

НАБЛЮДЕНИЕ ОБРАТНОГО ИЗОТОПИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

*М.А.Керимкулов, В.Н.Очкин, С.Ю.Савинов, М.В.Спиридонов,
С.Н.Цхай*

*Физический институт им. П.Н.Лебедева АН СССР
117924, Москва*

Поступила в редакцию 10 июля 1991 г.

Впервые обнаружено заметное влияние обратного изотопического эффекта на конверсию углекислого газа в СО в СВЧ разряде. При энерговкладе $J = 7$ Дж/см³ степень конверсии $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ в 2,5 раза превышает соответствующую величину для изотопа $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$.

Для неравновесных молекулярных систем при формировании колебательных функций распределения частиц существенную роль играет нерезонансный VV' -обмен колебательными квантами между разными молекулами. Даже при незначительной разнице в массах молекул, например, для изотопов VV' -обмен может приводить к существенному различию в колебательном возбуждении разных молекулярных компонент, что в свою очередь оказывает заметное воздействие на всю колебательную кинетику неравновесных систем. Использование особенностей VV' -обмена энергий в газе двухатомных молекул для разделения изотопов было впервые предложено в работе ¹. Основная идея здесь состоит в следующем. В смеси изотопов для каждой компоненты получается распределение типа триноровского, причем более низкочастотные осцилляторы (молекулы тяжелого изотопа) возбуждаются эффективнее. Сказанное иллюстрируется рис.1, где схематически представлены колебательные функции распределения молекул двух изотопов (1 - тяжелый изотоп; 2 - легкий изотоп). Различие в степени колебательного возбуждения может приводить к "прямому" изотопическому эффекту для процессов, стимулируемых колебательным возбуждением. Нетрудно понять, что если энергия активации процесса E_a приходится на область плато распределений, то скорость такого процесса будет выше для тяжелого изотопа. После появления в 1973 году работы ¹ последовала целая серия как теоретических, так и экспериментальных исследований, посвященных изучению и использованию изотопического эффекта для разделения стабильных изотопов при колебательном обмене. Их подробный разбор и критический анализ дан в обзоре ².

В 1980 году в работе ³ было впервые указано на возможность выделения в результате колебательного обмена более легкого изотопа, что получило название обратного изотопического эффекта. В ³ рассматривается смесь изотопов, когда компонента с большей массой является малой примесью. В этом случае колебательная функция распределения для тяжелого изотопа формируется процессами VV' -обмена, скорость которых, как правило из-за большего дефекта резонанса, заметно ниже скорости VV -обмена, вносящего основной вклад в формирование колебательной функции распределения для легкого изотопа. Поэтому срыв функции распределения VT -релаксацией для тяжелого изотопа происходит раньше. Это обстоятельство изображено на рис.1. Через E_1 и E_2

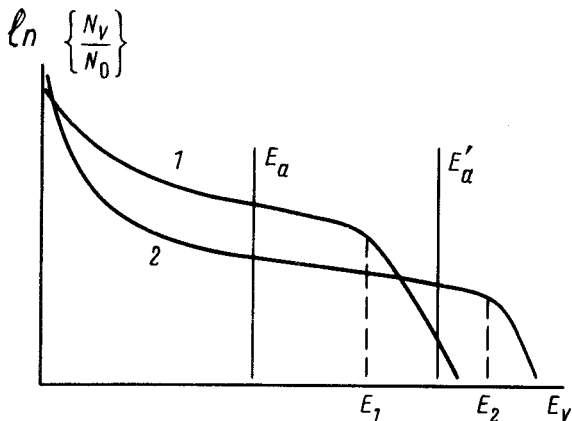
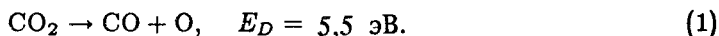


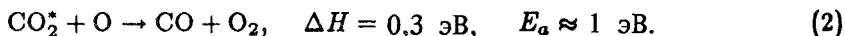
Рис. 1. Колебательные функции распределения молекул двух изотопов (1), (2)

обозначены значения энергий, при которых происходит срыв функции распределения для тяжелого и легкого изотопов соответственно. Если молекулы участвуют в процессах, активационный барьер которых E'_a удовлетворяет условию $E_1 < E'_a < E_2$, то будет наблюдаться "обратный" изотопический эффект. Скорости реакций с участием легкого изотопа будут выше, чем соответствующие значения для тяжелого изотопа. Причем разница в скоростях для случая "обратного" изотопического эффекта может быть существенно выше, чем для прямого. Насколько нам известно до сих пор проявления "обратного" изотопического эффекта экспериментально не наблюдались.

Нами было обнаружено заметное влияние обратного изотопического эффекта при конверсии углекислого газа в CO, протекающей в СВЧ разряде при средних давлениях. Предполагается⁴, что в этих условиях электроны плазмы возбуждают в основном нижние колебательные уровни молекул CO₂, тогда как высокие уровни заселяются в процессе VV-обмена. Молекулы, имеющие достаточную энергию, диссоциируют:



Получаемый в реакции (1) атомарный кислород вступает затем во вторичную реакцию с колебательно возбужденными молекулами CO₂^{*}:



В рассматриваемых процессах основную роль играют колебания, относящиеся к антисимметричной моде, как наименее взаимодействующей с поступательными степенями свободы. В антисимметричной моде CO₂ можно сосредоточить значительную часть энергии, вкладываемой в разряд.

Разложение углекислого газа проводилось в плазмохимическом реакторе. Излучение СВЧ генератора с максимальной мощностью $W = 1,8$ кВт и частотой $f = 2,4$ ГГц поступало в прямоугольный волновод сечением 90×45 мм. Активная зона реактора в виде кварцевой трубки с внутренним диаметром 27 мм пересекала волновод перпендикулярно его широкой стенке. Волновод заканчивался калориметрической нагрузкой, позволяющей определить отдаваемую генератором мощность. Расход газа через реактор контролировался ротаметром и изменялся в пределах $0,1 \dots 0,3 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$. Давление газа на входе составляло $p = 70 \dots 120$ торр. Специальный газораспределитель придавал

газовому потоку тангенциальную составляющую скорости, что стабилизировало разряд на оси и термоизолировало стенки трубки. На выходе из реактора газ охлаждался до комнатной температуры и пропусклся через кювету. Степень конверсии CO_2 в CO определялась методом абсорбционной спектроскопии на диодном лазерном спектрометре ⁵ по поглощению в кювете на отдельных вращательных линиях колебательного перехода 0 - 1 молекул $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$. Методика проведения измерений описана в ⁵.

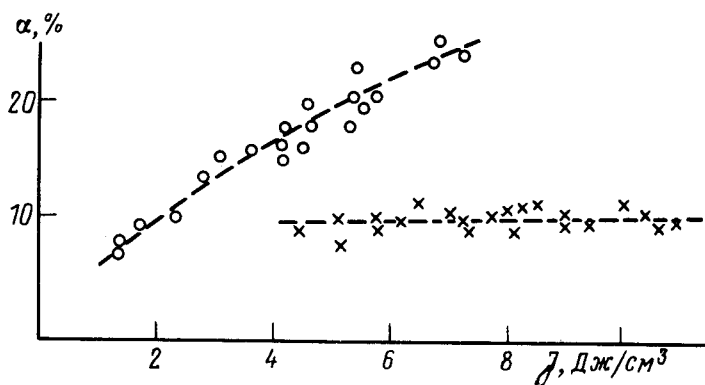


Рис. 2. Зависимость степени конверсии CO_2 от энерговклада в разряд: $\circ - ^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $\times - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$

На рис.2 представлена зависимость степени конверсии углекислого газа для изотопов $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ от энерговклада в разряд. Мощность магнетрона поддерживалась постоянной, варьировался расход газа. Видно, что в исследуемых условиях ($p \sim 100$ торр) с увеличением энерговклада степень конверсии $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ монотонно возрастает, тогда как степень конверсии $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ сохраняет постоянное значение ($\alpha \approx 10\%$). В области больших энерговкладов наблюдается заметное превышение указанной величины для изотопа $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, так при $J = 7$ Дж/см³ - $\alpha = 25\%$.

Такое поведение степени конверсии для разных изотопов обусловлено на наш взгляд обратным изотопическим эффектом. Действительно, используемый углекислый газ представляет собой смесь изотопов, причем изотоп с большей массой $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ является малой примесью ($\frac{[^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2]}{[^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2]} \approx 1,1\%$). Величина колебательного кванта антисимметричной моды для $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ составляет 2349,14 см⁻¹, для $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ - на 65,66 см⁻¹ меньше. С ростом энерговклада, очевидно, увеличивается газовая температура, соответственно возрастает эффективность VT-процессов, и процессы VV'-обмена, которые формируют плато колебательной функции распределения $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, не могут обеспечить возрастания степени конверсии для этого изотопа. В то же время колебательная функция распределения для $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ формируется в результате VV-обмена, что и приводит при больших энерговкладах к заметному превышению степени конверсии для $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ по сравнению со степенью конверсии изотопа $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$.

Результаты работы впервые наглядно демонстрируют проявления обратного изотопического эффекта. Отметим, что плазмохимическая система специальным образом не оптимизировалась, тем не менее удалось достигнуть вполне заметной разницы в скоростях образования изотопов $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$. Это позволяет надеяться, что процесс плазмохимического разложения CO_2 в СВЧ разряде может быть перспективен в дальнейшем как метод разделения стабильных изотопов.

1. Беленов Э.М., Маркин Е.П., Ораевский А.Н., Романенко В.И. Письма в ЖЭТФ, 1973, 18, 196.
2. Рич Дж.У., Бергман Р. Разделение изотопов при колебательно-колебательном обмене. В кн. Неравновесная колебательная кинетика. Под ред. М.Капителли. М.: Мир, 1989, с.313-338.
3. Мачерет С.О., Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. ДАН СССР, 1980, 255, 98.
4. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука 1984, 415 с.
5. Демьяненко А.В., Засавицкий И.И., Очкин В.Н. и др. КЭ, 1987, 14, 851.