

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

*Н.Г.Басов, Э.М.Беленов, Л.К.Гаврилина,
В.А.Исаков, Е.П.Маркин, А.Н.Ораевский,
В.И.Романенко, Н.Б.Ферапонтов*

Предложен метод разделения изотопов, основанный на различии скоростей химических реакций изотопов в термодинамически неравновесных условиях. Получено двадцатикратное обогащение изотопом N^{15} продуктов реакции окисления азота в электрическом разряде.

1. Известно [1], что за исключением случая разделения изотопов водорода коэффициент разделения изотопов

$$\beta = r'/r - 1, \quad (1)$$

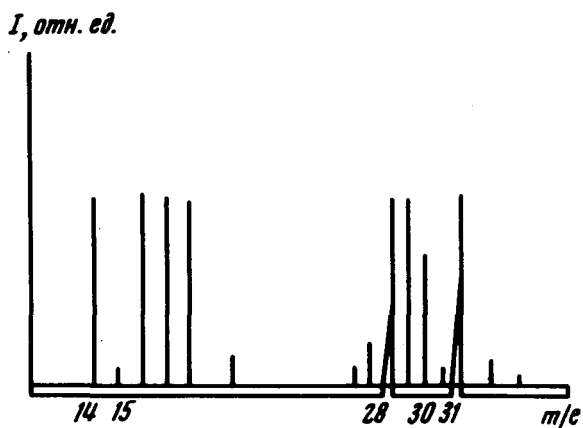
где r' и r – изотопические отношения до и после разделения, для одноступенчатой операции составляет величину $\sim 10^{-2} + 10^{-3}$. В настоящей работе предложен метод разделения изотопов, позволяющий значительно увеличить величину β , и сообщается о первых экспериментах по разделению изотопов азота этим методом.

Идея предлагаемого метода заключается в использовании химических реакций, протекающих в термодинамически неравновесных условиях, при большом отрыве колебательной температуры от поступательной. Из-за особенностей механизма колебательного обмена равновесие между изотопическими модификациями молекул устанавливается при

различных колебательных температурах. Это различие тем больше, чем ниже поступательная температура газа T [2]. Физически этот эффект обусловлен тем, что отношение вероятности передачи колебательного кванта более тяжелой молекуле к вероятности обратного процесса, растет с понижением температуры. Различие колебательных температур в свою очередь обуславливает различие скоростей реакций изотопических модификаций молекул. Можно показать, что константы скоростей реакций γ_i связаны соотношением

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \exp \left[h\nu_1 m_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) - h\nu_2 m_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right) - \frac{E_{m_1}^{(1)} - E_{m_2}^{(2)}}{T} \right], \quad (2)$$

где $h\nu_1$ и $h\nu_2$ — энергия первого колебательного уровня молекул T_1 и T_2 — их температура, m_1 и m_2 — номера уровней, начиная с которых молекулы могут вступить в реакцию, $E_{m_1}^{(1)}$ и $E_{m_2}^{(2)}$ — энергия этих уровней.



Масс-спектр смеси после реакции

Выражение (2), полученное для модели осциллятора Морзе, фактически совпадает с аналогичным результатом гармонической модели молекулы [3]

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \exp \left(\frac{\mathcal{E}}{T} \frac{\nu_2 - \nu_1}{\nu_1} \right), \quad (3)$$

где \mathcal{E} — энергия активации реакции.

Полагая $T \approx 300^\circ\text{K}$, $(\nu_2 - \nu_1) / \nu_1 \sim 1/40$ (изотопы с массовым числом ~ 20), $\mathcal{E} \approx 2$ эв, получим $\gamma_1 / \gamma_2 \sim 10$, причем быстрее реагируют более тяжелые молекулы.

2. Указанный метод был применен для разделения изотопов азота в реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$, протекающей в электрическом разряде. Реакция требует значительной энергии активации (не менее $\mathcal{E} \approx 3,3$ эв [4]), и при низкой поступательной температуре газа продукты реакции должны существенно обогащаться изотопом N^{15} . Эксперимент проводился по следующей схеме. В разрядной трубке, охлаждаемой жидким азотом, находился воздух при давлении ~ 20 тор. Реакция окисления

азота стимулировалась импульсным электрическим разрядом с длительностью импульсов $5 \cdot 10^{-6}$ сек и скважностью ~ 15 сек. Анализ газа проводился на масс-спектрометре СН-8.

На рисунке показан масс-спектр смеси после реакции. Концентрация молекул $N^{14}O$ и $N^{15}O$ пропорциональна интенсивностям линий масс-спектра I_{30} и I_{31} соответственно. Полученное (за вычетом фона) отношение интенсивностей $I_{31}/I_{30} \approx 1/12$, много большее изотопного соотношения $[N^{15}]/[N^{14}] \approx 1/250$ в воздухе, указывает на значительное ($\beta \approx 20$) обогащение продуктов реакции изотопом N^{15} .

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 января 1974 г.

Литература

- [1] З.Петерсон, Р.Уайлер, Химия в атомной промышленности, М., Атомиздат, 1967.
- [2] С.Е.Треанор, I.W.Rich, R.C.Rehm, J.Chem, Phys., 48, 1798, 1968.
- [3] Э.М.Беленов, Е.П.Маркин, А.Н.Ораевский, В.И.Романенко. Письма в ЖЭТФ, 18, 196, 1973.
- [4] Я.Б.Зельдович, Ю.П.Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., изд. Наука, 1966.