

УДК 537.525.539.194

UDC 537.525.539.194

РОЛЬ ЭКСИМЕРНОЙ МОЛЕКУЛЫ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА С БЛАГОРОДНЫМИ ГАЗАМИ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА**A ROLE OF EXCIMER' MOLECULE IN THE SYNTHESIS PROCESS OF FLUORINE COMPOUNDS WITH NOBLE GASES IN THE CONDITIONS OF THE IMPULSE GLOW DISCHARGE**

Куликова Елена Юрьевна – к.х.н., доц.

Kulikova Elena Yur'evna, Dr. Chem., assistant professor.

*Ивановский Государственный Университет, Иваново, Россия**Ivanovo State University, Ivanovo, Russia*

Хан Валерий Алексеевич – д.т.н.

Khan Valery Alekseevich, Dr.Sc.(Tech.)

*Томский политехнический университет (ТПУ), Томск, Россия**Tomsk Polytechnic University (TPU), Tomsk, Russia*

В статье показана роль эксимерной молекулы в условиях импульсного тлеющего разряда, накопление которой необходимо для успешного проведения синтеза соединений фтора с аргоном.

The Role of Excimer' Molecule in the Conditions of the Impulse Glow Discharge is shown in the article. The accumulation of abovementioned molecule is needed for the successful synthesis of the fluorine argon compounds.

Ключевые слова: ФТОР, АРГОН, ТЛЕЮЩИЙ РАЗРЯД, ЭКСИМЕРНАЯ МОЛЕКУЛА, СИНТЕЗ

Keywords: FLOURINE, ARGON, GLOW DISCHARGE, EXCIMER' MOLECULE

Неравновесная низкотемпературная плазма положительного столба тлеющего разряда может быть использована в качестве среды для синтеза соединений фтора с благородными газами. В неравновесной плазме возможно формирование инверсии заселения эксимеров типа ЭФ*. Анализ условий химического взаимодействия благородных газов с галогенами, связь выхода продуктов химических реакций с параметрами газоразрядной плазмы или с условиями других методов инициирования процесса синтеза показывает, что первой стадией синтеза является образование атомарного фтора. Наличие в тлеющих разрядах эксимеров типа ЭФ* подтверждается успехами в области разработки химических лазеров [1].

Реакции, проходящие в химических лазерах, требуют энергии активации. Процессы с поглощением энергии, приводящие к разрушению стабильных молекул и образованию свободных радикалов, являются инициаторами реакций в лазерах. Известны работы [2], рассматривающие

образование возбужденных эксимплексов в смесях (Ar+F₂), а также кинетику реакций типа:



свидетельствующих о возможном участии Э*, X в процессе синтеза соединений фтора с благородными газами [4]. В работе [3] продемонстрирована возможность образования возбужденных молекул галогенидов благородных газов (эксимплексов) ЭX* тушением возбужденных атомов благородных газов Э*(³P₂) соответствующим галогеноносителем MX



Одним из вариантов формирования химической связи в эксимерных молекулах является притяжение отрицательного иона галогена и положительного иона инертного газа – ионная связь. В эксимерных молекулах инертного газа может осуществляться также ковалентная химическая связь. Она проявляется в молекулах, состоящих из одинаковых атомов, и обусловлена передачей возбуждения от одного атома к другому. Энергия связи в эксимерной молекуле порядка единиц электрон-вольт. Возбужденные атомы инертного газа проявляют химическую активность и могут образовать химические соединения. Эти химические соединения распадаются при релаксации атомов инертного газа в основное состояние.

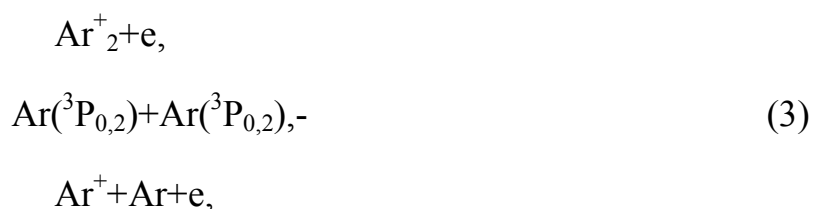
Принято считать, что реакция образования эксимерной молекулы протекает по гарпунному механизму, согласно которому первоначально образуется положительный ион A⁺ и отрицательный ион ЭX⁻. Далее за счет кулоновского взаимодействия ионов происходит сближение частиц, в результате которого протекает химическая реакция, сопровождаемая перестройкой молекул. Этот механизм определяет большие значения

константы скорости процесса. Действительно для процесса $\text{Ar}^* + \text{F}_2 \rightarrow \text{ArF}^* + \text{F}$ константа скорости составляет $10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ [4].

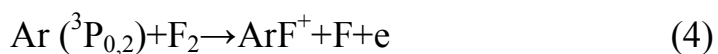
Интерес к эксимерным молекулам проявляется не только в случае создания эксимерных лазеров, и в случае синтеза соединений фтора с благородными газами, но и в задачах получения связанного аргона, что важно и для разработки методов очистки газовой среды от радиоактивных изотопов благородных газов при работе атомных реакторов.

Нами была предпринята попытка проведения синтеза соединений благородных газов с галогенами, в частности соединения аргона с фтором. Некоторые результаты этих исследований ранее опубликованы в работе [5]. Предвестником синтеза соединений фтора с благородными газами является наличие эксимерной молекулы.

При этом существенное влияние на время развития плазмы оказывают процессы типа Хорнбека -Молнара:



с временами жизни метастабильных состояний ($^3\text{P}_{0,2}$) Ar порядка 10^{-4} с. Образование частиц $\text{Ar}(^3\text{P}_{0,2})$, ArF^+ , ArF^* в реакциях типа:



способствует завершению формирования плазмы смеси $\text{Ar} + \text{F}_2$ ($E/N = \text{const}$).

Проведение полномасштабных экспериментальных исследований является дорогостоящим мероприятием. Поэтому исследование механизмов физических процессов в низкотемпературной плазме методами математического моделирования является актуальной задачей.

Нами, путем проведения расчетов с помощью ЭВМ, показано появление эксимерной молекулы при синтезе соединений фтора с благородными газами. При этом на первом этапе была рассмотрена феноменологическая

модель кинетики плазмообразования без учета вторичных процессов. Результаты расчетов показали, что через 10^{-6} с концентрация электронов становится близкой к нулю, то есть за это время успевают пройти все процессы рекомбинации. Аналогично изменяется и концентрация атомов возбужденного аргона. Быстрое уменьшение концентрации Ar^* объясняется тем, что он целиком идет на образование эксимерной молекулы. Накопление эксимерных молекул, по всей видимости, происходит и за счет Ar^+ . Результаты наших расчетов представлены на рисунке 1.

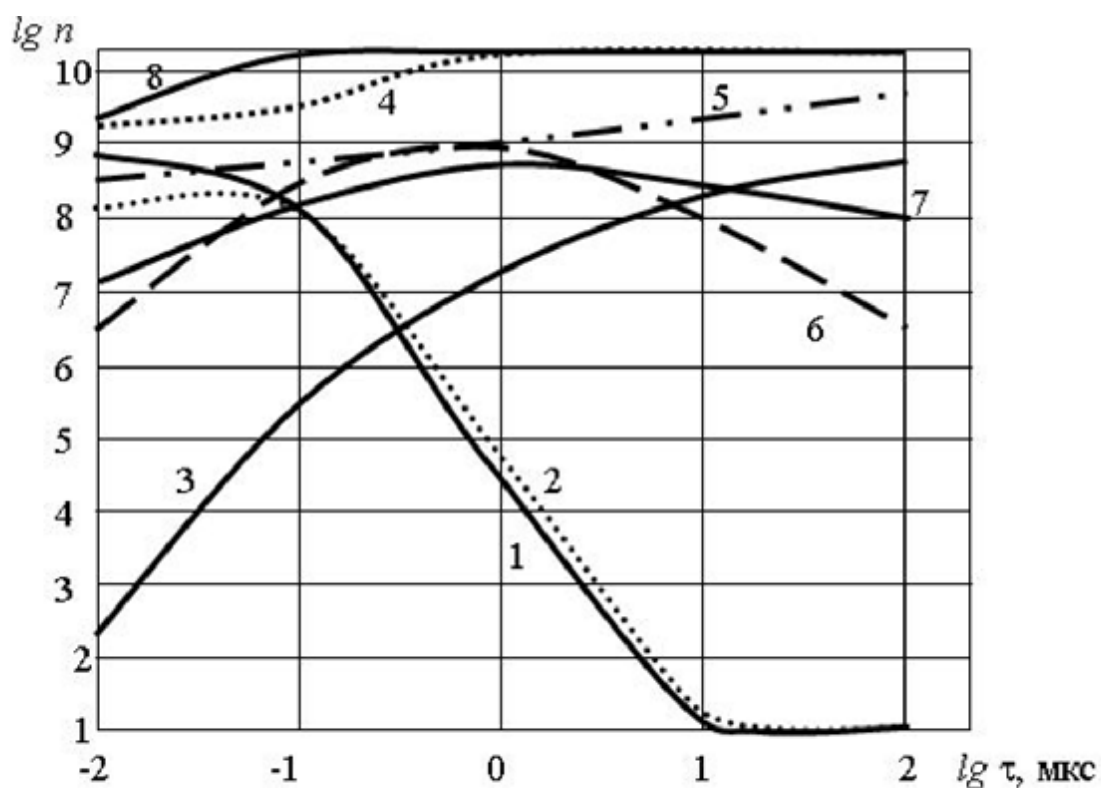


Рис. 1. Концентрации компонентов плазмы в смеси $Ar - F_2$ без учета вторичных процессов (содержание фтора и аргона в плазме поддерживается на уровне $1,5 \cdot 10^{16}$).
Где: 1 - e, 2 - Ar^* , 3 - ArF^* , 4 - F^+ , 5 - F^- , 6 - Ar^+ , 7 - Ar^+_2 , 8 - F^- .

Из рисунка 1 следует, что концентрация эксимерной молекулы ArF^* увеличивается, то есть происходит некоторое накопление эксимерных молекул. Концентрация ионов фтора (F^+ и F^-) близки к друг другу. Аналогичный характер изменения концентрации ионов фтора указывает на

качественное выполнение условий квазинейтральности. Следует отметить, что концентрация данных ионов выходит на насыщение при временах 10^{-7} с. В тоже время концентрация атомов фтора продолжает расти, так как атомы фтора образуются в процессе гарпунной реакции (рисунок 2).

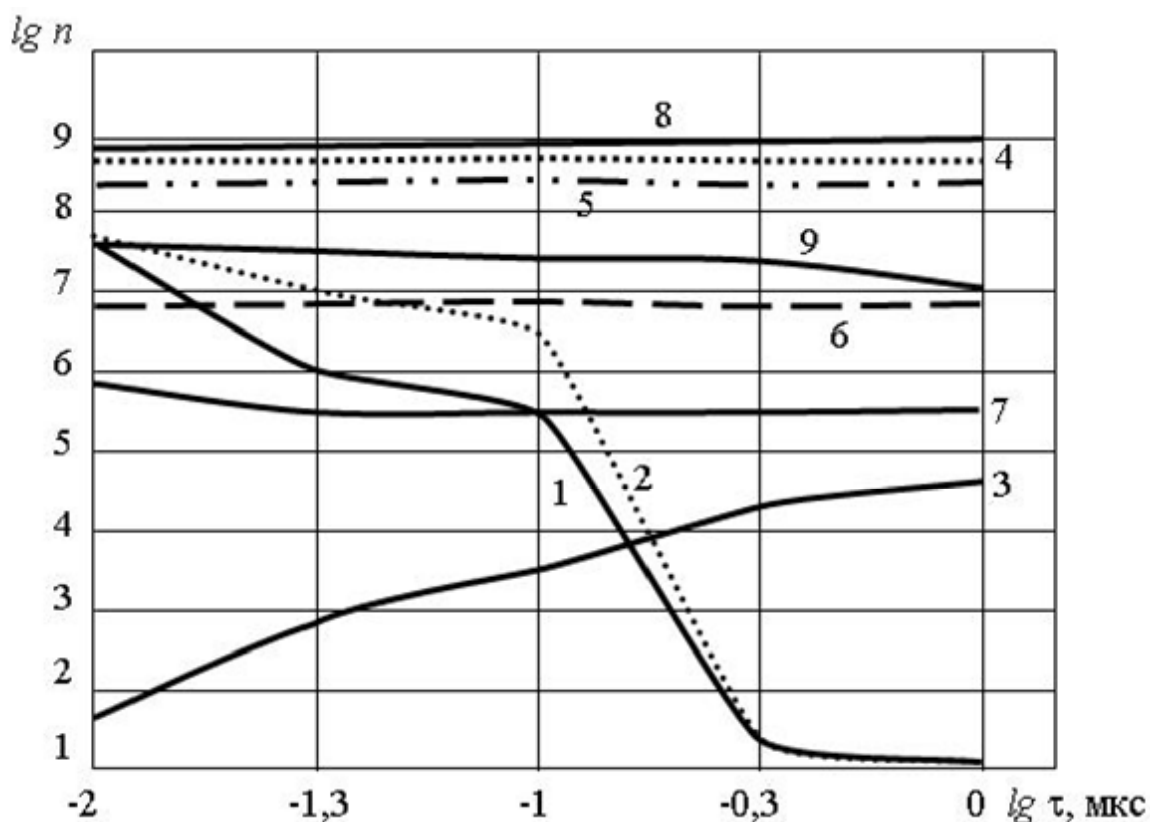


Рис. 2. Концентрации компонентов плазмы $Ar + F_2$ с учетом вторичных процессов. Где: 1 - e , 2 - Ar^* , 3 - ArF^* , 4 - F^+ , 5 - F , 6 - Ar , 7 - Ar_2 , 8 - F_2^+ , 9 - F_2 .

Сопоставление данных, приведенных на рисунках 1 и 2, показывает, что характер изменения концентрации эксимерной молекулы не зависит от учета вторичных процессов. При анализе процессов, происходящих в плазме смеси аргона со фтором, учитывающих вторичные процессы, следует отметить уменьшение времен релаксации различных компонентов. Концентрация Ar^* и электронов, имея меньшую концентрацию, начинают быстро уменьшаться при временах 10^{-7} с. Уменьшение концентраций Ar^* и электронов происходит в моделях как без учета, так и с учетом вторичных процессов. С учетом вторичных процессов уменьшение концентрации происходит быстрее. Так концентрация электронов достигает нулевого

значения при временах 10^{-6} с. Зависимости от времени изменения концентрации вторичных электронов и ионов фтора имеют сходный характер.

Анализ полученных результатов (рис. 1 и 2) показывает, что при синтезе соединений фтора с благородными газами происходит накопление эксимерных молекул, которые являются необходимым условием проведения синтеза соединений фтора с благородными газами, а именно: соединений фтора с аргоном.

Литература

1. Газовые лазеры. Под ред. И.Мак-Даниеля. М.: Мир, 1986. - 548 с.
2. Н.Г. Войтик, А.Г. Молчанов. Предельная эффективность эксимерных лазеров на смесях Ar-F, возбуждаемых электронным пучком // Письма в ЖТФ. – 1979. - Т.5. - В.18. - С.1092-1097.
3. В.В. Веселовский, А.К. Настюха. Образование эксимплексов XeF* в плазме импульсного тлеющего разряда с полым катодом в бинарной смеси инертного газа и галогеноносителя // Письма в ЖТФ. – 1980. - Т.6. - В.12. - С.737-740.
4. Б.М. Смирнов. Возбужденные атомы. М.: Энергоиздат, 1982. - 231 с.
5. Е.Ю. Куликова, В.В. Зайцев, В.В. Куликов. К вопросу о синтезе соединений фтора с благородными газами // Химия и химическая технология. - 2007. - Т.5. - В.8. - С.114-116.