образующихся пленок, что позволяет рассчитать толщину криоконденсата и его плотность. Это связано с зависимостью данных параметров от условий осаждения, что не позволяет использовать материалы прочих авторов. В свою очередь плотность, коэффициент преломления и толщина криопленки приходятся как важные параметрами при расчете отражательной способности криопанелей на базе измеренных колебательных спектров, к тому же полученные в ходе одного и того же эксперимента.

Исполнение такового рода групповых исследований осуществлялось на экспериментальной установке — на универсальном вакуумном спектрофотометре. Данная установка была разработана и построена в лаборатории криофизики и криотехнологий физико — технического факультета.

Технологические параметры экспериментальной конструкции позволяют проводить измерения с максимальным вакуумом в рабочей камере конструкции  $10^{-8}$  Торр. Интервал рабочих температур подложки равен от 16 до 200 К, спектральный диапазон располагается в пределах от 400 до 4200  $\text{см}^{-1}$ . Контролируемые толщины криопленок находились в интервале от 0,25 до 25 мкм.

На рисунке 2.2 приведена схема универсального вакуумного криогенного спектрофотометра. На данной установке были проведены исследования оптических характеристик криоконденсатов закиси азота и этанола, а также временные динамические характеристики криоконденсационного излучения. Габариты вакуумной камеры (1) равны: диаметру и высоте 450 мм. Главным экспериментальным узлом спектрофотометра является данная вакуумная камера. Турбомолекулярный насос Turbo – V – 301 (2) осуществляет откачку вакуумной камеры, через вакуумный затвор CFF – 100 (3). Значение вакуума в камере равняется  $P = 10^{-8}$  Торр. Давление в криогенной камере измеряется детектором давления FRG – 700 (4) с контроллером AGC – 100.

В ходе работы были получены результаты с использованием нескольких экспериментальных методов, в том числе ИК-спектрометрический метод определения состояния образцов криовакуумных конденсатов на основе анализа амплитуд поглощения и положения полос, соответствующих характеристическим колебаниям исследуемых молекул в несвязанном состоянии.

Изучение инфракрасных (ИК) спектров астрономических аналогов льда ведется уже несколько десятилетий в США, Европе, Азии и других странах. Среди исследованных проблем были спектральные, химические и физические изменения на различных стадиях изменения льда ионизирующим излучением. Были измерены скорости радиационно-индуцированного распада, изучено улавливание и выделение газов и идентифицированы продукты реакции, все с целью понимания низкотемпературной химии в таких разнообразных средах, как межзвездная среда (МЗС), кометы и т. п. и ледяные спутники [38, 41].

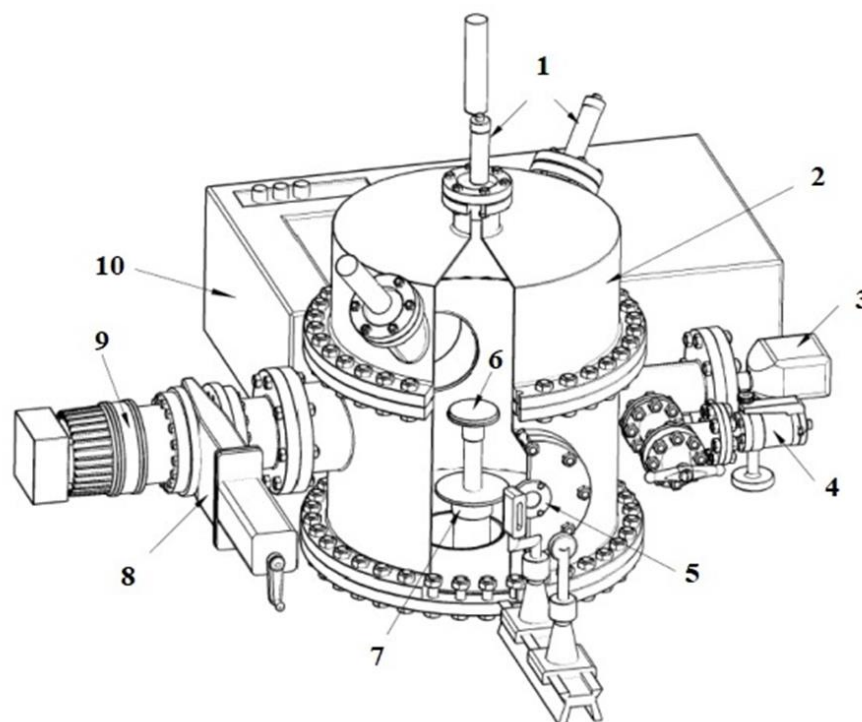


Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки: 1 – двухлучевой лазерный интерферометр; 2 – камера; 3 – датчик давления FRG – 700; 4 – система напуска исследуемого газа; 5 – оптическое окно; 6 – криповерхность; 7 – криостат Гиффорда – Мак – Магона; 8 – затвор вакуумный CFF – 100; 9 – турбомолекулярный насос Turbo – V – 301; 10 – ИК – спектрометр ИКС 29

Из только что упомянутых исследований образование молекул является одним из наиболее интересных, поскольку оно обещает предсказывать новые астрономические открытия и объяснять уже сделанные. Однако при изучении ИК-спектров льда возникают серьезные проблемы, которые не всегда принимаются во внимание, начиная с относительно низкой чувствительности традиционных ИК-методов и того факта, что большинство ИК-спектров льда состоят из широких перекрывающихся полос, которым не хватает специфичности. ИК-данных газовой фазы высокого разрешения. Кроме того, количественная оценка ИК-спектров с точки зрения молекулярного содержания не является простой задачей, поскольку собственные (абсолютные) силы полос трудно измерить и часто недоступны.

Для экспериментов, связанных с облучением астрономических аналогов льда, альтернатива может привести к бесконечным лабораторным измерениям, в которых температура, состав и фаза льда изменяются вместе с дозой излучения, мощностью дозы, энергией и идентичностью (например, УФ, рентгеновское и др.  $\gamma$ ,  $H^+$ ), а также химические анализы с использованием широкого спектра современных аналитических методов при криогенных и комнатных температурах [38].

В центре криогенного эмпирического прибора размещается микрокриогенная система Гиффорда – Мак – Магона (5). На фланце монтирована криоповерхность (6), она служит поверхностью конденсации исследуемых веществ. Подбор материала подложки обусловлен довольно высоким значением теплопроводности. В данном случае использовалась медная полированная поверхность., Подложка покрывается слоем серебра, это необходимо для увеличения отражательной способности. Геометрические размеры используемой поверхности были следующие: толщина  $h = 5$  мм, диаметр  $d = 60$  мм. Нижняя граница значения температуры конденсации криоповерхности составляет  $T = 16$  К. Для контроля и измерения температуры криоповерхности был использован контроллер температуры Lake Shore 325 и кремниевый датчик ДТ 670 – 1.4. Двухлучевой лазерный интерферометр, соединенный с фотоэлектронными умножителями марки P25a – SS – 0 – 100 – (7), позволяет контролировать толщину образующихся криоконденсатов. Отражательные характеристики криоповерхности в ИК – диапазоне спектра измерялись в интервале частот  $400 - 4200$   $\text{см}^{-1}$ . Для контроля измеряемых параметров осуществляется программой Power Graph через высокоскоростной АЦП.

### ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Целью наших исследований было изучение особенностей криоконденсации тетрахлометана и определение температуры стеклования образованных при низких температурах криопленок. При этом имелось ввиду то обстоятельство, что молекула  $\text{CCl}_4$  является сферически симметричной, имеет малые размеры и, в связи с этим не склонна к образованию стеклообразных состояний. Этот тезис справедлив для получения стекла тетрахлометана из жидкой фазы путем сверхбыстрого охлаждения. В то же время газофазная конденсация на охлажденной подложке приводит к формированию аморфного состояния  $\text{CCl}_4$  [42, 43]. Вопрос состоит в корректном определении температуры стеклования, т.к. в указанных работах значения  $T_g$  существенно отличаются. По этой причине для адекватного сравнения в наших исследованиях условия криосождения криопленок тетрахлометана были близки соответствующим параметрам в [42, 43].

На рисунке 3.1 приведены измеренные нами спектры поглощения тетрахлометана в газовой фазе и после криоконденсации при  $T = 16$  К. Результаты презентованы в окрестностях частоты колебаний молекулы  $\text{CCl}_4$ , равной  $\nu_3 = 775$   $\text{см}^{-1}$ . По спектру для газовой фазы, можно определить, что имеется два максимума поглощения. Одна широкая полоса расположена в интервале частот от 750  $\text{см}^{-1}$  до 785  $\text{см}^{-1}$ . Вторая полоса имеет максимум на частоте поглощения 797  $\text{см}^{-1}$ , что хорошо соответствует данным [15]. Кроме того, наблюдается "плечо" на частоте 763  $\text{см}^{-1}$ . Конденсация газа при температуре  $T = 16$  К приводит к более четкому разделению трех пиков поглощения и смещению их в "красную" область спектра, что является следствием межмолекулярного взаимодействия  $\text{CCl}_4$  в решетке. Максимумы поглощения ИК-спектров пленки расположены на частотах 757  $\text{см}^{-1}$ , 780  $\text{см}^{-1}$  и 795  $\text{см}^{-1}$ .



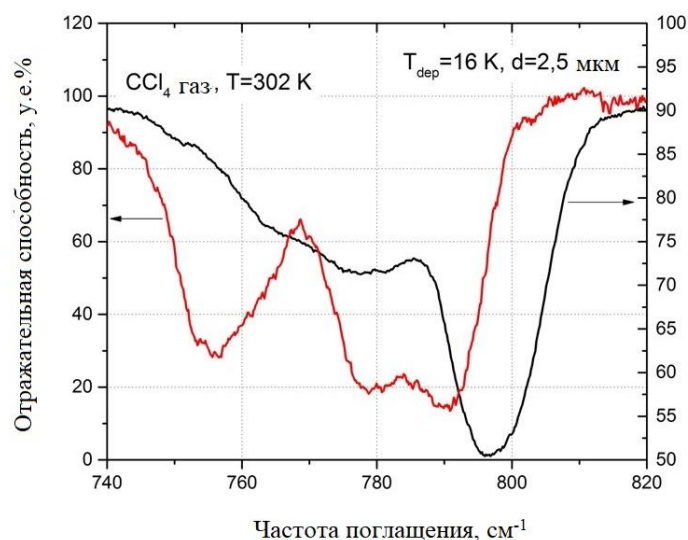


Рисунок 3.1 – Колебательные спектры тетрахлорометана в газовой фазе и после криоконденсации при  $P = 10^{-5}$  Тор и  $T = 16$  К. Толщина криопленки  $\text{CCl}_4$  составляет 2,5 мкм

На рисунке 3.2 приведены колебательные спектры тонкой пленки криовакуумного конденсата тетрахлорометана, образованной при  $T_{\text{dep}} = 16$  К и последовательно отогреваемой до температуры  $T = 60$  К,  $T = 80$  К и  $T = 110$  К. Как видно, нагрев пленки от  $T = 16$  К до  $T = 60$  К приводит к "красному" смещению полосы поглощения. Дальнейшее повышение температуры пленки до значения  $T = 80$  К приводит к резкому "синему" смещению полосы поглощения. Продолжение нагрева пленки до значения температуры  $T = 110$  К находит свое отражение в существенном смещении полосы поглощения в низкочастотную область спектра, а также в увеличении амплитуды поглощения.

Оценить величины смещения полос поглощения друг относительно друга удобно по положению правой, "высокочастотной", ветви спектра на полуширине поглощения (70 условных единиц). Сравнение дает следующие результаты. Изменение температуры от 16 К до 60 К приводит к смещению на  $-3 \text{ см}^{-1}$ . Повышение температуры от  $T = 60$  К до  $T = 80$  К соответствует смещению полосы на  $+5,8 \text{ см}^{-1}$ , а дальнейшее повышение до  $T = 110$  К приводит к смещению  $-8 \text{ см}^{-1}$ . Знак "-" означает "красное" смещение, знак "+" - "синее" смещение.

Уменьшение частоты колебания молекулы тетрахлорометана означает переход в более связанное состояние, при котором усиливается межмолекулярное взаимодействие, что и является причиной уменьшения частоты колебаний. Соответственно, смещение полосы поглощения в высокочастотную область является следствием ослабления межмолекулярного взаимодействия.

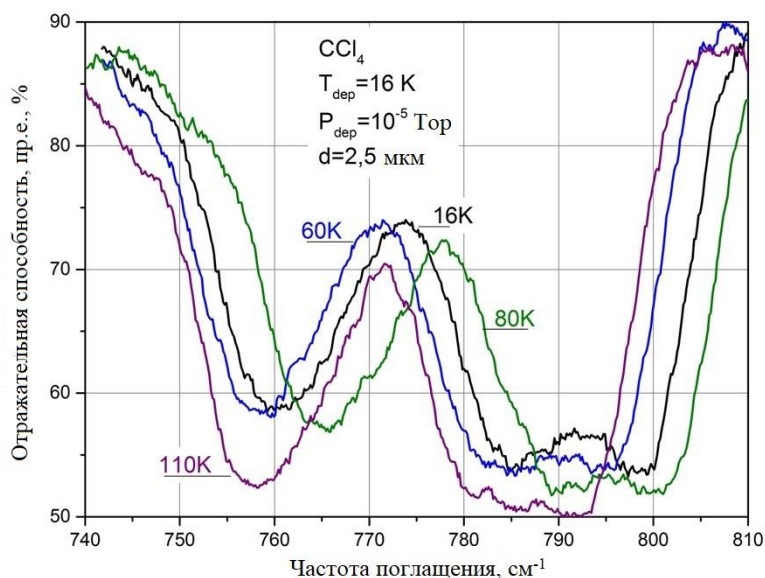


Рисунок 3.2 – Колебательные спектры тонкой пленки криовакуумного конденсата тетрахлорометана, образованной при  $T_{\text{деп}} = 16 \text{ K}$  и последовательно отогреваемой до температуры  $T = 60 \text{ K}$ ,  $T = 80 \text{ K}$  и  $T = 110 \text{ K}$

Исходя из этих представлений, образец пленки тетрахлорометана в процессе отогрева проходит путь от первоначально разупорядоченного состояния ( $T = 16 \text{ K}$ ) к более упорядоченному ( $T = 60 \text{ K}$ , смещение полосы поглощения на  $-3 \text{ см}^{-1}$ ). Далее в окрестностях  $T = 80 \text{ K}$  резко меняется характер межмолекулярного взаимодействия (смещение полосы на  $+5,8 \text{ см}^{-1}$ ), что является следствием изменения структуры образца. И, наконец, дальнейшее повышение температуры до  $T = 110 \text{ K}$  приводит к смещению полосы поглощения на  $-8 \text{ см}^{-1}$ , что может означать переход образца в более упорядоченное состояние.

Для определения более точных температурных границ структурных изменений мы, как и раньше [9, 16], используем метод наблюдения на

фиксированной частоте спектрометра. В нашем случае образец нагревался от температуры конденсации  $T = 16$  К и  $T = 35$  К до испарения с непрерывным измерением сигнала спектрометра. В качестве частоты наблюдения было выбрано значение  $\nu_{\text{obs}} = 802 \text{ см}^{-1}$ , что, как видно из рисунка 2, соответствует максимальному изменению сигнала спектрометра при изменении температуры образца. Скорость нагрева составляла  $V_{\text{heat}} = (0,1 \pm 0,05) \text{ К/сек}$  в интервале температур 16-40 К и  $V_{\text{heat}} = (0,01 \pm 0,005) \text{ К/сек}$  в интервале 40-140 К. Эти данные приведены на рисунке 3. Кривая 1 соответствует изменению положения полосы поглощения при отогреве конденсированной пленки  $\text{CCl}_4$  толщиной 2,5 мкм, образованной при температуре конденсации  $T = 16$  К. Кривая 2 соответствует температуре конденсации образца  $T = 35$  К, после чего пленка охлаждалась до  $T = 16$  К и от этого значения проводился ее нагрев до начала сублимации. В верхнем левом углу рисунка приведены увеличенные фрагменты термограмм в окрестностях структурных превращений.

При общем сходстве поведения приведенных термограмм имеются некоторые отличия, которые могут быть связаны с условиями криоосаждения. В первую очередь это касается интервала температур 16-35 К. В этом диапазоне температур возможно существование состояний повышенной плотности криовакуумных конденсатов, в том числе тетрахлоометана [42]. На наш взгляд, этот факт демонстрирует характер температурной зависимости отражательной способности пленки на частоте наблюдения  $\nu_{\text{obs}} = 802 \text{ см}^{-1}$  (термограмма 1), а именно, скачкообразное смещение полосы поглощения в окрестностях температуры отогрева  $T = 34$  К. В то же время, термограмма 2 демонстрирует плавное изменение положения полосы поглощения с повышением температуры без наличия особенностей в районе температуры  $T = 35$  К. Видимо, это связано с тем, что образец конденсировался при более высокой температуре ( $T = 35$  К), что препятствует образованию пленок с высокой плотностью.

Дальнейшее повышение температуры от 40 К до 75 К приводит к монотонному уменьшению отражательной способности обоих образцов на указанной частоте наблюдения, что связано с общим смещением полосы

поглощения и соответствующими структурными изменениями в криоконденсатах тетрахлометана (смотри комментарии к рисунку 3.2).

Начиная со значений температуры от  $T = 75-76$  К кривые отогрева претерпевают существенные изменения, которые мы связываем с переходом из аморфного стеклообразного состояния в состояние сверхпереохлажденной жидкой фазы с последующей кристаллизацией. Мы ожидали резких изменений в окрестностях температуры стеклования  $T_g = 78$  К [42], однако эти изменения оказались не столь выраженными. Возможно, это связано со слабым отличием конфигураций структур стеклообразного и жидкого состояний. Тем не менее, как видно из верхних вставок рисунка 3.3, термограммы 1 и 2 имеют очевидные особенности в окрестностях  $T = 78$  К, что, в согласии с [42], позволяет предположить, что в ходе нагрева в окрестностях этой температуры мы наблюдаем переход образцов из стеклообразного состояния в состояние сверхпереохлажденной жидкости. Дальнейшее незначительное повышение температуры до  $T = 81-82$  К приводит к началу резкого смещения полосы поглощения, что отражает переход криопленок в устойчивое состояние [42]. В значение температуры 82 К определяется как динамический переход  $T_{dyn} = 82$  К. Температуры завершения этого перехода ( $T_{onset}$  в терминологии [42]) составляют для образца 1  $T_{onset} = 94$  К и для образца 2  $T_{onset} = 85$  К. На наш взгляд, это отличие связано с различными температурами конденсации образцов.

На правой вставке рисунка 3.3 приведен более детально фрагмент левого рисунка в интервале температур 75-100 К. Рисунок наглядно демонстрирует существенное различие в температурах начала и завершения перехода. Так для термограммы 1 (температура конденсации  $T = 16$  К) эти значения равны соответственно 85 К и 90 К, в то время как для термограммы 2 они равны соответственно 81 К и 85 К. Кроме того обращает на себя внимание качественное отличие характера переходов. Для кривой 1 начиная с  $T = 81$  К и до  $T = 85$  К наблюдается плавное изменение положения полосы поглощения. Аналогичное поведение кривой 1 наблюдается и при завершении перехода в интервале температур 90-94 К. В то же время кривая 2 (температура конденсации  $T = 35$  К)

демонстрирует резкий переход как в начале, так и в завершении превращения. При этом основные участки 1-1 и 2-2 имеют примерно одинаковый наклон к оси температур, что свидетельствует об одинаковой динамике релаксационных процессов в образцах.

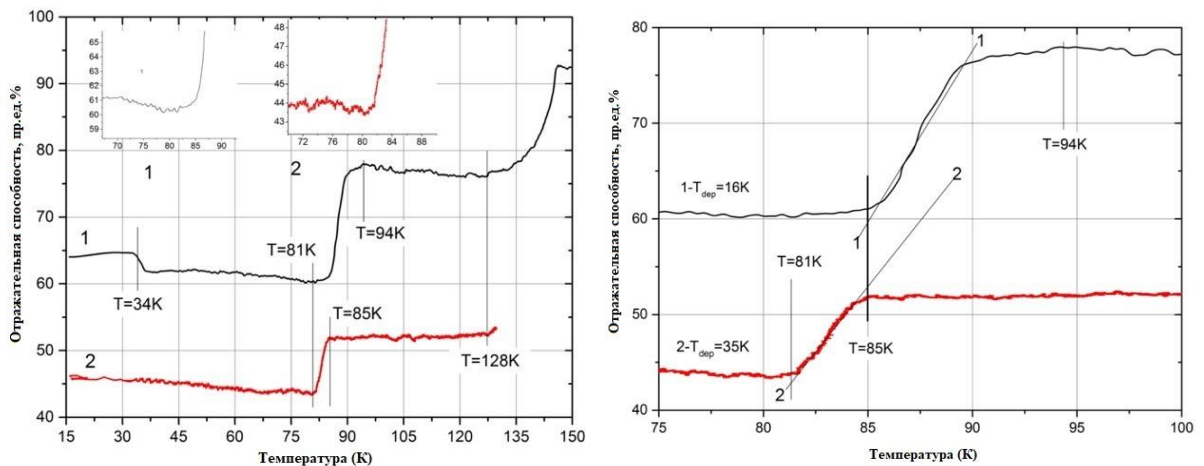


Рисунок 3.3 – Изменение положения полосы поглощения при отогреве конденсированной пленки  $\text{CCl}_4$  толщиной 2,5 мкм. Образец 1 осаждался при температуре  $T = 16 \text{ K}$  и далее нагревался до испарения, образец 2 конденсировался при температуре  $T = 35 \text{ K}$ , охлаждался до  $T = 16 \text{ K}$  и далее нагревался. Частота наблюдения  $\nu_{\text{obs}} = 802 \text{ cm}^{-1}$

Чтобы убедиться в том, что в окрестностях температуры  $T = 78 \text{ K}$  мы наблюдаем процесс расстекловывания (glass transition), нами были проведены изотермические наблюдения состояния образцов в окрестностях этой температуры. Результаты этих экспериментов приведены на рисунке 3.4. Образцы конденсировались при  $T = 16 \text{ K}$  и отогревались до температуры  $T_{\text{const}} = 80 \text{ K}$  (верхняя кривая) и  $T_{\text{const}} = 77,6 \text{ K}$  (нижняя кривая). При этих температурах криостат стабилизировали и в течении указанного на рисунке времени проводили наблюдение за изменением положения полосы поглощения. Частота наблюдения составляла  $\nu_{\text{obs}} = 802 \text{ cm}^{-1}$ . Кривые 1 и 2 рисунка 4 демонстрируют изменение положения полосы поглощения образцов, поддерживаемых при двух различных температурах в окрестностях предполагаемой температуры  $T_g$ . Эти

изменения являются результатом изотермических релаксационных процессов в криоконденсатах тетрахлорометана. Как видно из рисунка, время релаксации в образце, поддерживаемом при  $T_{\text{const}} = 77,6 \text{ K}$  составляет примерно 6000 секунд, в то время как соответствующая величина составляет 700 секунд при температуре образца  $T_{\text{const}} = 80 \text{ K}$ . Мы предполагаем, что значение температуры расстекловывания составляет величину  $T_g = (79 \pm 1) \text{ K}$ .

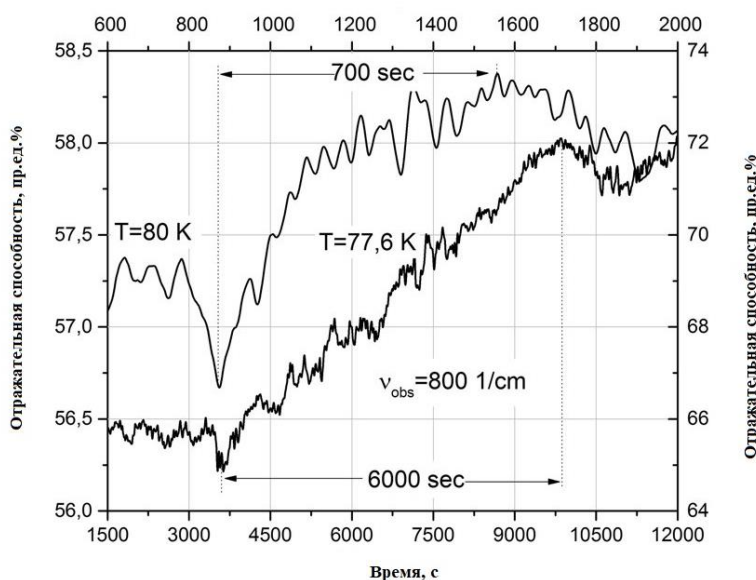


Рисунок 3.4 – Изотермические релаксационные процессы в пленках криоконденсатов тетрахлорометана. Температура конденсации  $T = 16 \text{ K}$ , толщина образцов  $d=2,5 \text{ мкм}$ . Верхняя кривая –  $T_{\text{const}} = 80 \text{ K}$ ; нижняя кривая –  $T_{\text{const}} = 77,6 \text{ K}$

Дополнительную информацию о температурных интервалах существования различных структурных состояний криоконденсатов тетрахлорометана предоставляют данные по изменению сигнала лазерного интерферометра в процессе нагрева пленки. Эти результаты приведены на рисунке 3.5 для двух различных углов падения лазерного излучения –  $\alpha = 0^\circ$  и  $\alpha = 45^\circ$  (рисунок слева). Вертикальными прямыми обозначены значения температур, при которых осуществляется переход образцов из одного состояния в другое. Можно убедиться, что эти данные находятся в согласии с результатами,

приведенными на рисунке 3.3. Правая часть рисунка 3.5 представляет более детально изменение сигнала интерферометра в окрестностях температуры сублимации.

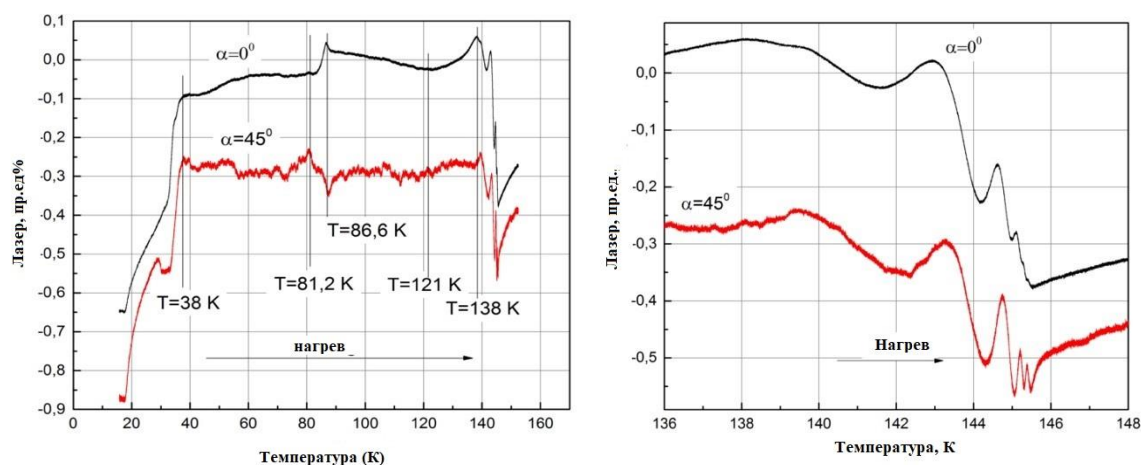


Рисунок 3.5 – Слева – изменение сигнала лазерного интерферометра в процессе отогрева пленки криоконденсата тетрахлорометана. Справа – детальное представление данных в окрестностях температуры сублимации пленки

Как видно, испарение пленки криоконденсата тетрахлорометана в интервале температур 138-146 К имеет сложный характер, что связано, на наш взгляд, с тем, что процесс сублимации чередуется с процессом переконденсации испарившегося материала, что находит отражение в интерференционном характере поведения изменения сигнала лазерного интерферометра. Более детальное обсуждение данного явления не входит в задачу настоящих исследований.

Относительно структурных состояний, через которые проходит образец криовакуумного конденсата тетрахлорометана в процессе отогрева, то в настоящий момент отсутствует информация о проведенных такого рода прямых структурных исследований, касающихся непосредственно криовакуумных конденсатов. При этом, как справедливо отмечается в [21], такие исследования во многом бы способствовали пониманию физики стеклообразных состояний и превращений в них. Тем не менее, опираясь на результаты структурных исследований стеклообразных состояний образцов тетрахлорометана,

полученных в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы [18, 19], можно говорить о существовании нескольких структурных состояний в высокотемпературной части диаграммы тетрахлорометана. Так, быстрое охлаждение жидкой фазы приводит к образованию при  $T = 250$  К ориентационно-разупорядоченной кристаллической фазы (пластический кристалл), которая имеет метастабильную кубическую гранцентрированную структуру (fcc). Дальнейшее охлаждение пластического кристалла при температуре  $T = 234$  К приводит к образованию ориентационно-разупорядоченной ромбоэдрической фазы, которая в ходе дальнейшего охлаждения при  $T = 225$  К преобразуется в устойчивую моноклинную кристаллическую фазу. При этом отмечается, что последующий отогрев моноклинного кристалла до плавления проходит через ромбоэдрическое состояние, но минует состояние пластического кристалла, т.е. процесс охлаждения и отогрева в данном случае является необратимым.

Имея ввиду указанные факты, мы решили также проверить, каким образом ведут себя криоконденсаты тетрахлорометана в процессе циклического изменения их температуры. С этой целью были проведены эксперименты, результаты которых приведены на рисунке 3.6. В ходе эксперимента, образец конденсировался при температуре  $T = 16$  К и далее отогревался до температуры  $T = 80$  К. Предполагалось, что при  $T = 80$  К образец будет находиться в состоянии сверхпереохлажденной жидкой фазы. Далее температура подложки вновь понижалась до значения  $T = 16$  К, что означало сверхбыстрое охлаждение образовавшейся при  $T = 80$  К жидкости. В завершении образец вновь отогревался до температуры испарения. В ходе указанных изменений температуры измерялся сигнал спектрометра на частоте наблюдения  $\nu = 802$  см<sup>-1</sup>. Изменения этого сигнала связаны с положением полосы поглощения и, следовательно, со структурным преобразованием в криопленке.



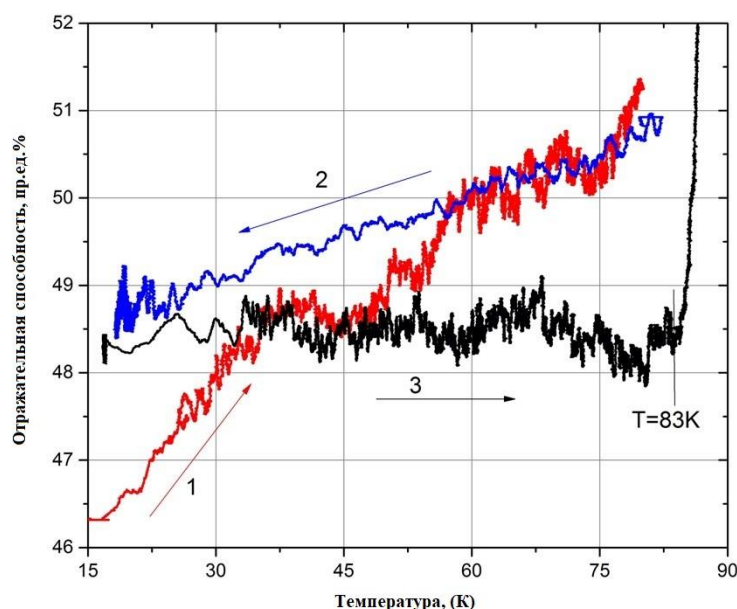


Рисунок 3.6 – Влияние изменения температуры на положение полосы поглощения. Частота наблюдения спектрометра  $\nu = 802 \text{ см}^{-1}$ . Стрелками указаны направления изменения температуры

Как демонстрирую данные рисунка 3.6, изменение температуры приводит к необратимым изменениям в образце. Первоначальное повышение температуры от 16 К до температуры  $T = 38 \text{ К}$  (термограмма 1) приводит к плавному изменению положения полосы поглощения, т.е. постепенному изменению состояния аморфной пленки. В промежутке температур от 40 до 50 К состояние образца стабилизируется, а далее, вплоть до  $T = 80 \text{ К}$ , вновь наблюдаются структурные трансформации, находящие отражение в регистрируемой термограмме. Плавное и монотонное смещение положения полосы поглощения в ходе понижения температуры, предположительно, жидкой фазы тетрахлорометана демонстрирует термограмма 2. Также видно, что в интервале температур от 80 до 60 К кривые нагрева 1 и охлаждения 2 практически совпадают, что может быть следствием схожести структурных состояний образцов в этих температурных режимах. При конечном значении температуры охлаждения  $T = 16 \text{ К}$  положение полосы поглощения существенно отличается от положения, соответствующего состоянию образца непосредственно после криоконденсации при  $T = 16 \text{ К}$ .

Таким образом образцы, полученные путем газофазного осаждения при  $T = 16$  К и в ходе сверхбыстрого охлаждения жидкости до этой же температуры находятся в различных состояниях. Этот факт, на наш взгляд, является причиной того, что последующий отогрев вплоть до  $T = 83$  К (термограмма 3) проходит существенно иным путем, чем первоначальный отогрев (термограмма 1). Сделанные нами предположения находятся в согласии с результатами работы [20], в которой обсуждается природа структурной анизотропии, наблюдаемой в криовакуумных конденсатах ряда органических молекул, образованных при различных температурах подложки.

Таким образом в результате исследований оптических свойств криоконденсатов  $\text{CCl}_4$  была также отработана методика криоматричной изоляции. В качестве матричного газа использовались два инертных газа, азот и аргон. В системе пробоподготовки газов экспериментальной установки напускались по очереди  $\text{CCl}_4$  в один из инертных газов в концентрации 50/50 %.

Далее так называемая смесь напускалась в вакуумную камеру до давления конденсации над подложкой порядка  $P = 10^{-5}$  Торр. Толщины пленок криоконденсатов смеси составляли  $d = 2,5$  мкм. Измерения ИК спектроскопии проводились при температурах от  $T = 16$  К и вплоть до температуры сублимации образцов. Тем самым получены спектры при  $T = 16$  К и после отжига пленки  $T = 94$  К. На рисунке 3.7 представлены характерные кривые полос поглощения смеси  $\text{CCl}_4$  и аргона при данных температурах.

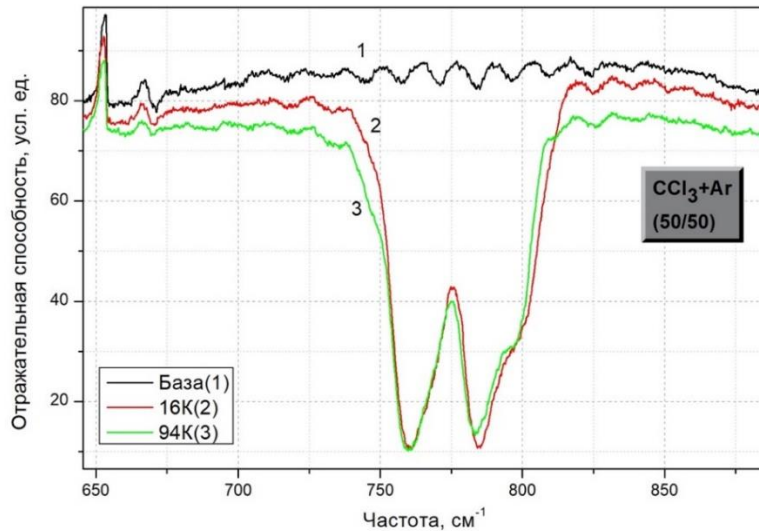


Рисунок 3.7 – ИК  $\text{CCl}_4$  в смеси с матричным газом Аргон

По предоставленным данным, можно сказать что в процессе отогрева пленки криоконденсатов существует изменение полос поглощения в интервале характеристических колебаний молекул  $\text{CCl}_4$ . Более наглядное изменение полосы на частоте  $804 \text{ см}^{-1}$  показано на рисунке 3.8.

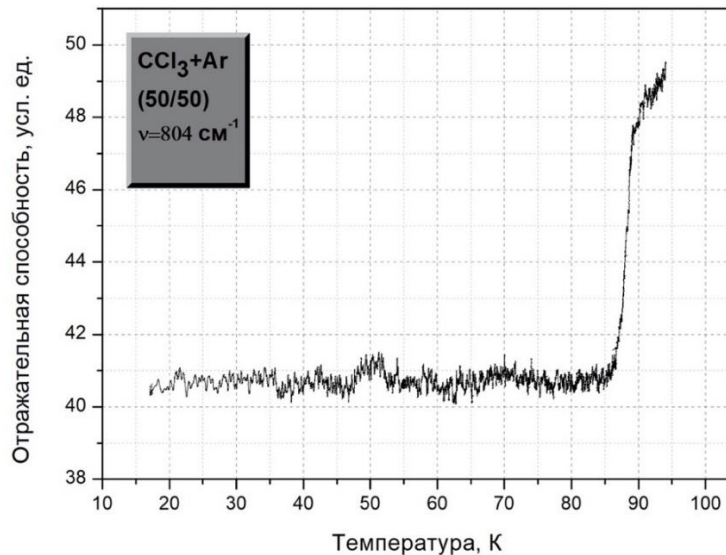


Рисунок 3.8 – Отогрев пленки  $\text{CCl}_4 + \text{Ar}$  на частоте  $804 \text{ см}^{-1}$

Из представленных данных хорошо видно изменение амплитуды характеристической частоты в процессе термовариаций. Как уже сообщалось

ранее в работе при температуре порядка  $T = 85\text{K}$  происходит структурный переход в пленке образца криоконденсата. На рисунке 3.9 представлен полный цикл термограмм отогрева пленки криоконденсатов с характеристическими значениями давлений в процессе отогрева.

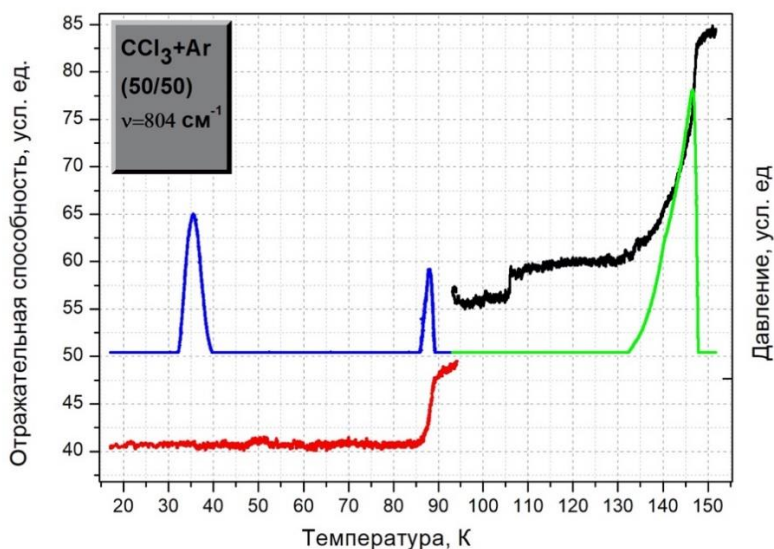


Рисунок 3.9 – Отогрев пленки  $\text{CCl}_4 + \text{Ar}$  на частоте  $804\text{ см}^{-1}$  с показаниями давления в вакуумной камере

На рисунке 3.10 представлены результаты ИК спектрометрических исследований матричной смеси газов  $\text{CCl}_4$  и азот в процентном соотношении 50/50 %.

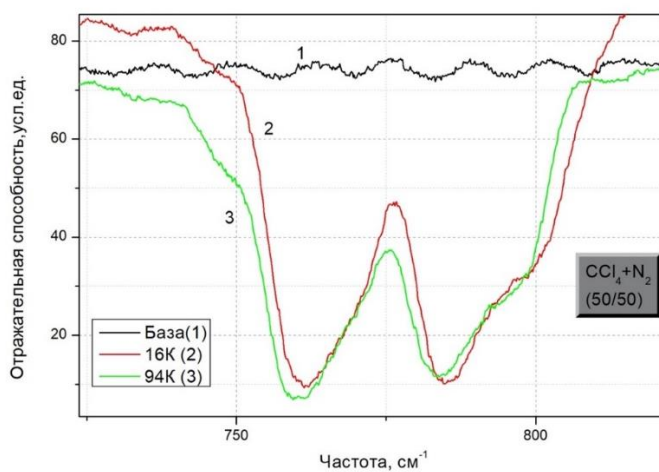


Рисунок 3.10 – ИК  $\text{CCl}_4$  в смеси с матричным газом азот

ИК спектроскопические данные показывают изменение полосы поглощения при термовариаций образца.

На рисунке 3.11 представлен полный цикл термограмм отогрева пленки криоконденсатов с характеристическими значениями давлений в процессе отогрева.

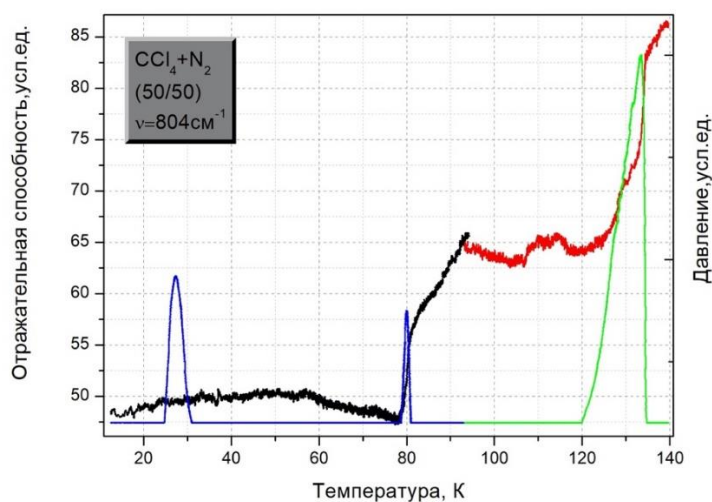


Рисунок 3.11 – Отогрев пленки  $\text{CCl}_4 + \text{N}_2$  на частоте  $804 \text{ см}^{-1}$  с показаниями давления в вакуумной камере

Как видно из рисунка в полученного наборе данных можно выделить два этапа: по показаниям давлений в диапазоне температур происходит выход остаточного азота из смеси пленки. В интервале температур 78 - 80 К из пленки криоконденсата выходит оставшийся аргон в процессе структурных перестроений молекул  $\text{CCl}_4$ . Данный факт объясняется на довольно большом процентном соотношении концентрации смеси образцов, тем самым получается, что сам  $\text{CCl}_4$  долгое время служит в качестве матрицы для молекул аргона. Отогрев пленки выше 100 К сопровождается изменением полосы поглощения на частоте  $804 \text{ см}^{-1}$  вплоть до температуры сублимации всего образца  $T = 130 \text{ К}$ .

## ГЛАВА 4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Тема магистерской диссертации: исследование оптических свойств реконденсатов  $\text{CCl}_4$  полученных методом криоматричной изоляции. Основной целью проведенных исследований являлось, изучение процессов формирования и эволюции свойств тонких пленок реконденсатов молекул фреона  $\text{CCl}_4$ .

Главной целью этого раздела является оценка полезности исследования и планирование финансовой и коммерческой ценности полученных результатов о свойствах реконденсатов молекул фреона  $\text{CCl}_4$ , который предлагается в рамках научно-исследовательского проекта. То есть в экономическом планировании и оценке ресурсоэффективности исследования оптических свойств реконденсатов при низких температурах.

Коммерческая значимость определяется не только наличием более высоких технических характеристик над конкурентоспособными разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сможет ответить на такие вопросы – будет ли продукт востребован на рынке, какова будет его цена, какой бюджет научного исследования, какое время будет необходимо для продвижения разработанного продукта на рынок.

В связи с этим, целью данного раздела является определение перспективности и успешности научного исследования.

Для достижения цели необходимо выполнить следующие задачи:

- Оценить коммерческий потенциал разработки;
- Составить SWOT-анализа;
- Выполнить планирование научно-исследовательской работы;
- Рассчитать бюджет научно-исследовательской работы;
- Определить ресурсную и финансовую эффективности исследования.

#### **4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения**

Для анализа, заинтересованной в результатах исследования, аудитории необходимо провести сегментирование рынка и тщательно проанализировать его целевой сегмент.

Целевой рынок – части (сегменты) рынка, на котором планируется продвигаться, в будущем, товар. В данном случае - разработка.

Сегмент рынка – это группы потенциальных потребителей, лиц или организаций, обладающие определенным набором общих признаков.

Сегментированием считается деление покупателей на гомогенный подгруппы, для каждой из которых может понадобиться конкретный товар (услуга).

В зависимости от категории потребителей необходимо использовать соответствующие критерии сегментирования. Для коммерческих организаций критериями сегментирования могут быть: размер, отрасль, выпускаемая продукция. Для физических лиц критериями сегментирования могут быть: профессия, пол.

Объектом исследования являются тонкие пленки криовакуумных конденсатов  $CCl_4$ .

К потенциальным потребителям результатов исследования можно отнести как потребителей Казахстанского, так и международного рынков. На Казахстанском рынке потенциальным потребителем изготавливаемой продукции могут выступать университеты, научные центры, фармацевтические отрасли, а также результаты могут быть использованы в космических исследованиях, для разработки и создания криогенного низкотемпературного оборудования.

#### 4.1.1 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Чтобы эффективно вывезти разработки на рынок, необходимо на постоянной основе проводить анализ подобных продуктов конкурирующих групп, т.к. новые разработки безостановочно появляются и изменяются с течением времени.

Разбор групп конкурирующих товаров должны проводиться с целью внесения, в научное исследование, важных корректировок и исправлений для того, чтобы повысить конкурентоспособность товара (разработки) на рынке.

Рассматривая вышеописанный анализ с позиции ресурсосбережения и ресурс эффективности, мы получаем категорию признаков относительной производительности научной разработки и распознаем пути и возможности ее развития и востребованности в дальнейшем будущем.

В данной работе проводилось исследование оптических свойств реконденсатов полученных методом криоматричной изоляции. Основными конкурентными методами исследования оптических свойств является рентгено структурный анализ и калориметрический анализ. Оценочная карта технических решений приведена в таблице 4.1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле (4.1):

$$K = \sum V_i \cdot B_i \quad (4.1)$$

где  $K$  – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

$V_i$  – вес показателя (в долях единицы);

$B_i$  – балл  $i$ -го показателя.

В данном исследовании:

$B_{k1}$  – балл, рентгеноструктурного анализа;

$B_{k2}$  – балл, калориметрического анализа;

$K_{k1}$  – конкурентоспособность рентгеноструктурного анализа для исследования оптических свойств реконденсатов;



$K_{k2}$  – конкурентоспособность калориметрического анализа для исследования оптических свойств реконденсатов.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б <sub>ф</sub>	Б <sub>к1</sub>	Б <sub>к2</sub>	К <sub>ф</sub>	К <sub>к1</sub>	К <sub>к2</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>							
1. Скорость расчета	0,5	5	5	4	2,5	2,5	2
2. Удобство использования выбранного метода	0,3	5	4	4	1,5	1,2	1,2
3. Простота понимания	0,1	4	5	5	0,4	0,5	0,5
4. Надежность метода	0,05	5	5	3	0,25	0,25	0,15
5. Безопасность метода	0,05	4	4	5	0,2	0,2	0,25
Итого	1	24	23	21	4,85	4,65	4,1

По итогам анализа, представленным в карте сравнения оценок конкурентных разработок (технических решений), можно сделать вывод, что метод криовакуумной изоляции для исследования оптических свойств реконденсатов опережает своих конкурентов по многим показателям.

#### 4.1.2 SWOT-анализ

С целью исследования связи между внешними и внутренними факторами разработки применяется анализ комплексный SWOT–анализ научно-исследовательской разработки. Специфика такого анализа характеризуется следующими этапами.

Итогом данного анализа является матрица SWOT, в которой приведены все составляющие данного проекта (таблица 4.2). В первую очередь определяются сильные и слабые стороны проекта. Далее выявляются

возможности проекта, которые включают в себя все предпочтительные ситуации, возникающие в окружающей его среде. Последним этап – выявление угроз для проекта, которые включают в себя все неблагоприятные для проекта ситуации. В конечном счете, производится анализ интерактивной таблицы.

Таблица 4.2 – SWOT-анализ

	<p><b>Сильные стороны научно-исследовательской разработки:</b>  С1. Наличие бюджетного финансирования  С2. Актуальность тематики  С3. Использование современных программ  С4. Использование собственной разработки программного обеспечения  С5. Наличие всех материалов для исследования</p>	<p><b>Слабые стороны научно-исследовательской разработки:</b>  Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки  Сл2. Отсутствие потенциальных потребителей  Сл3. Долгое ожидание результатов эксперимента</p>
<p><b>Возможности:</b>  В1. Разработка новых установок на кафедре КазНУ  В2. Появление дополнительного спроса на результаты исследования  В3. Возможность появления новых методов анализа  В4. Расширение лаборатории  В5. Возможность улучшения программного обеспечения</p>	<p>По результатам анализа интерактивной матрицы проекта полей «Сильные стороны и возможности» можно сделать вывод о том, что нужно расширять лабораторию и попытаться улучшить программные обеспечения, чтобы увеличить эффективность программного обеспечения.</p>	<p>По результатам анализа интерактивной матрицы проекта полей «Слабые стороны и возможности» можно сделать вывод о том, что мы должны развивать новые методы исследования, чтобы уменьшить время ожидания результатов работы.</p>

<p><b>Угрозы:</b>  У1. Отсутствие спроса на результаты исследования  У2. Развитая конкуренция других научных центров  У3. Задержки финансирования  У4. Ограничение точности эксперимента  У5. Повышение издержек</p>	<p>По результатам анализа интерактивной матрицы проекта полей «Сильные стороны и угрозы» можно сделать вывод о том, что возможные угрозы при производстве, такие как отсутствие спроса и развитая конкуренция, могут сильно ослабить позиции данного научного исследования. тематика очень актуальна, и мы имеем оригинальные решения исследования оптических свойств реконденсатов при низких температурах, поэтому мы имеем конкурентоспособность</p>	<p>По результатам анализа интерактивной матрицы проекта полей «Слабые стороны и угрозы» можно сделать вывод о том, что мы должны развивать новые методы исследования. При необходимости можно стремиться к сотрудничеству с другими научными центрами.</p>
--	---	--

Опираясь на SWOT-анализ, можно сделать вывод, что на данный момент преимущества используемых методов преобладают над его недостатками по сравнению с другими методами. Наиболее эффективной стратегией является расширение лаборатории и развитие методов исследования, чтобы уменьшить время ожидания результатов работы, а также улучшить программное обеспечение.

#### 4.2 Планирование научно–исследовательских работ

Планирование комплекса научно-исследовательских работ осуществляется в порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;

- определение количества исполнителей для каждой из работ;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для оптимизации работ удобно использовать классический метод линейного планирования и управления. Результатом такого планирования является составление линейного графика выполнения всех работ. Порядок этапов работ и распределение исполнителей для данной научно-исследовательской работы.

#### 4.2.1 Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан. Грант № AP08052736 "Исследование влияния криоконденсационного излучения на оптические характеристики рабочих поверхностей криогенного оборудования". Полученные результаты являются частью работ согласно календарному плану.

Для выполнения работы формируется рабочая группа, в состав которой входит руководитель проекта – ведущий научный сотрудник (ВНС), старший научный сотрудник (СНС), младший научный сотрудник (МНС) и лаборант – инженер (И). После чего, в рамках проведения научного исследования выполняется ряд основных этапов, представленных в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
1	2	3	4
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение задания	И, ВНС, СНС
	2	Календарное планирование работ по теме	И
	3	Изучение материалов по теме	И

Продолжение таблицы 4.3

1	2	3	4
Выбор направления исследований	4	Анализ исходных данных	И, СНС, МНС
	5	Выбор метода выполнения работы	И, ВНС, СНС, МНС
Теоретические и экспериментальные исследования	6	Измерение спектров поглощения тетрахлорометана в газовой фазе после криоконденсации	И, МНС
	7	Анализ результатов работы	И, СНС, МНС
Обобщение и оценка результатов	8	Составление отчета по работе	И

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Линейный график представлен в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Календарный план проекта

Код раб.	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	2	3	4	5	6
1	Составление и утверждение задания магистерской диссертации	1	09.01.2021	10.01.2021	Коршиков Е.С., Тыченгулова А., Сапаргалиева Г.Б.
2	Календарное планирование работ по теме	2	09.01.2021	10.01.2021	Сапаргалиева Г.Б.
3	Изучение материалов по теме	9	16.01.2021	28.01.2021	Сапаргалиева Г.Б.
4	Анализ исходных данных	8	29.01.2021	07.02.2021	Тыченгулова А., Нурмакан А., Сапаргалиева Г.Б.
5	Выбор метода выполнения работы	7	08.02.2021	18.02.2021	Коршиков Е.С., Тыченгулова А., Нурмакан А., Сапаргалиева Г.Б.

Продолжение таблицы 4.4

1	2	3	4	5	6
6	Применение метода к исходным данным	29	19.02.2021	30.03.2021	Нурмакан А., Сапаргалиева Г.Б.
7	Анализ результатов работы	35	31.03.2021	15.05.2021	Тыченгулова А., Нурмакан А., Сапаргалиева Г.Б.
8	Составление отчета по работе	10	16.05.2021	31.05.2021	Сапаргалиева Г.Б.
ИТОГО:		101			

На основании представленного плана проекта был разработан план-график проведения НИ по магистерской диссертации (таблица 4.5). График строится в виде таблицы 10 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени выполнения научного проекта. При этом работы на графике следует выделить различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 4.5 – Календарный план-график проведения НИ

Код раб.	Название	Исполнители	Т <sub>к</sub> , кал., дн.	Продолжительность выполнения работ															
				Январь			Февраль			Март			Апрель			Май			
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
1	Составление и утверждение задания магистерской диссертации	ВНС, СНС, И	1		■														
2	Календарное планирование работ по теме	И	2		■														
3	Изучение материалов по теме	И	9			■													

Продолжение таблицы 4.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
4	Анализ исходных данных	СНС, МНС, И	8															
5	Выбор метода выполнения работы	ВНС, СНС, МНС, И	7															
6	Применение метода к исходным данным	МНС, И	29															
7	Анализ результатов работы	СНС, МНС, И	35															
8	Составление отчета по работе	И	10															
ИТОГО:		101																

 - инженер,  - руководитель.

### 4.3 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения.

Расчет материальных затрат включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта:

- материальные затраты научно-исследовательской работы (НИР);
- основная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);

### 4.3.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

В статью расходов входят затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. В таблице 4.6 приведены данные расходов по статье.

Отразим стоимости всех материалов, используемых при разработке проекта, включая расходы на их приобретение и, при необходимости, на доставку.

Таблица 4.6 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Единица измерения	Кол-во	Цена за ед., тенге	Затраты на материалы, тенге.
Газ аргон	Баллон	1	120 000	120 000
Газ азот	Баллон	1	130 000	130 000
Тетрахлорид метан	л	1	5000	5 000
Халат	шт	4	4 500	18 000
ИТОГО:				273 000

### 4.3.2 Основная заработная плата

Основная заработная плата ( $Z_{\text{осн}}$ ) руководителя (инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (4.2)$$

где  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата одного работника;

$T_{\text{раб}}$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:



$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{г}}}, \quad (4.3)$$

где  $Z_{\text{м}}$  – месячный должностной оклад работника, тенге;

$F_{\text{г}}$  – действительный годовой фонд;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года, при отпуске в 48 раб. дней –  $M = 10,4$  месяца, 6-дневная рабочая неделя.

Для расчета основной заработной платы необходимо сформировать баланс рабочего времени, приведенного в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	94	94
Потери рабочего времени: – отпуск – невыходы по болезни	48	48
Действительный годовой фонд рабочего времени	223	223

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (4.4)$$

где,  $Z_{\text{тс}}$  – заработная плата по тарифной ставке, тенге.;

$k_{\text{пр}}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3;

$k_{\text{р}}$  – районный коэффициент, равный 1,3.

В таблице 4.8 представлен расчет заработной платы.

Таблица 4.8 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_{\text{тс}}$ , тенге	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{р}}$	$Z_{\text{м}}$ , тенге	$Z_{\text{дн}}$ , тенге	$T_{\text{р}}$ , раб.дн	$Z_{\text{осн}}$ , тенге
Руководитель	210 000	0,3	1,3	354 900	14 705,0	8	117 640
Старший научный руководитель	190 000	0,3	1,3	321 100	13 304,5	51	678 529,5
Младший научный руководитель	120 000	0,3	1,3	202 800	8 402,9	79	663 829,1
Инженер	50 000	0,3	1,3	84 500	3 501,2	101	353 621,2
ИТОГО:							1813616,8

#### 4.4 Определение сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета, с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения. Интегральный финансовый показатель разработки определяется по формуле 4.5.

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (4.5)$$

где  $\Phi_{pi}$  – стоимость  $i$ -го варианта исполнения;

$\Phi_{\text{max}}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить по формуле 4.6.

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (4.6)$$

где  $a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$b_i$  – бальная оценка  $i$ -го варианта исполнения разработки

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки  $I_{\text{исп}i}$  определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{исп}i} = \frac{I_{pi}}{I_{\text{финр}}^{\text{исп}i}}, \quad (4.7)$$

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{исп}1}}{I_{\text{исп}2}}, \quad (4.8)$$

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

ПО Критерии	Весовой коэффициент параметра, $a_i$	Текущий проект	Аналог
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,15	4	4
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,20	5	4
3. Энергосбережение	0,20	3	4
4. Надежность	0,25	5	5
5. Материалоемкость	0,20	5	4
Итого	1	22	21

$$I_{\text{тп}} = 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,2 + 3 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,20 = 4,45$$

$$I_{\text{аналог}} = 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,20 = 4,25$$

В таблице 4.10 представлена сравнительная эффективность разработки.

Таблица 4.10 – Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Разработка	Аналог
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,45	4,25
3	Интегральный показатель эффективности	4,45	4,25
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,047	

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что исследование оптических свойств реконденсатов полученных методом криоматричной изоляции, является

более эффективным вариантом по сравнению с рентгено структурным анализом, основываясь на показателях эффективности.

#### **Выводы по главе 4**

В данной главе был проведен расчет затрат на выполнение научно-исследовательской работы.

Поставленные задачи были выполнены.

1. Потенциальными потребителями результатов исследования являются компании и организации в космических сферах, научные центры, фармацевтические отрасли. Сегментирование рынка осуществляется таким критериям, как: изучение для дальнейших исследований, а также для разработки и создания криогенного низкотемпературного оборудования.

2. В результате проведения анализа конкурентных технических решений сделан вывод о том, что выбранный метод криоматричной изоляции для исследования оптических свойств реконденсатов, является более эффективным вариантом по сравнению с рентгеноструктурным анализом и калориметрическим анализом.

3. Определены сильные и слабые стороны проекта с помощью SWOT-анализа, выявлены возможности и угрозы для реализации проекта.

4. В процессе планирования научно-исследовательского проекта построен план управления научным проектом, определены виды работ, установлены даты начала и окончания работ и состав участников.

5. При планировании бюджета рассчитаны материальные затраты, основная заработная плата руководителя и инженера, отчисления во внебюджетные фонды. Бюджет затрат составил 2 086 616,8 тенге.

6. Оценка эффективности исследования показала, что выбранный метод исследование оптических свойств реконденсатов, является более эффективным вариантом по сравнению аналоговым вариантом, основываясь на показателях эффективности.

## **ГЛАВА 5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ**

В связи с различными чрезвычайными ситуациями, происходящими на предприятии, соответственно очень важным является обеспечение безопасности рабочих мест на предприятии, и предотвращение возможных опасных ситуаций.

Для выполнения магистерской диссертации на тему «Исследование оптических свойств реконденсатов  $CCl_4$  полученных методом криоматричной изоляции» проводились серия исследований с применением различных установок.

Теоретическая работа, а также непосредственно экспериментальная работа выполнялось в лаборатории криофизики Казахского Национального университета им. аль-Фараби. В качестве рабочей зоны рассматривается рабочее место, оснащенное различной техникой, такой как монитор, системный блок, клавиатура, мышь, и т.д. Экспериментальная часть была выполнена на универсальном вакуумном спектрофотометре.

Также в главе проведен анализ опасных и вредных факторов, которые могут возникнуть на производстве. Рассмотрены требования пожарной безопасности, окружающей среды и определены наиболее типичные чрезвычайные ситуации

### **5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

Исследование по магистерской диссертации проводилось на универсальном вакуумном спектрофотометре. Данная установка была разработана и построена в лаборатории криофизики и криотехнологий физико – технического факультета Казахского Национального университета им. аль-Фараби. Технологические параметры экспериментальной конструкции позволяют проводить измерения с максимальным вакуумом в рабочей камере конструкции 10–8 Торр. Результаты получаемых измерений отображаются на

экране ЭВМ. Исходя из 80 этого необходимо рассматривать эргономические требования для рабочего места оператора, которое связано с наблюдением данных с экрана ЭВМ. Для обоснования эргономических требований используются следующие нормативно правовые документы:

ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования;

ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения);

ГОСТ Р ИСО 6385-2016 Эргономика. Применение эргономических принципов при проектировании производственных систем;

ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.

Согласно ПНД Ф 12.13.1-03 к работе на аналитическом оборудовании допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинское освидетельствование для решения вопроса о возможности работы в лаборатории. Каждый сотрудник лаборатории должен соблюдать правила её безопасности.

Рабочие места должны быть спроектированы таким образом, чтобы способствовать достижению целей производственной системы, в том числе достижению оптимальной общей рабочей нагрузки на сотрудников (ГОСТ Р ИСО 6385-2016). Рабочая среда должна быть разработана и поддерживаться таким образом, чтобы минимизировать неблагоприятные физические, химические, биологические и социальные условия, влияющие на здоровье и безопасность людей, а также на их способность и готовность выполнять стоящие перед ними задачи

Согласно ГОСТ Р 50923-96 рабочее место с дисплеем должно обеспечивать оператору возможность удобного выполнения работ в положении сидя и не создавать перегрузки костно-мышечной системы.

Основными элементами рабочего места оператора являются: рабочий стол, рабочий стул (кресло), дисплей, клавиатура. Рабочий стул должен быть

подъемно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также расстоянию спинки от переднего края сиденья. Требования к каждому из этих элементов рабочего места рассмотрено в ГОСТ Р 50923-96 подробно.

Дисплей на рабочем месте оператора должен располагаться так, чтобы изображение в любой его части было различимо без необходимости поднять или опустить голову (рисунок 5.1).

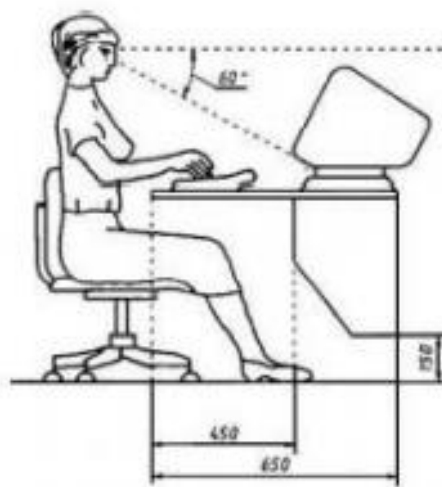


Рисунок 5.1 – Расположение дисплея на столе

Дисплей на рабочем месте должен быть установлен ниже уровня глаз оператора. Угол наблюдения экрана оператором относительно горизонтальной линии взгляда не должен превышать  $60^\circ$ .

## 5.2 Производственная безопасность

В данном разделе был проведен анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть при проведении исследований в лаборатории.

Для идентификации потенциальных факторов необходимо использовать ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы.

Классификация». Перечень опасных и вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
1. Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений».
2. Повышенный уровень шума	-	-	+	ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
3. Повышенный уровень электромагнитных излучений	+	+	+	ГОСТ 12.1.006-84 ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Общие требования безопасности.
4. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	-	+	+	ГОСТ 12.1.019-2017 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.



### **5.2.1 Вредные производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего**

Основными факторами, характеризующими микроклимат производственной среды, являются: температура, подвижность и влажность воздуха. Отклонения данных параметров от нормы оказывает вредное влияние на человека, при этом обычно возникают ухудшение самочувствия работника, снижение эффективности работы и различные заболевания. Неблагоприятные условия могут вызывать перенапряжение механизма терморегуляции, что ведет к перегреву или переохлаждению организма. Высокая температура приводит к быстрой утомляемости работника, может привести к перегреву организма, тепловому удару. А низкая температура может вызвать местное или общее охлаждение организма, и привести к простудному заболеванию либо обморожению. Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление.

Высокая относительная влажность при высокой температуре воздуха способствует перегреванию организма, при низкой температуре увеличивается теплоотдача с поверхности кожи. Низкая влажность вызывает неприятные ощущения в виде сухости слизистых оболочек дыхательных путей работающего.

В лаборатории осуществляется естественная вентиляция. Воздух поступает и удаляется через щели, окна, двери. Основной недостаток такой вентиляции в том, что приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания.

При нормировании метеорологических условий в производственных помещениях учитывают время года, физическую тяжесть выполняемых работ, а также количество избыточного тепла в помещении. Оптимальные и допустимые метеорологические условия температуры и влажности воздуха по критериям

оптимального теплового и функционального состояния человека представлены в таблице 5.2 [44].

Таблица 5.2 – Оптимальные показатели микроклимата

Период года	Категория работ по уровням энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхности, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Ia (до 139)	(22 – 24)	(21 – 25)	(40 – 60)	0,1
Теплый	Ia (до 139)	(23 – 25)	(22 – 26)	(40 – 60)	0,1

Для поддержания нормальных параметров микроклимата в рабочей зоне применяются следующие мероприятия: устройство систем вентиляции, кондиционирование воздуха и отопление. вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путем. Общий объем притока воздуха в помещении должен соответствовать объему вытяжки.

### **5.2.2 Вредные производственные факторы, связанные с акустическими колебаниями в производственной среде**

Воздействие шума в первую очередь влияет на органы слуха, нервную и сердечно-сосудистую систему. Шумовое загрязнение среды на рабочем месте неблагоприятно воздействует на работающих: снижается внимание, увеличивается расход энергии при одинаковой физической нагрузке, замедляется скорость психических реакций и т.п. В результате снижается производительность труда и качество выполняемой работы.

Допустимые значения звукового давления для высококвалифицированной работы, требующей сосредоточенности, административно-управленческой деятельности, измерительных и

аналитических работ в лаборатории, в рабочих комнатах конторских помещений, представлены в таблице 5.3 [45]. Источником возникновения является источники активного охлаждения ПЭВМ, серверного оборудования, работа вентилятора и т.д.

Таблица 5.3 – Максимально допустимые уровни звука, уровни звукового давления и эквивалентные уровни звука

Уровни звукового давления в октавных полосах со среднегеометрическими частотами [Гц]									Уровни звука в [дБ]
31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	60
93	79	70	68	58	55	52	52	49	

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть средства коллективной (СКЗ) и индивидуальной защиты (СИЗ). К СКЗ относятся: устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования; изоляция источников шума от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения; применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения. В качестве материала можно использовать минеральную вату, гипсокартон, стекловату, базальтовую вату, древесное волокно, вспененный полиэтилен и др. К СИЗ – применение спецодежды и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны. При выполнении данной работы не было необходимости в использовании СИЗ и СКЗ.

### **5.2.3 Вредные производственные факторы, связанные с электромагнитными полями переменного характера**

Электромагнитные излучения негативно влияют на сердечно-сосудистую систему, нервную и эндокринную систему. Ко всему этому, электромагнитное излучение может привести к раковым заболеваниям. Источниками

электромагнитного излучения являются системный блок и кабели, соединяющие электрические цепи. Временные допустимые уровни ЭМП, создаваемых ПЭВМ указаны в таблице 5.5 [46].

Таблица 5.4 – Временные допустимые уровни ЭМП, создаваемых ПЭВМ

Наименование параметров		ВДУ ЭМП
Напряженность электрического поля	в диапазоне частот 5 Гц-2 кГц	25 В/м
	в диапазоне частот 2 кГц-400 кГц	2,5 В/м
Плотность магнитного поля	в диапазоне частот 5 Гц-2 кГц	250 нТл
	в диапазоне частот 2 кГц-400 кГц	25 нТл
Напряженность электростатического поля		500 В

Для снижения воздействия электромагнитного излучения применяют следующие меры:

- расстояние от монитора до работника должно составлять не менее 50 см;
- применение экранных защитных фильтров.

#### **5.2.4 Опасные производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов**

Воздействие электрического напряжения на человека связано с протеканием через него тока. Действие электрического тока на человека носит сложный и разнообразный характер. При замыкании электрической цепи через организм человека ток оказывает термическое, электролитическое, биологическое и механическое воздействие.

Основными причинами воздействия тока на человека являются:

- случайное прикосновение или приближение на опасное расстояние к токоведущим частям;
- появление напряжения на металлических частях оборудования в результате повреждения изоляции или ошибочных действий персонала;

- шаговое напряжение на поверхности земли в результате замыкания провода на землю;
- появление напряжения на отключенных токоведущих частях, на которых работают люди, вследствие ошибочного включения установки;
- освобождение другого человека, находящегося под напряжением;
- воздействие атмосферного электричества, грозových разрядов.

Согласно ГОСТ 12.1.038-82 предельно допустимые уровни напряжения прикосновения и токов, воздействию которых человек может подвергаться в процессе работы с электрооборудованием, составляют для установок в нормативном режиме: для постоянного тока – не более 0,8 В и 1 мА соответственно, для переменного тока (частота 50 Гц) - не более 2,0 В и 0,3 мА соответственно. Установки работающие напряжения выше 42 В должны иметь заземления. Необходимо иметь возможность быстро отключить оборудования в случае попадания человека под напряжения (ГОСТ 12.1.030-81).

Электроустановки классифицируют по напряжению: с номинальным напряжением до 1000 В (помещение без повышенной опасности), до 1000 В с присутствием агрессивной среды (помещение с повышенной опасностью) и свыше 1000 В (особо опасное помещение). Лаборатория относится к помещениям без повышенной опасности поражения электрическим током, в которых отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность. Для предотвращения поражения электрическим током следует проводить следующие мероприятия:

- содержать оборудование в работоспособном состоянии и эксплуатировать его в соответствии с нормативно-техническими документами;
- своевременно проводить техническое обслуживание;
- соблюдать технику безопасности при работе с оборудованием;
- проводить инструктаж для работников.

Лаборатория относится к помещению без повышенной опасности поражения электрическим током (в которой отсутствуют условия, создающие

повышенную или особую опасность), поскольку – это помещение сухое, хорошо отапливаемое, с токонепроводящими полами, с температурой 18-20°, с влажностью 40—50% [47]. Заземление металлических нетоковедущих частей обеспечивается присоединением вилки прибора к специальной розетке с заземляющим контактом. Имеется устройство защитного отключения. Защита от прямого прикосновения не требуется, поскольку отсутствуют электроустановки, а электрооборудование находится в зоне системы уравнивания потенциалов, и наибольшее рабочее напряжение не превышает 25 В переменного или 60 В постоянного тока.

Безопасные номиналы характеристик тока:

- Сила тока  $I = 0,1$  А,
- Напряжение  $U = 36$  В,
- Сопротивление заземления  $R_{\text{зазем}} = 4$  Ом.

### **5.2.5 Организационные мероприятия обеспечения безопасности**

Подготовка спецодежды, в данной работе халатов для защиты от механических загрязнений, рабочего стола, установок, в данном случае подготовка универсального вакуумного спектрофотометра, инструментов, приспособлений является первым необходимыми вещами, которые нужно сделать для обеспечения безопасности.

Проверка оборудования на исправность, отсутствия внешних повреждений является необходимыми мероприятиями. Требуется проверить исправность контрольных измерительных, сигнальных приборов, компьютеров, тумблеров, переключателей. Приступать к работе в случае неисправности любого используемого оборудования, истечении срока годности баллона и срока проверки его манометра категорический запрещается. Запрещается также приступать к работе, если человек не прошел проверку на знания правила безопасности труда.

Помещение перед работой должно быть чистым, свободном от пыли, паров, кислот и щелочей, агрессивных газов и других вредных примесей, вызывающий коррозию. Недопустимо наличие открытого огня около прибора.

После окончания работы с установкой необходимо:

- убедиться, что все клапаны контроллера закрыты;
- выйти из программы, отключить питание компьютера;
- отключить установку и насос от электросети

### **5.3 Экологическая безопасность**

Охрана окружающей среды – комплексная проблема и наиболее активной формой ее решения является сокращение вредных выбросов промышленных предприятий через полный переход к безотходным или малоотходным технологиям производства.

В настоящее время одним из важных вопросов в любой сфере деятельности является вопрос экологичности. Экологичность отхода представляет собой способность отхода не оказывать отрицательного воздействия на окружающую среду за пределами допустимых значений. В настоящий момент ведутся активные работы по переработке отходов, их утилизации или обеспечения повторного использования. Переработка является процессом деятельности, направленным на изменение физического, химического состояния отхода для дальнейшего обращения с отходами.

Загрязнение окружающей среды происходит в последствии производственных отходов, например, бумажные отходы (макулатура) и неисправные детали персональных компьютеров, плат, контроллеров. Бумажные отходы в настоящей работе относятся к 5 классу опасности (неопасные отходы) [48]. Макулатура должна быть принята отделом технического контроля предприятия-изготовителя. Неисправные комплектующие персональных

компьютеров относятся к 4 классу опасности и подлежат специальной утилизации [49].

## **5.4 Защита в чрезвычайных ситуациях**

Существует несколько видов чрезвычайных ситуаций. К техногенным ЧС относиться можно отнести пожары, взрывы, диверсии, выбросы ядовитых веществ. К природным ЧС можно отнести природные катаклизмы. К наиболее вероятным техногенной ЧС является пожары.

Согласно НПБ 105-03 по взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1 - В4, Г и Д. Работа осуществлялась в лаборатории криофизики Казахского Национального университета имени аль-Фараби. Учебное заведение относится к категории Д (пониженная пожароопасность) [50].

Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, статическое электричество и т. д. Для устранения причин возникновения и локализации пожаров в помещении лаборатории должны проводиться следующие мероприятия:

- использование только исправного оборудования;
- проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности;
- отключение электрооборудования, освещения и электропитания при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании работ;
- содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

Здание должно соответствовать требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, порошковых или углекислотных огнетушителей с поверенным клеймом,



табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу (рисунок 5.2).

Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В.



Рисунок 5.2 – Пути эвакуации

В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже должно размещаться не менее двух переносных огнетушителей. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации людей.

В случае возникновения ЧС как пожар необходимо немедленно прекратить работу, отключить электрооборудование, позвонить в подразделение пожарной охраны по телефону 01 или 112, сообщить о случившемся руководителю подразделения и приступить к тушению огня первичными средствами пожаротушения согласно ГОСТ Р 51057-2001 [50].

Наиболее вероятным природным катаклизмом для Алматинской области являются землетрясения. Ощувив колебания здания, увидев качание светильников, падение предметов, услышав нарастающий гул и звон бьющегося стекла, не нужно поддаваться панике. Требуется быстро выйти из здания. Покидая помещение спускаться нужно по лестнице, а не на лифте. Оказавшись на улице, нужно перейти на открытое пространство, подальше от зданий.

Если Вы вынужденно остались в помещении, то необходимо встать в безопасном месте: у внутренней стены, в углу, во внутреннем стенном проеме или у несущей опоры. Если возможно, спрятаться под стол – он защитит от падающих предметов и обломков. Необходимо держаться подальше от окон и тяжелой мебели.

Пользоваться свечами, спичками, зажигалками крайне запрещено – при утечке газа возможен пожар.

### **Выводы по главе «социальная ответственность»**

В данной работе рассмотрены безопасность и гигиена труда при исследовании оптических свойств реконденсатов  $\text{CCl}_4$  полученных методом криоматричной изоляции с использованием универсального вакуумного спектрофотометра. Были выявлены вредные и опасные факторы рабочей зоны, причины и средства защиты, рассмотрены чрезвычайные ситуации и поведение в них.

Социальная ответственность представляет диалектическую взаимосвязь между лицом (работодателем) и обществом (работником), характеризующаяся взаимными правами и обязанностями по выполнению социальных норм и наложением воздействия в случае её нарушения. На основе рассмотрения безопасности в процессе выполнения работы, было ясно, что студент – будущий руководитель должен нести социальную ответственность за принимаемые решения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена исследованию оптических свойств реконденсатов  $\text{CCl}_4$  полученные с помощью метода криоматричной изоляции. Изменяя температуру подложки во время осаждения для измерений температурного сканирования, а также ИК-спектроскопия помогает комплексно изучать структурно-фазовые превращения различных веществ.

Задачей исследования было изучение особенностей криоконденсации тетрахлорометана и определение температуры стеклования образованных при низких температурах криопленок.

Изменение температуры от 16 К до 60 К приводит к смещению на  $-3 \text{ см}^{-1}$ . Повышение температуры от  $T = 60 \text{ К}$  до  $T = 80 \text{ К}$  соответствует смещению полосы на  $+5,8 \text{ см}^{-1}$ , а дальнейшее повышение до  $T = 110 \text{ К}$  приводит к смещению  $-8 \text{ см}^{-1}$ . Уменьшение частоты колебания молекулы тетрахлорометана означает переход в более связанное состояние, при котором усиливается межмолекулярное взаимодействие, что и является причиной уменьшения частоты колебаний. Соответственно, смещение полосы поглощения в высокочастотную область является следствием ослабления межмолекулярного взаимодействия. Исходя из этих представлений, образец пленки тетрахлорометана в процессе отогрева проходит путь от первоначально разупорядоченного состояния ( $T = 16 \text{ К}$ ) к более упорядоченному ( $T = 60 \text{ К}$ ). Далее в окрестностях  $T = 80 \text{ К}$  резко меняется характер межмолекулярного взаимодействия, что является следствием изменения структуры образца. И, наконец, дальнейшее повышение температуры до  $T = 110 \text{ К}$  приводит к смещению полосы поглощения на  $-8 \text{ см}^{-1}$ , что может означать переход образца в более упорядоченное состояние.

Изменения в окрестностях температуры стеклования  $T_g = 78 \text{ К}$ , оказались не столь выраженными. Возможно, это связано со слабым отличием конфигураций структур стеклообразного и жидкого состояний. Тем не менее, по полученным термограммам, можно сказать, что есть очевидные особенности в

окрестностях  $T = 78$  К, что, в согласии с [21], позволяет предположить, что в ходе нагрева в окрестностях этой температуры мы наблюдаем переход образцов из стеклообразного состояния в состояние сверхпереохлажденной жидкости. Дальнейшее незначительное повышение температуры до  $T = 81-82$  К приводит к началу резкого смещения полосы поглощения, что отражает переход криопленок в устойчивое состояние.

Чтобы убедиться в том, что в окрестностях температуры  $T = 78$  К мы наблюдаем процесс расстекловывания, были проведены изотермические наблюдения состояния образцов в окрестностях этой температуры.

Таким образом в результате исследований оптических свойств криоконденсатов  $CCl_4$  была также отработана методика криоматричной изоляции. В качестве матричного газа использовались два инертных газа, азот и аргон. В системе пробоподготовки газов экспериментальной установки напускались по очереди  $CCl_4$  и один из инертных газов в концентрации 50/50 %.

Измерения ИК спектроскопии проводились при температурах от  $T = 16$  К и вплоть до температуры сублимации образцов. Тем самым получены спектры при  $T = 16$  К и после отжига пленки  $T = 94$  К.

По полученным результатам можно выделить два этапа: по показаниям давлений в диапазоне температур происходит выход остаточного азота из смеси пленки. В интервале температур 78 - 80 К из пленки криоконденсата выходит оставшийся аргон в процессе структурных перестроений молекул  $CCl_4$ . Данный факт объясняется на довольно большом процентном соотношении концентрации смеси образцов, тем самым получается, что сам  $CCl_4$  долгое время служит в качестве матрицы для молекул аргона. Отогрев пленки выше 100 К сопровождается изменением полосы поглощения на частоте  $804\text{ см}^{-1}$  вплоть до температуры сублимации всего образца  $T = 130\text{ К}$ .

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Drobyshev A., Strzhemechny Yu., Aldiyarov A., Korshikov E., Kurnosov V., Sokolov D. Cryoemission of nitrous oxide and ethanol. Dynamic and energy characteristics // Journal of Low Temperature Physics. – 2017. – Vol. 187, No. 1/2. – P. 71 – 79.
2. Aldiyarov, A., Nurmukan, A., Sokolov, D., Korshikov, E. Investigation of vapor cryodeposited glasses and glass transition of tetrachloromethane films Applied Surface Science, 2020, 507, 144857.
3. Коршиков Е.С., Сапаргалиева Г.Б. Материалы международной научной конференции студентов и молодых ученых «Фараби элeмi», «Қазақ университетi», Алматы, 6-8 апреля 2021 года, 160 стр.
4. A. Nassr, Cryogenic process (expansion & turboexpander), Natural gas processing course., 2009.
5. Hussain Kanchwala, What Is Cryogenics? What Are the Applications of Cryogenics? Science ABC, 4 Jan 2021.
6. Cryotechnology. (n.d.) The Columbia Electronic Encyclopedia®. (2013).
7. M. C. Bridwell and J. G. Rodes, "History of the modern cryopump", Journal of Vacuum Science & Technology A 3, 472-475 (1985).
8. N. Gopal Raj, The long road to cryogenic technology, The Hindu Lead, April 15, 2010 updated: November 12, 2016.
9. Benvenuti, R.S. Calder and G. Passardi, J. Vac. Sci. Technol. A 13 (1976) 1172.
10. P.C. Souers, Hydrogen Properties for Fusion Energy (University of California Press, Berkeley, 1986).
11. C. Day, Basics and applications of cryopumps, Forschungszentrum Karlsruhe, Institute of Technical Physics, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany.
12. D. A. Orlov, M. Lange, M. Froese, R. von Hahn, M. Grieser, V. Mallinger, M. Rappaport, T. Sieber, T. Weber, and A. Wolf, "cryogenic and vacuum technological aspects of the low-energy electrostatic cryogenic storage ring", AIP Conference Proceedings 985, 1233-1239 (2008).

13. Zhao, Yueshuai & Sun, Lichen & Sun, Wei & Shao, Rongping. (2019). Thermal Analysis and Simulation of Cryopump Based on CFD Method. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 538. 012065. 10.1088/1757-899X/538/1/012065.
14. Stylianos Varoutis, Christian Day, Numerical modeling of an ITER type Cryopump, Fusion Engineering and Design, Volume 87, Issues 7–8, 2012, Pages 1395-1398, ISSN 0920-3796.
15. S. Halas, low-blank crucible for argon extraction from minerals at temperatures up to 1550°C, Mass Spectrometry Laboratory, Institute of Physics, Maria Curie-Skłodowska University, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin, Poland, Received 19 January 2007, Accepted 7 March 2007.
16. Muthui Z. W, Nderitu F. G, Hussein S. A, Kamweru P. K. Golicha & Ngumbu R, Department of Physical Sciences, Chuka University College, Department of Physics, Egerton University, KENYA, Asian Journal of Natural & Applied Sciences Vol. 3(1) March 2014.
17. A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, E. Korshikov, Investigation of vapor cryodeposited glasses and glass transition of tetrachloromethane films, Applied Surface Science, Volume 507, 2020, 144857, ISSN 0169-4332.
18. A. U. Aldiyarov, D. Y. Sokolov, A. Y. Nurmukan, and M. A. Ramos, Refractive Index at Low Temperature of Tetrachloromethane and Tetrafluoroethane Cryovacuum Condensates, ACS Omega 2020 5 (20), 11671-11676.
19. G.V. Kachalin, A.P. Kryukov and S.B. Nesterov, Low Temp. Phys. 24 (1998) 97.
20. V.B. Yuferov, Low. Temp. Phys. 19 (1993) 413.
21. V.B. Yuferov and P.M. Kobzev, Sov. Phys. Tech. Phys. 14 (1969) 427.
22. V.B. Yuferov and F.I. Busol, Sov. Phys. Tech. Phys. 11 (1967) 1518.
23. V.B. Yuferov and P.M. Kobzev, Sov. Phys. Tech. Phys. 14 (1969) 1261.
24. V.B. Yuferov and P.M. Kobzev, Sov. Phys. Tech. Phys. 15 (1971) 2041.

25. J.H. Kamperschroer, M.B. Cropper, H.F. Dylla, V. Garzotto, L.E. Dudek, L.R. Grisham, G.D. Martin, T.E. O'Connor, T.N. Stevenson, A. von Halle, M.D. Williams and J. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) 3079.
26. E. Wallen, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996) 2916.
27. J.C. Boissin, J.J. Thibault and H. Richardt, *Le Vide* 157 (1972) 103.
28. J. Hengevoss and E.A. Trendelenburg, *Vacuum* 17 (1967) 495.
29. J.J. Thibault, J.M. Disdier, G. Arnaud, J.C. Boissin and C.B. Hood, *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 1140.
30. H.-J. Munding, H.U. Häfner, M. Mattern-Klosson, H.H. Klein and U. Timm, *Vacuum* 43 (1992) 545.
31. D. Müller, How cryopumps work: a detailed guide on their use, vacuum science world, portal of expertise for vacuum technology., Jan 10, 2020.
32. L. Ding, E. Wang, Z. Xu, Y. Wu, J. Deng, C. Ning, X. Ren, Vibrational and distorted-wave effects on the highest occupied molecular orbital electronics structure of tetrachloromethane, *Chemical Physics*, Volume 535, 2020, 110794, ISSN 0301-0104.
33. A.V. Lesikar, *Phys. Chem. Glasses*, 16 (4) (1975), pp. 83-90.
34. Y.Z. Chua, M. Tylinski, S. Tatsumi, M.D. Ediger, C. Schick, *J. Chem. Phys.*, 144 (2016), p. 244503.
35. O. Haida, H. Suga, S. Seki, *J. Non-Cryst. Solids*, 22 (1976), p. 219.
36. L. Xu, A. Andrews, R. Cavanagh, G. Fraser, K. Irikura, F. Lovas, J. Grabow, W. Stahl, M. Crawford, R.J. Smalley, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997), p. 2288.
37. O. Haida, H. Suga, S. Seki, *J. Non-Cryst. Solids*, 22 (1976), p. 219.
38. Reggie L Hudson, Perry A Gerakines, Molecular identifications in experiments with astronomical ice analogues: new data, old strategies, and the N<sub>2</sub> + acetone system, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Volume 485, Issue 1, May 2019, Pages 861–871.
39. B. Engers and H.U. Bauer, *Surface and Coatings Technol.* 116 (1999) 705.
40. Y. Shiokawa, T. Kikuchi and M. Ichikawa, *Vacuum* 47 (1996) 803.

41. Gerhard Herzberg and Bryce L. Crawford, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, The Journal of Physical Chemistry 1946 50 (3), 288-288.
42. von Hahn R., et al, "Status of the Low Energy Electrostatic Cryogenic Storage Ring CSR at MPI-K in Heidelberg," in Advances in Cryogenic Engineering 52, edited by U.B. Balachandran, et al., AIP, New York, 2006, pp. 1187-1193.
43. G.A. Bird, Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows Oxford University Press, Oxford (1994).
44. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
45. ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
46. ГОСТ 12.1.006-84 ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Общие требования безопасности.
47. ГОСТ 12.1.019-2017 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
48. ГОСТ 10700-97. Макулатура бумажная и картонная.
49. ГОСТ Р 53692-2009. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Этапы технологического цикла отходов.
50. СП 12.12120.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности



## Приложение А

### Раздел 1

#### Теоретическая часть

---

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ91	Сапаргалиева Гульсезим Батырбековна		

Консультант школы отделения (НОЦ) ИЯТШ, ОЭФ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст.преподаватель КазНУ	Коршиков Евгений Сергеевич			
Доцент ОЭФ, ИЯТШ	Сыртанов Максим Сергеевич	к.т.н.		

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) школы ШБИП, ОИЯ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОИЯ ШБИП	Зяблова Наталия Николаевна	к.ф.н.		

## CHAPTER 1 THEORETICAL PART

This chapter provides a literature review on cryogenetics, which discusses cryotechnologies, the basics and mechanisms of cryopumping, also considers cryocapacitors. In addition, the aspects of regeneration and safety are considered.

### 1.1 Cryovacuum systems

A cryogenics is defined as "the science that deals with production at very low temperatures and their effect on the properties of matter". A cryogenic gas plant is built around a process that produces very low temperatures to affect the properties of natural gas, namely to cause certain components of the gas to condense into a liquid. The gas components that condense form a liquid hydrocarbon mixture known as liquefied natural gas or NGL. The NGL mixture contains a number of valuable hydrocarbons, which can then be separated into separate products, such as propane, gasoline, and petrochemical feedstocks [1].

It is not clear in the scientific community how cold the material must be in order to be considered cryogenic. Now, according to the US National Institute of Standards and Technology (NIST), cryogenics refers to materials studied at temperatures below  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $93.2\text{ K}$ ), which is the temperature above which popular refrigerants such as freon and hydrogen sulfide are in a gaseous state. A state below which constant gases such as oxygen, nitrogen, hydrogen, and helium are in a liquid state. There is also a special field of research called "high-temperature cryogenics", which considers temperatures above the boiling point of liquid nitrogen at normal pressure, that is, from  $-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $77.4\text{ K}$ ) to  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $223.2\text{ K}$ ) [2].

The cryogenic process is used as the most economical means for extracting hydrocarbons. In particular, the cryogenic process aims to extract ethane and heavier hydrocarbons such as propane, butane, and gasoline components. Various variants of this process allow to remove more than 85% of ethane and almost all the heavier

hydrocarbons contained in the extracted natural gas. In contrast, other processes may be more appropriate if the goal is to extract only propane and heavier components. Thus, the main advantage of a reclaimed product cryogenic unit is its ability to recover ethane or a high level of propane recovery. [1].

Cryogenic liquids are usually stored in specialized containers called Dewar flasks, named after the famous scientist James Dewar. These are double-walled containers with an insulating vacuum between the walls. Dewar vessels were designed to hold even very cold liquids, such as liquid helium. These flasks allow the gas to escape from the container to avoid pressure build-up due to boiling, which would otherwise cause an explosion.

To measure the temperature of cryogens, special sensors are needed. Special silicon diodes are used to measure temperatures below  $-243\text{ }^{\circ}\text{C}$  [2].

Phenomena that occur at cryogenic temperatures include:

- liquefaction and solidification of surrounding gases;
- loss of ductility and embrittlement of some structural materials, such as carbon steel;
- increasing the thermal conductivity to the maximum value, followed by a decrease with a further decrease in the temperature of relatively pure metals, ionic compounds and crystal dielectrics (diamond, sapphire, solidified gases, etc.);
- reducing the thermal conductivity of metal alloys and plastics;
- reduced electrical resistance relative to pure metals;
- reducing the heat capacity of solids;
- reduce thermal noise and matter clutter;
- the emergence of quantum effects, such as superconductivity and superfluidity.

Low-temperature environments are supported by cryogens (liquefied gases) or cryogenic refrigerators. The temperature provided by the cryogen ranges from its triple point to just below its critical point. Commonly used cryogens are liquid helium-4 (up to 1 K), liquid hydrogen, and liquid nitrogen. Less often, due to their cost, liquid

helium-3 (up to 0.3 K) and neon are used [3]. The pressure maintained over a particular cryogenic substance controls its temperature.

Various methods are available for long-term cooling. At temperatures up to 1.5 K, refrigeration cycles involve the compression and expansion of appropriately selected gases. At lower temperatures, liquids and solids serve as refrigerants. Adiabatic demagnetization of paramagnetic ions in solid salts is used in magnetic refrigerators to provide temperatures from 4 K to 0.003 K. The demagnetization of copper by nuclear spin can reach  $5 \times 10^{-8}$  K. Refrigerators with helium-3 / helium-4 dilution are often used for cooling at temperatures from 0.3 to 0.002 K, and adiabatic compression of helium-3 (Pomeranchuk cooling) can create temperatures up to 0.001 K.

Both the latent heat of vaporization and the apparent heat of the gas (the heat content of the gas) must be removed to liquefy the gas. Of the total amount of heat that must be removed to liquefy the gas, the latent heat is only 1.3% for helium and 46% for nitrogen [3]. Therefore, an effective liquefier must provide cooling over the entire temperature range between the environment and the liquefaction point, and not just at the liquefaction temperature. The Collins-Claude refrigeration cycle forms the basis of most modern cryogenic liquefiers. The gas is isothermally compressed and cooled in a countercurrent heat exchanger by a cooler, low-pressure gas return flow. During this cooling, a portion of the high-pressure flow (equal to the liquefaction rate) is separated and cooled by the removal of work (energy) in expansion engines or turbines. This arrangement provides cooling to remove the obvious heat. At the end of the countercurrent cooling, the remaining high-pressure flow expands either in the Joule-Thomson valve or in the wet expander to produce a liquid product and a return flow of saturated steam.

Cryogenics can be applied in several disciplines, including medicine, space, and technology. Cryogenics is also used in many other areas. They are used to produce cryogenic fuels such as liquid hydrogen and liquid oxygen for rockets and spacecraft. Cryogenic freezing is used when transporting and storing large quantities of food for long periods of time [2]. Cryogenic technology using liquid nitrogen and carbon

dioxide creates a cooling effect and white fog, which in turn can be used as special effects.

## **1.2 Cryopump mechanisms**

According to the international classification, a cryopump is defined as a vacuum pump that captures gas by surfaces cooled to a temperature below 120 K. To achieve a vacuum in a closed volume means, simply put, to remove all the molecules in the gas phase within that volume.

The cryopump effect is achieved due to the close interaction between the pumped gas particles and the cold surface provided by it in the cryopump. The forces involved are relatively weak (mainly of the Van der Waals type of dispersion) and do not include chemical bonds, as is the case with chemisorption with chemically active alloys in getter pumps. Therefore, cryopumps do not require such high temperatures for regeneration. Cryopumps can pump all gases, including noble gas, if the temperature is low enough.

The number of molecules that can be accumulated depends on a number of physical factors, such as the temperature of the gas and the surface, the physicochemical properties of the gas and the surface (the distribution of surface energy), the microscopic roughness of the surface, etc. The various categories are discussed in the following sections.

### **1.2.1 Cryocondensation**

In the case of cryocondensation, the surfaces must be cooled to such a temperature that the corresponding saturation pressure is equal to or lower than the desired vacuum pressure in the chamber. The achievable pressure is determined by the saturation pressure at the temperature selected for cold surfaces. This principle is the

most elementary of all forms of capture pumping. For many gases, the pressure range of cryopumps is lower than the three-point pressure of the individual gases being pumped. Thus, the corresponding saturation curve becomes identical to the sublimation curve. It means that during pumping, the gas particles undergo a direct phase transition from the gas phase to the solid phase without any liquid phase. In this report, as usual in a cryopump, the term "condensation" is used for both types of transition from the gas phase and combines re-sublimation (gaseous  $\rightarrow$  solid) and condensation (gaseous  $\rightarrow$  liquid). It should be noted that standard data libraries do not include a sublimation mode, but often have a triple point temperature as a lower limit [2], since typical problems occur in the low temperature region. For example, the "correct" values of the vapor pressure are relevant only for surface coatings exceeding one monolayer [4]. This way, for use in the low-temperature mode required for the design of cryopumps, it is necessary to use carefully selected sources (3 He, 4 He, hydrogen isotopes). Figure 1.1 shows the sublimation equilibrium curves of some of the corresponding gases. In principle, any gas can be pumped, provided that the surface temperature is sufficiently low. From this figure, it can be seen that neon, the isotopes of hydrogen and helium require the lowest temperatures.

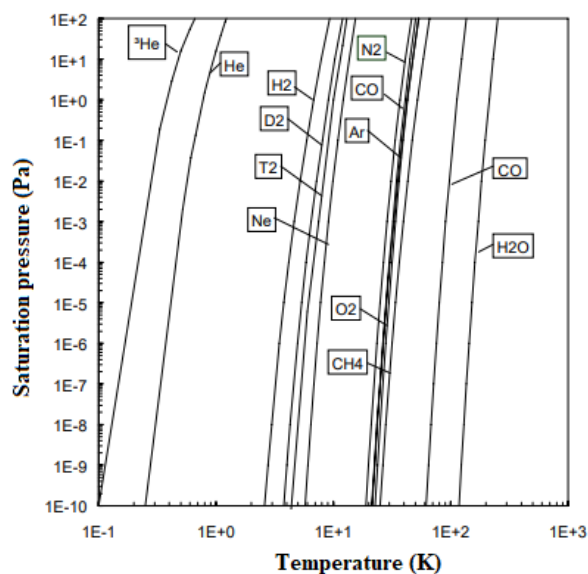


Figure 1.1-Saturation curves of ordinary gases [5]

A temperature of about 100 K would be sufficient to condense water and all hydrocarbons, such as oil vapor. To condense the air components, a level of 20 K is required. The 4 K level is sufficient for the condensation of hydrogen and neon isotopes. With a further decrease in temperature, the ultra-high vacuum range (from  $10^{-5}$  to  $10^{-8}$  Pa) becomes fully accessible.

As a basis for designing a cryopump, it is necessary to take into account that the saturation curve is related to the thermodynamic equilibrium at the interface (Figure 1.1). This means a net particle flow of zero, or zero pumping rate. For practical use, it is recommended to provide for gas supersaturation by two orders of magnitude. Figure 1.2 illustrates the implications of this procedure. In order to set a pressure of  $10^{-4}$  Pa when pumping  $H_2$  (corresponding to the equilibrium temperature of 4.2 K), it is necessary to provide a cold surface temperature of 3.6 K (the equilibrium temperature of  $10^{-6}$  Pa).

During crycondensation, condensate layers are formed by the growth of crystals from the gas phase.

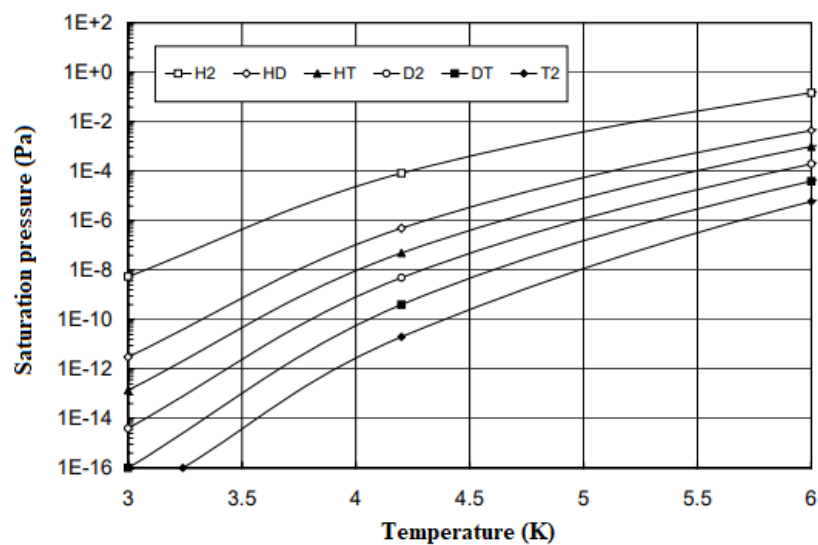


Figure 1.2-Sublimation pressure of six isotopic isomers of hydrogen [5]

This growth process takes place in three stages: first, thermal accommodation of the incident particle and adsorption on the surface, then diffusion to the growth site on the crystal lattice, and, third, the inclusion of atoms. It has been shown that the

second step determines the overall rate of condensation. The efficiency of the condensation process is expressed using the condensation coefficient  $a_c$ , defined as the number of condensed particles associated with the number of particles falling on the cryosurface [6]. Assuming high supersaturation, the unit condensation coefficient is achievable without any problems. In most cases, the growth of cryocondensation begins with the formation of one or more monolayers, and then changes, forming islands on top of them. Thus, the cryopreservation obtained during pumping can be very heterogeneous. The growth of condensed layers is not limited in principle.

But for areas with an increased layer thickness, the surface temperature of the condensate increases, which leads to a higher surface mobility of the pumped particles. This leads to a higher risk of spontaneous movements, and should be avoided in any case.

### **1.2.2 Cryosorption**

Gas particles falling on a surface with a sufficiently lower temperature lose their incident kinetic energy that they remain attached to the cold surface by weak intermolecular forces, resulting in a significantly higher concentration of molecules on the surface than in the gas phase. This phenomenon is called physical adsorption or physisorption. Cryosorption refers to the physical process of adsorption under vacuum and low temperature conditions.

The equal pressure of the adsorbed gas particles is significantly lower than the corresponding saturation pressure for cryocondensation. This is due to the fact that the dispersion forces between the gas molecule and the surface are greater than between the gas molecules themselves in the condensed state. Consequently, the gas can be retained by adsorption even in the saturated state, that is, at significantly higher temperatures than required for condensation. This fact is important in the cryopumping of helium, hydrogen, and neon, which are difficult to condense.



However, the process of cryosorption is quite complex and is largely determined by the actual nature of the surface (chemical, mechanical, physical), and not just its temperature, as in the case of cryocondensation. As sorbing materials, porous materials with a high sorption capacity, such as molecular sieves or activated carbons, are most often used. However, layers of condensed gas freeze (Ar, CO<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>) can also be applied. The cryosorption characteristic is given by the corresponding sorption isotherm. It is possible to bind helium or hydrogen in the temperature range of 5 K and achieve equilibrium pressures in the range of 10<sup>-7</sup> Pa without any problems. Figure 1.3 shows typical sorption isotherm curves for helium, hydrogen, and deuterium, which cannot be pumped out by condensation at the standard available 4.2 K. Unlike condensation, where a simple p – T saturation plot is sufficient to evaluate performance (Figure 1 and 2), cryosorption requires knowledge of the three-dimensional relationship between p, T and the amount absorbed.

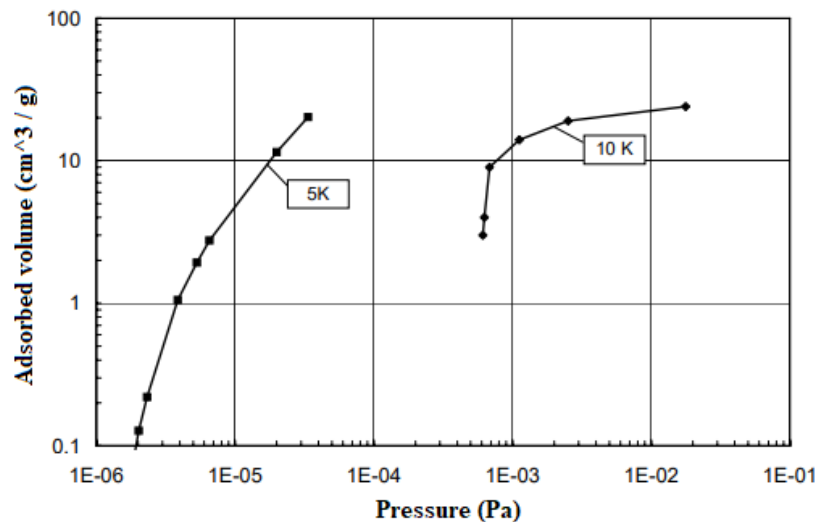


Figure 1.3-Helium sorption equilibria on microporous activated carbon

The coefficient of adhesion (an analogy of sorption with the coefficient of condensation), that is, the number of molecules that are sorbed on a surface in a given period of time, divided by the number of molecules falling on this surface, can be significantly lower than one, depending on the material – gas pair. Due to the physical principle, cryosorption pumping is limited to some monolayers of gas coating on the

surface. Then the influence of the surface becomes negligible, and the resulting pressure begins to increase rapidly.

### **1.2.3 Cryoprotection**

Simultaneous pumping of two or more gases by trapping gas particles that do not condense at prevailing temperatures and pressure conditions is cryoprotection. Condensation gas is used for trapping, so that a mixed condensate is formed. Usually, small molecules of the pumped gas fall into the open lattice of the cryodeposit of a more abundant type and are quickly buried by subsequent layers. However, the main disadvantage of this method is the additional input of gas into the system, which must be pumped out. This helps during pumping, but it has to be dealt with during regeneration and thus requires large forevacuum systems.

### **1.3 Cryocapacitors**

The dynamic and static characteristics of condensed gas sorption depend on several factors, such as the physical properties of the sorbent (interaction potentials), the structure of the frost layer (grain size, number of defects), the temperature during the deposition of the layer, and the temperature at which adsorption occurs. These numerous factors make it difficult to achieve reliable pump performance compared to other sorbing materials. However, vacuum cryocapacitors of gases formed under optimal conditions are not significantly inferior to zeolites or activated carbons. Typical adsorbate / condensate combinations are He / Ar, He / SF<sub>6</sub>, or H<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> [6].

One of the experimental problems that can be solved using the cryovacuum condensation method is to establish the relationship between the structure of the condensed molecules and the conditions of their cryoprecipitation, on the one hand, and the properties of glasses formed at low temperatures, such as the degree of kinetic

stability. In particular, it is possible to check the role of the molecular structure and the deposition rate of the studied substances in the formation of disordered states and subsequent thermally stimulated transformations in the samples. In this regard, the simplest organic molecules, such as methane, methanol, ethanol, freon 134a and freon 134, as well as carbon tetrachloride, can serve as excellent objects for research with a given orientation [7-9]. 1,1,1,2-tetrafluoroethane ( $F_3C - CFH_2$ ), which is a fluorocarbon-type freon (HFC), known as freon 134a, is particularly interesting given its practical application. 1,1,1,2-Tetrafluoroethane is currently widely used in domestic and industrial refrigeration systems, as well as in air conditioning systems, liquid cooling systems, and heat pumps. Although the physical properties of tetrafluoroethane in the gas phase have been studied in sufficient detail, its thermophysical and optical characteristics in the condensed state at low temperatures are rarely studied [10]. In particular, information about the effect of the structure of these molecules on the formation of cryofilms and the properties of the resulting states can be obtained by comparing the thermodynamic parameters of glass transition and the stability of cryovacuum deposits of freon 134 and freon 134a [7].

There are two different methods of using cryocapacitors for the cryopump (Section 1.2), namely the pre-freezing method and the parallel method. Both methods have been successfully applied to transfer helium to argon in several large thermonuclear machines. Therefore, the physics underlying the cryosorption of helium on solid argon has been comprehensively investigated [11], since this is the only application that has acquired practical significance. However, many other cryocapacitors for pumping hydrogen, neon, and / or helium have been investigated, especially by Yuferov et al. [12-16].

According to the pre-freezing method, the condensate layer is pre-deposited on a clean cryosurface before the actual pumping operation. In this case, the pumped gas interacts with the static sorbent, which is saturated layer by layer. The condensate layer must be created in a certain way to have a sufficiently porous structure and usually have a thickness of about a few microns. As for the pumping mechanism, it is based

on standard cryosorption, but the achievable equilibrium pressures are lower than for other sorbing materials.

However, the pumping efficiency achievable for pure gases is often very much reduced when pumping mixtures due to the blockage of the frost pores by other types of gas. The condensation temperature of the adsorbent gas is very important for obtaining a porous structure into which the pumped gas can penetrate [17, 18]. Each combination of adsorbent and adsorbate has its own optimal condensation temperature, which is from 4 to 10 K for hydrogen or helium as adsorbates. At lower temperatures, the adsorption process is limited to areas near the surface of the condensate layer. Only at a sufficiently high temperature can the adsorbate molecules be transferred to places with more favorable energy levels inside the condensate layer. Thus, the active surface is about  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ . The efficiency of the pumping process is determined by the ratio of the number of molecules of the sorbent gas to the number of molecules of the pumped gas, which is necessary to obtain noticeable pumping speeds. This ratio is quite high, for example, on the order of 20 Ar atoms for pumping one He atom at 4.5 K. However, Ar is very suitable as a cryosorbent, as it has a very high thermal conductivity and effectively removes the heat generated by the adsorption of helium.

Alternatively, the adsorbent can be continuously injected together with the pumped process gas; this is a classic mechanism for performing cryoprotection pumping. Ar trapping was comprehensively investigated by Hengevoss and Boissin [19-22]. The latter developed the Ar spray technology using a special gas injection manifold. This is convenient to perform when the cryopreservation pump is easily accessible to the vacuum system. The advantage of simultaneous injection is the presence of fresh frost throughout the entire pumping process, while in the case of pre-icing, harmful effects were observed, leading to a significant decrease in the pumping speed, for example, due to the icing of other gases present on the surface of the frost and thus blocking the paths to the volume. For the cryoprotection of  $\text{H}_2$  on Ar at 4 K, the ratio of the number of adsorbed particles to the sorbent particles becomes equal to 1 and even higher.

However, the biggest disadvantage of using cryocapacitors is the significant increase in the amount of gas that has to be dealt with during regeneration with the correspondingly larger front pumps.

#### **1.4 Regeneration and safety aspects**

Cryopumps retain the pumped gases until their capacity is exceeded, and the arrays are maintained at the appropriate temperature. This condition can occur when cryopositive condensing in the partition blocks the louver opening, or when the surface temperature of panels covered with frozen gas becomes too high due to the temperature gradient through it. However, the cryopump must be regenerated no later than when the power limit is reached. The capacity is very large for cryocondensation pumps (limited only by the temperature gradient in the thick condensate layers) and smaller for cryosorption pumps (limited to the full coverage of active sorption sites that may be partially clogged). Therefore, the correct choice of the sorbent is a vital point in the design of the cryopump.

Regeneration is regularly carried out by heating the cryosurfaces so that trapped gas deposits are released. As a result, the pressure in the pump increases greatly, so that the gas can be pumped out by mechanical pumps. Before heating, the shut-off valve (the most suitable are the valves that provide a full opening) between the pump and the system is closed. Since the pumping rate begins to decrease before reaching the maximum saturation capacity, it is necessary to provide a certain margin of safety in relation to the maximum operating time. After pumping out the released gas, the pump is cooled again, and thus the cryopump is ready for use during the next pumping period. The vacuum system shut-off valve must remain closed during cooling, as the contaminants in the system may be pumped by the second stage sorbing material, which may lead to blockage of this material.

Therefore, the regeneration cycle combines five main stages:

- Closing the valve in the system.

- Panel heating.
- Pumping out the released gas.
- Panel cooling.
- Opening the shut-off valve.

If the required regeneration time cannot be met by the process (for example, in high-performance thermonuclear plasma processes), a quasi-continuous pumping system can be achieved by a combination of several cryopumps operating in a staggered manner for a certain time interval.

Various methods were used to achieve cryosurface heating [23]. Often, regeneration involves partial stages at intermediate temperatures sufficient to release low-molecular-weight gases, and full stages that take longer to release all remaining gases. The regeneration process can also be separated geometrically, for example, in the case of three-stage pumps by limiting the heating to the pump parts. Thus, very efficient fractionation of various gases can be achieved by intelligent control of the regeneration process. The simplest method of regeneration is a natural warm-up. The cooling is turned off, and the panels are warmed up by thermal radiation from the environment. After reaching the equilibrium temperature of the phase transition or desorption, the trapped gas is released and the pressure increases. Then the heat transfer begins through convection and gas conduction, which leads to faster warming up. In most commercial cryopumps, this principle is supported by the injection of an inert purge gas to accelerate natural heating by initiating the thermal conductivity of the gas. This combined regeneration method can be performed in a fully automated mode, controlled by an electromagnetic purge valve and cryogenic temperature sensors attached to the cryosurfaces. However, this leads to increased requirements for the roughing pump to cope with the increased amount of gas. Therefore, electrical regeneration systems based on resistance heaters are offered. The normal regeneration time is several tens of minutes.

In some cases, the moment when regeneration begins is determined not by the power and speed aspects, but by safety considerations. For example, when pumping high-capacity hydrogen, it is necessary to avoid the formation of explosive gas

mixtures in the event of a sudden influx of air due to leakage, when the full load of the pumped gas has just been released [6]. In this case, the minimum pressure limit for flammability may be exceeded. The hydrogen reserves are directly proportional to the period between successive regenerations of cryopumps, which indicates the need to have a larger number of pumps and regenerate them at shorter intervals and faster (on the order of a few minutes). Faster heating methods have been developed for these applications, including infrared, glow discharge, microwave, and synchrotron radiation (photodesorption). Certain precautions must also be taken, as cryopump gases may be released by species according to their desorption / sublimation curves, rather than being mixed.

## CONCLUSION

This work is devoted to the study of the optical properties of  $\text{CCl}_4$  recondensates obtained using the cryomatrix isolation method. By changing the temperature of the substrate during deposition for temperature scanning measurements, as well as IR spectroscopy, it helps to comprehensively study the structural and phase transformations of various substances.

The aim of the study was to study the features of cryocondensation of tetrachloromethane and to determine the glass transition temperature of cryofilms formed at low temperatures.

IR spectroscopy measurements were carried out at temperatures from  $T = 16 \text{ K}$  and up to the sublimation temperature of the samples. Thus, the spectra were obtained at  $T = 16 \text{ K}$  and after annealing of the film  $T = 94 \text{ K}$ .

According to the results obtained, two stages can be distinguished: according to the pressure readings in the temperature range, the residual nitrogen is released from the film mixture. In the temperature range of  $78 - 80 \text{ K}$ , the remaining argon is released from the cryocondensate film during the structural rearrangements of  $\text{CCl}_4$  molecules. This fact is explained by a rather large percentage of the concentration of the mixture of samples; thus, it turns out that  $\text{CCl}_4$  itself serves as a matrix for argon molecules for a long time. Heating of the film above  $100 \text{ K}$  is accompanied by a change in the absorption band at a frequency of  $804 \text{ cm}^{-1}$  up to the sublimation temperature of the entire sample  $T = 130 \text{ K}$ .



## BIBLIOGRAPHY

1. A. Nassr, Cryogenic process (expansion & turboexpander), Natural gas processing course., 2009.
2. Hussain Kanchwala, What Is Cryogenics? What Are the Applications of Cryogenics? Science ABC, 4 Jan 2021.
3. Cryotechnology. (n.d.) The Columbia Electronic Encyclopedia®. (2013)
4. Benvenuti, R.S. Calder and G. Passardi, J. Vac. Sci. Technol. A 13 (1976) 1172.
5. P.C. Souers, Hydrogen Properties for Fusion Energy, University of California Press, Berkeley, 1986.
6. C. Day, Basics and applications of cryopumps, Forschungszentrum Karlsruhe, Institute of Technical Physics, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany.
7. Stylianos Varoutis, Christian Day, Numerical modeling of an ITER type Cryopump, Fusion Engineering and Design, Volume 87, Issues 7–8, 2012, Pages 1395-1398, ISSN 0920-3796.
8. S. Halas, low-blank crucible for argon extraction from minerals at temperatures up to 1550°C, Mass Spectrometry Laboratory, Institute of Physics, Maria Curie-Skłodowska University, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin, Poland, Received 19 January 2007, Accepted 7 March 2007.
9. Muthui Z. W, Nderitu F. G, Hussein S. A, Kamweru P. K. Golicha & Ngumbu R, Department of Physical Sciences, Chuka University College, Department of Physics, Egerton University, Kenya, Asian Journal of Natural & Applied Sciences Vol. 3(1) March 2014.
10. A. Aldiyarov, A. Nurmukan, D. Sokolov, E. Korshikov, Investigation of vapor cryodeposited glasses and glass transition of tetrachloromethane films, Applied Surface Science, Volume 507, 2020, 144857, ISSN 0169-4332.
11. A. U. Aldiyarov, D. Y. Sokolov, A. Y. Nurmukan, and M. A. Ramos, Refractive Index at Low Temperature of Tetrachloromethane and Tetrafluoroethane Cryovacuum Condensates, ACS Omega 2020 5 (20), 11671-11676.

12. G.V. Kachalin, A.P. Kryukov and S.B. Nesterov, *Low Temp. Phys.* 24 (1998) 97.
13. V.B. Yuferov, *Low. Temp. Phys.* 19 (1993) 413.
14. V.B. Yuferov and P.M. Kobzev, *Sov. Phys. Tech. Phys.* 14 (1969) 427.
15. V.B. Yuferov and F.I. Busol, *Sov. Phys. Tech. Phys.* 11 (1967) 1518.
16. V.B. Yuferov and P.M. Kobzev, *Sov. Phys. Tech. Phys.* 14 (1969) 1261.
17. V.B. Yuferov and P.M. Kobzev, *Sov. Phys. Tech. Phys.* 15 (1971) 2041.
18. J.H. Kamperschroer, M.B. Cropper, H.F. Dylla, V. Garzotto, L.E. Dudek, L.R. Grisham, G.D. Martin, T.E. O'Connor, T.N. Stevenson, A. von Halle, M.D. Williams and J. Kim, *J. Vac. Sci. Technol.*, A8 (1990) 3079.
19. E. Wallen, *J. Vac. Sci. Technol.*, A14 (1996) 2916.
20. J.C. Boissin, J.J. Thibault and H. Richardt, *Le Vide* 157 (1972) 103.
21. J. Hengevoss and E.A. Trendelenburg, *Vacuum* 17 (1967) 495.
22. J.J. Thibault, J.M. Disdier, G. Arnaud, J.C. Boissin and C.B. Hood, *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 1140.
23. H.-J. Munding, H.U. Häfner, M. Mattern-Klosson, H.H. Klein and U. Timm, *Vacuum* 43 (1992) 545.