

02

Обогащение изотопом ^{15}N атомарной компоненты азота в реакциях атомно-молекулярного обмена в послеразрядной зоне

© С.В. Гуденко,^{1,2} Н.М. Горшунов¹

¹ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

² Московский физико-технический институт,
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия
e-mail: svgudenko@gmail.com

Поступило в Редакцию 6 августа 2021 г.

В окончательной редакции 28 ноября 2021 г.

Принято к публикации 21 декабря 2021 г.

Представлена кинетическая модель, объясняющая более чем тридцатикратное обогащение атомарной компоненты азота изотопом ^{15}N в послеразрядной зоне. Изотопическое обогащение обусловлено активационным характером обменной реакции атомов с колебательно-возбужденными молекулами азота, верхние колебательные уровни которых в ходе неравновесного колебательно-колебательного обмена обогащаются молекулами, содержащими более тяжелый изотоп. Получены зависимости концентраций атомов ^{14}N и ^{15}N от времени течения азота по кварцевой трубке, выходящей из области импульсного электрического разряда. Помимо обмена в модели учитывались диссоциация молекул, рекомбинация атомов и потери колебательной энергии молекул на поверхности трубки. Найденная зависимость роста отношения концентраций атомов ^{15}N к ^{14}N от времени течения азота по послеразрядной зоне удовлетворительно описывает опубликованные ранее и полученные в работе экспериментальные данные.

Ключевые слова: распределение Тринора, режим возбуждения газа, инверсная заселенность.

DOI: 10.21883/JTF.2022.04.52238.232-21

Введение

Изотоп азота ^{15}N широко используется в качестве метки в различных экологических, агрохимических, фармакологических и биологических исследованиях, в частности, при изучении белкового обмена у человека и сельскохозяйственных животных (см., например, обзоры [1–4]). В последние годы интерес к изотопу азота ^{15}N растет в связи с проектами энергетических реакторов на быстрых нейтронах с нитридным ядерным топливом (U, Pu)N. Нитридное топливо имеет ряд достоинств: высокая плотность и теплопроводность, совместимость с основными материалами оболочек ТВЭЛ и жидкотеплоносителями — натрием и свинцом. Однако изотоп азота ^{14}N , из которого на 99.7% состоит природный азот, под действием реакторных нейтронов трансмутирует в долгоживущий радиоактивный изотоп углерода ^{14}C , который оказывает нежелательное влияние на нейтронную физику нитридного топлива и приводит к излишнему газовыделению. Избавиться от перечисленных недостатков нитридного топлива можно, если в нем вместо природного азота использовать азот, обогащенный изотопом ^{15}N [5,6]. В связи с этим проблема разработки методов получения недорогого изотопа ^{15}N является довольно актуальной. Одним из шагов в решении этой проблемы может быть развитие метода разделения изотопов азота, основанного на рассмотряемом в настоящей работе эффекте многократного увеличения относительной концентрации изотопа ^{15}N

в атомарной компоненте азота, текущего по трубке, выходящей из зоны электрического разряда.

Известно, что в электрическом разряде, горящем в азоте, электроны возбуждают большое количество колебательных и электронно-колебательных уровней молекул N_2 и вызывают диссоциацию молекул. В зоне ближнего послесвечения энергия, накопленная на возбужденных электронно-колебательных уровнях, быстро высвечивается или тушится при столкновениях, переходя в колебательную энергию нижнего электронного состояния N_2 ($X^1\Sigma_g^+$). Поэтому при проточке азота через область разряда и зону послесвечения в послеразрядную зону выходят в основном колебательно-возбужденные молекулы нижнего электронного состояния и атомы. Электроны, по крайней мере, те, что способны вызвать диссоциацию и возбуждение электронных уровней молекул азота, за зону послесвечения не проникают. При движении по послеразрядной зоне колебательно-возбужденные молекулы до нескольких секунд могут находиться в неравновесном состоянии, при котором эффективная колебательная температура остается значительно большей, чем вращательная и поступательная температуры. В течение этого времени заселенности колебательных уровней ангармоничных молекул описываются не функцией Больцмана, а квазиравновесным распределением Тринора [7], переходящим в пологое спадающее плато на уровнях с высокой колебательной энергией. При этом верхние колебательные уровни заселяются значительно

больше, чем при равновесном распределении Больцмана с таким же запасом колебательной энергии [8,9].

В смеси изотопических модификаций молекул, например, $^{1414}\text{N}_2$ и $^{1415}\text{N}_2$ при неравновесном колебательном обмене верхние уровни триноровского распределения и области плато заселяются больше тяжелой изотопической модификацией [10]. Это дает преимущество молекулам $^{1415}\text{N}_2$ в преодолении энергетического порога химических реакций и в диссоциации. Впервые о возможности использовать неравновесный колебательный обмен для разделения изотопов в ходе химических реакций сообщалось в работе [11]. В последующих экспериментах методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было обнаружено обогащение атомарной компоненты азота изотопом ^{15}N в 10 раз в потоке азота, который прошел по кварцевой трубке путь в 37 см от зоны СВЧ-разряда до середины резонатора ЭПР-спектрометра. Величина обогащения быстро уменьшалась по мере добавки примесей кислорода к потоку азота [12]. В предыдущей нашей работе [13] изотопический состав атомов азота также измерялся при помощи ЭПР, но при различных скоростях течения азота по кварцевой трубке, соединяющей зону горения импульсного периодического разряда с резонатором ЭПР-спектрометра. Оказалось, что с уменьшением скорости течения изотопическое обогащение достигает величин, превышающих 30. Это означает, что обогащение атомарной компоненты изотопом ^{15}N происходит в основном не в электрическом разряде, а в послеразрядной зоне. В работе было качественно рассмотрено два возможных механизма обогащения атомарной компоненты. В первом предполагалось, что обогащение может быть обусловлено реакциями диссоциации колебательно-возбужденных молекул и атомно-молекулярного обмена, идущими с участием преимущественно молекул, находящихся на высоких колебательных уровнях основного электронного состояния. Во втором была предложена сложная схема двухстадийного обогащения с участием электронно-возбужденных состояний ($A^3\Sigma_u^+$ и $V^3\Pi_g$) и получена феноменологическая зависимость коэффициента обогащения от времени. Однако последовательной кинетической модели, раскрывающей механизм получения столь высоких коэффициентов атомарного обогащения, разработано не было.

1. Постановка задачи и детали эксперимента

Целью настоящей работы является выяснение механизма более чем тридцатикратного обогащения атомарной компоненты азота изотопом ^{15}N в послеразрядной зоне импульсного разряда и разработка кинетической модели, последовательно показывающей как по мере протекания возбужденного газа по кварцевой трубке происходит изменение относительных концентраций атомов ^{15}N и ^{14}N и каким образом это изменение завит

от степени колебательного возбуждения газа, его плотности, температуры, скоростей диссоциации молекул, колебательной релаксации молекул и рекомбинации атомов на стенках трубки, а также скорости атомно-молекулярного обмена. Ранее атомно-молекулярный обмен не учитывался ни при численном моделировании, ни при аналитическом исследовании изотопических эффектов в электрическом разряде [9,10,14]. Предложенный нами в работе [13] механизм двухстадийного обогащения с участием электронно-возбужденных состояний ($A^3\Sigma_u^+$ и $V^3\Pi_g$), как оказалось при аккуратном рассмотрении, не может вследствие низкой относительной заселенности и малых времен жизни этих состояний привести к заметному изменению изотопного состава атомарной компоненты в потоке газа по послеразрядной зоне. В близких к нашим условиям возбуждения относительная заселенность этих состояний составляла долю не более $1 \cdot 10^{-6}$, а времена жизни не более $1 \cdot 10^{-4}$ с [15–17], в то время как доля продиссоциированных необогащенных молекул в наших опытах всегда превышала величину $1 \cdot 10^{-4}$, а время протекания азота по послеразрядной зоне было более $1.5 \cdot 10^{-2}$ с.

Разработка теоретической модели изотопического обогащения атомов при протекании возбужденного газа по послеразрядной зоне проводилась на основе наших экспериментальных данных, большая часть которых опубликована в работе [13]. В настоящей работе помимо данных, представленных в [13], использовались необходимые дополнительные данные, полученные при ее выполнении, но не отраженные в ней. Кроме того, были получены новые экспериментальные результаты при более длительных временах протекания азота по измерительной трубке и проведена повторная, более тщательная обработка спектров ЭПР (были расширены диапазоны учета фона и интегрирования линий). Этим обусловлено небольшое отличие представленных ниже экспериментальных данных по обогащению от данных работы [13]. Приведем основные условия проведенного эксперимента, знание которых потребуется при изложении рассматриваемой теоретической модели.

В ходе опытов поток азота проходил через зону импульсного разряда, где под ударами электронов заселялись различные колебательные и электронные уровни молекул азота и происходила их частичная диссоциация. Азот особой чистоты (первый сорт, ГОСТ 9293-74 (99.999)) поступал в разрядную кварцевую трубку с внутренним диаметром $d_{ch} = 0.7$ см и длиной $L_{ch} = 21$ см. Электрический разряд создавался генератором импульсных напряжений при самопробое конденсатора на газ в трубке. Длительность разряда была около $2 \mu\text{s}$, интервал между импульсами 30–100 мс, напряжение при пробое — несколько кВ. Средняя мощность, получаемая газом в разряде в расчете на одну молекулу, W_T , определялась запасенной энергией в конденсаторе, частотой импульсов, потоком молекул азота и составляла величину в диапазоне $W_T \cong 250\text{--}750 \text{ eVs}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Температура стенки разрядной трубки в течение эксперимента при помощи воздушного охлаждения поддерживалась близкой к $T_{ch} = 400$ К. Из разрядной трубки поток азота поступал в кварцевую измерительную трубку с внутренним диаметром $d = 1.5$ см, проходящую через резонатор ЭПР-спектрометра. Расстояние от выхода из разрядной трубки до середины резонатора составляло $L = 20$ см. Давление в трубках при помощи регулирующих поток азота кранов поддерживалось в течение опыта постоянным в диапазоне от 333 до 733 Па (2.5–5.8 Torr). Температура измерительной трубки поддерживалась близкой к $T = 300$ К. Атомы ^{14}N и ^{15}N в потоке частично продиссоциированного азота идентифицировались по сигналу ЭПР на них. Молекулы азота не содержат нескомпенсированных электронных спинов и вклада в сигнал ЭПР не дают. Наличие спина I у ядер атомов азота приводит к сверхтонкому расщеплению линий ЭПР атомов ^{14}N ($I = 1$) на три компоненты, а линий атомов ^{15}N ($I = 1/2$) на две компоненты. Регистрировалась первая производная сигнала поглощения по магнитному полю на частоте 9.535 GHz. Время записи спектра обычно составляло не менее 10–15 min, что существенно превышало интервал между импульсами генератора и способствовало сглаживанию возможных возмущений сигнала ЭПР вследствие флуктуаций средней мощности разряда W_T за время протекания газа по разрядной трубке при больших скоростях потока. Отношение концентраций атомов ^{15}N к ^{14}N в потоке азота, проходящем через резонатор спектрометра, определялось из сравнения результатов двойного интегрирования полученных линий. Для определения абсолютных концентраций атомов ^{14}N и ^{15}N была проведена калибровка спектрометра по сигналу ЭПР молекулярного кислорода [18,19]. Это позволило оценить степень диссоциации молекул $\delta = {}^{14}\text{N}/(2^{1414}\text{N}_2)$ (здесь и далее для обозначения концентраций атомов ^{14}N , ^{15}N и молекул $^{1414}\text{N}_2$, $^{1415}\text{N}_2$, N_2 используется курсив с тем же символом). В наших экспериментах она была в пределах $1 \cdot 10^{-4} < \delta < 2 \cdot 10^{-2}$. По результатам измерений получена зависимость коэффициента обогащения атомарной компоненты азота изотопом ^{15}N : $\beta_A = ({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})/(\beta_{0M}/2)$ от времени t протекания азота по измерительной трубке до середины резонатора ($\beta_{0M} = {}^{1415}\text{N}_2/{}^{1414}\text{N}_2 = 2/273$ — природное отношение концентраций молекул $^{1415}\text{N}_2$ и $^{1414}\text{N}_2$). Время t задавалось при помощи изменения величины расхода газа и соответствующей ей скорости потока газа v по измерительной трубке $t = L/v$. Результаты эксперимента представлены на рис. 1. Видно, что до $t \cong 1700$ ms имеет-ся общая тенденция роста коэффициента обогащения β_A от нескольких единиц при $t < 1000$ ms до нескольких десятков при 1300 ms $< t < 1700$ ms. Максимальное значение составляет $\beta_A^{\max}(1667$ ms) = 34. Кроме того, имеются экспериментальные точки $\beta_A^{\max}(2530$ ms) = 23.6 и (4500 ms) = 7.9, указывающие на уменьшение коэффициента атомарного обогащения при дальнейшем росте времени протока.

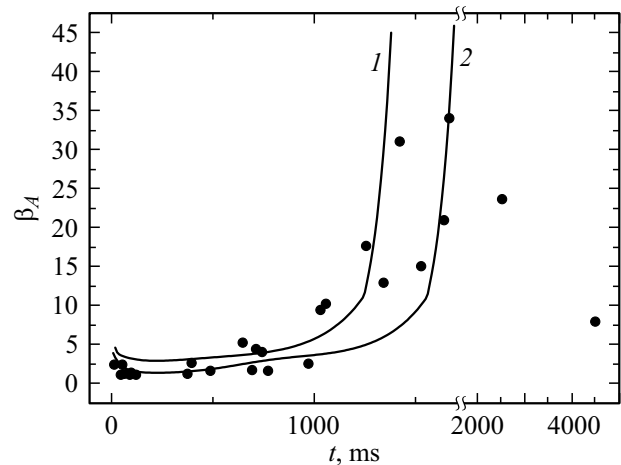


Рис. 1. Экспериментальные данные по коэффициенту обогащения атомарной компоненты азота в зависимости от времени протекания по послеразрядной зоне $\beta_A(t)$ (•) при $T \cong 300$ К и средней полной мощности на молекулу в разряде $W_T \cong 250\text{--}750$ eVs $^{-1}$ mol $^{-1}$; аппроксимирующие кривые, построенные по функциям (21), (47), (49) с использованием соотношений (28), (38), (39) для $T = 300$ К, $T_{ch} = 400$ К, времени дезактивации колебательной энергии $\tau_M = 270$ ms и значениях мощности накачки колебательной энергии в расчете на одну молекулу $W = 70$ eVs $^{-1}$ mol $^{-1}$ для кривой 1 и $W = 210$ eVs $^{-1}$ mol $^{-1}$ для кривой 2.

2. Результаты и обсуждение

Из разрядной трубки в послеразрядную зону в измерительной трубке поступают колебательно-возбужденные молекулы и атомы, образовавшиеся в результате частичной диссоциации молекул под воздействием разряда. Основные процессы, которые происходят затем в измерительной трубке, это потеря колебательной энергии молекул в результате дезактивации на стенках трубки и колебательно-поступательной V – T -релаксации, диссоциация колебательно-возбужденных молекул, рекомбинация атомов на стенках трубки, атомно-молекулярный обмен. Рассмотрим на примере азота, как в этих условиях будет меняться концентрация атомов ^{14}N и ^{15}N на заданном расстоянии L от входа в послеразрядную зону в зависимости от времени t протекания по ней.

2.1. Зависимость колебательной функции распределения двухатомных ангармонических безызлучательных молекул от степени возбуждения газа

Как будет показано ниже, степень возбуждения газа и соответствующая ей средняя колебательная энергия молекул определяются интенсивностью импульсного разряда и временами протекания газа по разрядной и послеразрядной трубкам. Рассмотрим как при изменении степени возбуждения газа будет меняться вид распределения молекул по колебательным уровням. При учете

только колебательно-колебательного $V-V$ -обмена распределение заселенности ангармонических двухатомных молекул с колебательным квантом $k_B E_1$ и степенью ангармоничности $\gamma = \Delta E_1/E_1$ с уровнями энергии

$$k_B E_n = k_B E_1 \{n[1 - \gamma(n - 1)] + 0.5\} \quad (1)$$

по колебательным уровням n описывается формулой Тринора [7,8]:

$$f^{Tr}(n) = f(0) \exp \left\{ -nE_1 \left[\frac{1}{T_1} - \frac{\gamma(n-1)}{T} \right] \right\}. \quad (2)$$

Здесь T — поступательная температура, параметр $T_1 = E_1/\ln[f(0)/f(1)]$ — колебательная температура первого уровня, k_B — постоянная Больцмана, а параметр E_1 характеризует энергию колебательного кванта в градусах Кельвина. Распределение Тринора имеет минимум при

$$n_0 = (T/2\gamma T_1) + 0.5. \quad (3)$$

В нем достигается значение

$$f^{Tr}(n_0) = f(0) \exp(-n_0^2 \gamma E_1/T). \quad (4)$$

Заметим, что выражение для триноровского распределения с учетом (3) можно представить в виде

$$f^{Tr}(n) = f(0) \exp \{ [(n - n_0)^2 - n_0^2] \gamma E_1/T \}. \quad (5)$$

2.1.1. Режим слабого возбуждения В реальных системах для высоковозбужденных состояний важную роль играют процессы колебательно-поступательной $V-T$ -релаксации и возможные химические реакции (например, диссоциация). В случае слабого отклонения от равновесия, когда заселенности высоковозбужденных уровней малы, основную роль играет нерезонансный $V-V$ -обмен молекул, находящихся в этих состояниях, с молекулами в нижних колебательных состояниях, и триноровское распределение устанавливается лишь для уровней с $n < n_W$, где уровень n_W для безызлучательных молекул определяется выражением [8]:

$$n_W = (\delta_{VV} + \delta_{VT})^{-1} \ln \left[\frac{3Q_{10}^{01}(1 - \exp(-E_1/T))}{2P_{10}(1 - \exp(\delta_{VV} - E_1/T))^2} \right] \quad (6)$$

В этой формуле Q_{10}^{01} и P_{10} константы скоростей $V-V$ -обмена и $V-T$ -релаксации между первым и нулевым уровнями в расчете на одно столкновение (для азота при $T = 300$ К константы $Q_{10}^{01} = 9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ и $P_{10} = 8 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [20]), δ_{VT} и δ_{VV} — факторы, определяющие экспоненциальную зависимость констант скоростей $V-V$ -обмена и $V-T$ -релаксации от номеров колебательных уровней. Для однокомпонентного газа они равны и даются выражением $\delta_{VV} = \delta_{VT} = 0.427\gamma E_1 \sqrt{\mu/T}/\lambda$, где λ — постоянная в экспоненциальном потенциале отталкивания $U \propto \exp(-\lambda r)$ межмолекулярного взаимодействия

(в Å^{-1}), μ — приведенная масса сталкивающихся частиц (в а.е.м.). Для азота $\lambda = 4 \text{ Å}^{-1}$ [21], $\mu = 14$, $^{1414}E_1 = 3345$ К, $\gamma = 6.22 \cdot 10^{-3}$ [22] и при $T = 300$ К $\delta_{VV} = \delta_{VT} = 0.48$.

С ростом номера уровня при $n > n_W$ вероятности $V-T$ -процессов начинают превосходить вероятности $V-V$ -обменов и устанавливается больцмановское распределение

$$f^B(n) \propto \exp(E_n/T) \quad (7)$$

с поступательной температурой газа T . Значение n_W в соответствии с (6) довольно слабо зависит от T_1 . Так, для азота при $T = 300$ К и изменении T_1 , например, от 610 до 1850 К n_W изменяется от 17.31 до 17.68, т.е. совсем незначительно, а положение минимума n_0 триноровского распределения при этом изменяется от 40 до 13.5. Равенство $n_W = n_0 = 17.5$ достигается при $T_1 = 1419$ К. Это означает, что при $T_1 < 1419$ К $n_W < n_0$ и триноровское распределение переходит в больцмановское (7), не достигнув минимального значения, а при $T_1 > 1419$ К $n_W > n_0$ и в области значений $n > n_0$ возможна инверсная заселенность колебательных уровней. Здесь начинается режим промежуточного возбуждения, который будет рассмотрен ниже. На рис. 2 приведен расчетный вид функций распределения по колебательным уровням молекул азота $^{1414}\text{N}_2$ при поступательной температуре $T = 300$ К для разных режимов возбуждения. Кривая 1 построена для случая слабого возбуждения при $T_1 = 1318$ К и соответственно при $n_0 = 18$. Переход от триноровского к больцмановскому распределению для этой температуры происходит при $n = n_W = 17.56 < n_0 = 18$.

2.1.2. Режим сильного возбуждения При сильном отклонении от равновесия, когда $T \ll T_1 \approx E_1$ и заселенности высоковозбужденных состояний оказываются значительными, определяющую роль начинают играть столкновения и обмен с малым дефектом резонанса между молекулами в этих состояниях. Как показано в [8], в этом случае триноровское распределение имеет место до $n = n_0$, а затем формируется медленно спадающее пологое плато с

$$f(n) \approx f^{Tr}(n_0)(n_0 + 1)/(n + 1), \quad (8)$$

простирающееся до некоторого граничного значения $n = n_P$, после которого распределение быстро спадает по больцмановской экспоненте с температурой газа T . Для безызлучательных молекул область плато ограничивается в основном соотношением между скоростями $V-V$ -обмена и $V-T$ -релаксации:

$$n_P \cong \delta_{VT}^{-1} \ln \left[f^{Tr}(n_0)(n_0 + 1) \frac{Q_{10}^{01}}{P_{10}} \frac{12\gamma E_1 \delta_{VT}}{T \delta_{VV}^3} + \exp(\delta_{VT} n_0) \right]. \quad (9)$$

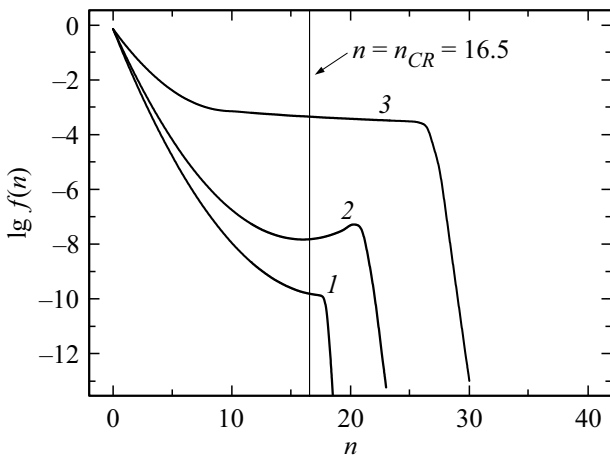


Рис. 2. Расчетные функции распределения по колебательным уровням молекул азота $^{1414}\text{N}_2$ при поступательной температуре $T = 300$ К для разных режимов возбуждения. Кривая 1 построена для случая слабого возбуждения при $T_1 = 1378$ К и соответственно при $n_0 = 18$. Кривая 2 — для случая промежуточного возбуждения при $T_1 = 1555.9$ К и соответственно при $n_0 = 16$. Кривая 3 — для случая сильного возбуждения при $T_1 = 2538.5$ К и соответственно при $n_0 = 10$. На рисунке также указано значение $n = n_{CR} \cong 16.5$, выше которого активируется реакция атомно-молекулярного обмена.

Режим сильного отклонения от равновесия реализуется при выполнении неравенства [23]:

$$\frac{n_0 + 1}{\delta_{VV}} \exp\left(-\frac{n_0^2 \gamma E_1}{T} - 0.5\right) > \left[1 - \exp\left(\delta_{VV} - \frac{E_1}{T_1}\right)\right]^{-2} \times \exp\left(-\frac{E_1}{T_1} - n_0 \delta_{VV}\right). \quad (10)$$

Для азота при $T = 300$ К решение (10) дает $T_1 > 0.6E_1 \cong 2007$ К, что соответствует условию $n_0 < 12.5$. На рис. 2 кривая 3 построена для режима сильного возбуждения при $T = 300$ К, $T_1 = 2538.5$ К и соответственно при $n_0 = 10$. Переход от триноровского распределения к плато происходит при $n = n_0 = 10$, само плато в соответствии с (9) простирается до $n = n_p = 27$, после чего устанавливается больцмановское распределение (7) с поступательной температурой $T = 300$ К.

2.1.3. Режим промежуточного возбуждения

Помимо рассмотренных режимов сильного и слабого отклонений от равновесия в области $17.5 > n_0 \geq 12.5$ возможен, как было отмечено выше, промежуточный режим умеренного отклонения от равновесия, рассмотренный в [8,24]. В этом режиме, как и в режиме сильного отклонения, пологое плато формируется за счет резонансного $V-V$ -обмена, однако оно начинается не при n_0 , как в случае сильного отклонения, а несколько позже, при $n = n_I > n_0$. При меньших значениях $n < n_I$, как и в режиме слабого отклонения,

распределение формируется за счет $V-V$ -обмена с нижними состояниями и является триноровским. При этом в области $n_I > n > n_0$ имеет место инверсная заселенность колебательных уровней. В [8] получено уравнение для нахождения n_I :

$$\exp\left[n_I \left(\delta_{VV} - \frac{\gamma E_1}{T} (2n_0 - n_I)\right)\right] = \frac{\eta \delta_{VV} (1 + \delta_{VV} (n_I - n_0))}{2(n_I + 1)}, \quad (11)$$

где параметр

$$\eta = \exp\left(-\frac{2n_0 \gamma E_1}{T}\right) \left[1 - \exp\left(-\delta_{VV} - \frac{2n_0 \gamma E_1}{T}\right)\right]^2. \quad (12)$$

Для азота при $T = 300$ К из (11) и (12) можно получить следующую оценку для n_I :

при $13.5 \leq n_0 \leq 17$

$$n_I = n_0 + \sqrt{[(n_0 - 11.5)/0.776]^2 - 6.64}, \quad (13)$$

и с ростом n_0 в этом интервале n_I меняется от 13.5 до 23.6; при $12.5 \leq n_0 \leq 13.5$ $n_I = n_0$, инверсии нет и вид распределения такой же, как и при сильном отклонении от равновесия. Для промежуточного режима формулы для функции распределения на плато и протяженности плато аналогичны формулам для режима сильного отклонения (8), (9), но с заменой в них n_0 на n_I :

$$f(n) \approx f^{Tr}(n_I)(n_I + 1)/(n + 1), \quad (14)$$

$$n_{pI} \cong \delta_{VT}^{-1} \ln \left[f^{Tr}(n_I)(n_I + 1) \frac{Q_{10}^{01}}{P_{10}} \frac{12\gamma E_1 \delta_{VT}}{T \delta_{VV}^3} + \exp(\delta_{VT} n_I) \right]. \quad (15)$$

На рис. 2 кривая 2 построена для режима промежуточного возбуждения при $T = 300$ К, $T_1 = 1555.9$ К и соответственно при $n_0 = 16$. Переход от триноровского распределения к плато происходит при (13) $n = n_I = 21.1$, само плато в соответствии с (15) простирается до $n = n_{pI} = 21.2$, т.е. практически вырождается в точку, после чего устанавливается больцмановское распределение (7) с поступательной температурой $T = 300$ К.

На рис. 3 приведены построенные по формулам (9), (15) и (13) зависимости n_p , n_{pI} , n_I от n_0 для азота $^{1414}\text{N}_2$ при $T = 300$ К. Видно, что n_p изменяется в широких пределах от $n_p = 38$ (это почти уровень диссоциации $n_D \cong 42$ [22]) при $n_0 = 2$ до минимума $n_p \cong 15$ при $n_0 = 15$. Начиная с этого значения ($n_0 = 15$) n_p практически сравнивается с n_0 и плато вырождается в точку. В области инверсии n_{pI} имеет минимум при $n_0 = 13.5$, а затем при $n_0 \geq 14.5$ быстро приближается к n_I и плато здесь также вырождается в точку.

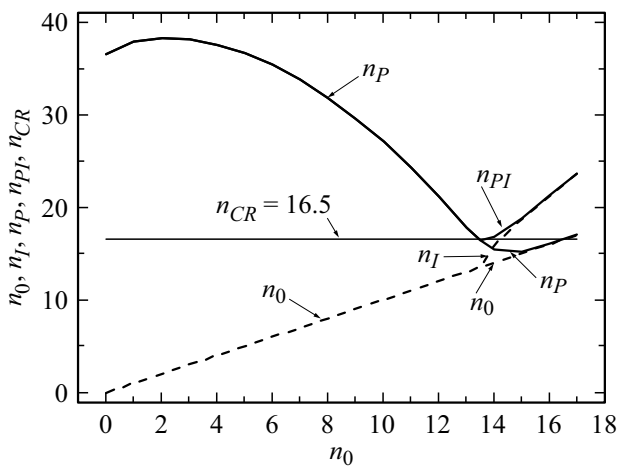


Рис. 3. Области триноровского распределения $n < n_0(n_I)$ и плато $n_0(n_I) < n < n_P(n_{PI})$ для режимов сильного и промежуточного возбуждений колебательных уровней азота $^{14}\text{N}_2$ при $T = 300\text{ К}$. Функции n_P , n_{PI} , n_I построены по формулам (9), (15) и (13). Указано также значение $n = n_{CR}$, выше которого активируется реакция атомно-молекулярного обмена.

2.2. Коэффициент молекулярного обогащения

В работе [10] рассмотрены колебательные функции распределения в бинарной смеси газов двухатомных молекул в существенно неравновесных условиях сильного и промежуточного возбуждений. Для случая, когда концентрация одной компоненты существенно превышает концентрацию другой, $^A N_M \gg ^B N_M$, функция распределения $^A f(n)$ формируется в основном в столкновениях $A-A$, и для нее остаются верными в соответствующих областях рассмотренные выше распределения (2), (8) и (14). Функция распределения $^B f(n)$ формируется преимущественно в столкновениях $A-B$ и при малости скоростей $V-T$ -релаксации по сравнению со скоростями $V-V$ -обмена и близости ангармоничностей $\Delta^A E_1 / \Delta^B E_1 \cong 1$:

а) в области триноровского распределения $n \leq n_0 - t_0$ ($n \leq n_I - t_0$), где $t_0 = (^A E_1 - ^B E_1) / (2\Delta^A E_1)$, также оказывается триноровской (2), но с температурой $^B T_1$, определяемой из соотношения

$$^A E_1 / ^A T_1 - ^B E_1 / ^B T_1 = (^A E_1 - ^B E_1) / T; \quad (16)$$

б) в области плато $n_P > n > n_0 - t_0$ ($n_{PI} > n > n_I - t_0$) — „повторяет“ функцию $^A f(n)$ со сдвигом на некоторое число уровней

$$^B f(n) \cong C_B ^A f(m_0 + n\Delta^B E / \Delta^A E), \quad (17)$$

где постоянная C_B определяется из условия нормировки $\sum_n ^B f(n) = 1$ (физически это объясняется тем, что $^B f(n)$ формируется в резонансных процессах обмена квантами между молекулами A и B , причем, как следует из (1), равенству квантов при одинаковой степени ангармоничности $^A \gamma = ^B \gamma$ соответствует соотношение между

номерах уровней $^A n = m_0 + ^B n \Delta^B E / \Delta^A E$). Использование (2), (8), (14), (16), (17) дает для коэффициента молекулярного обогащения [10]:

$$\begin{aligned} \beta_M(n) &\equiv \frac{^B f(n)}{^A f(n)} \cong \exp\left(\frac{^A E_1 - ^B E_1}{T} n\right) \\ &= \exp\left(\frac{^A E_1 (\alpha - 1)}{\alpha T} n\right) \end{aligned} \quad (18)$$

при $n \leq n_0 - t_0$ ($n \leq n_I - t_0$) и

$$\begin{aligned} \beta_M(n) &\cong \exp\left[(^A E_1 - ^B E_1) (2n_0(n_I) - t_0) / (2T) \right] \\ &= \exp\left[^A E_1 (\alpha - 1) (n_0(n_I) - (\alpha - 1) / (4\gamma_A \alpha)) / (\alpha T) \right] \end{aligned} \quad (19)$$

при $n_P > n > n_0$ ($n_{PI} > n > n_I$). Здесь введено обозначение для отношения величин колебательных квантов молекул A и B $\alpha = ^A E_1 / ^B E_1$.

Для азота естественное отношение концентраций молекул $^{14}\text{N}_2$ и $^{14}\text{N}_2$ $\beta_{0M} \ll 1$ и условие $^A N_M \gg ^B N_M$ хорошо выполняется. Кроме того, величина $\alpha = ^A E_1 / ^B E_1 = 1.0171$ лишь ненамного больше единицы. При равенстве степеней ангармоничности $^{14}\text{N}_2 \gamma = ^{14}\text{N}_2 \gamma$, что вполне естественно в силу одинаковой электронной структуры молекул с разными изотопами, это означает и близость к единице отношения $\Delta^{14}\text{N}_2 E_1 / \Delta^{14}\text{N}_2 E_1 = \alpha$. Сказанное позволяет применить для азота формулы (18) и (19), из которых видно, что в силу того, что $^{14}\text{N}_2 E_1 > ^{14}\text{N}_2 E_1$, будет обогащаться более тяжелая компонента, причем степень обогащения экспоненциально растет с ростом номера уровня в области триноровского распределения и выходит на постоянный уровень в области плато.

Для азота при $T = 300\text{ К}$ формулы (18) и (19) приобретают вид

$$\beta_M(n) \cong \exp(n/5.33) \quad (20)$$

в области триноровского распределения при $n \leq n_0 - 1.35$ ($n \leq n_I - 1.35$) и

$$\beta_M(n) \cong \exp\left[(n_0(n_I) - 0.675) / 5.33 \right] \quad (21)$$

в области плато при $n_P > n > n_0$ ($n_{PI} > n > n_I$).

На рис. 4 приведены зависимости коэффициента молекулярного обогащения от уровня n при некоторых значениях n_0 , построенные по формулам (20) и (21) в соответствующих областях n . Видно, что с ростом n_0 коэффициент обогащения на плато растет, при этом, как показано выше, само плато уменьшается и при $n_0 \geq 14.5$ вырождается в точку. Максимальное значение коэффициента молекулярного обогащения $\beta_M \cong 74$ достигается на границе области инверсной заселенности для $n_0 \cong 17$ при $n \cong 23.6$.

2.3. Коэффициент атомарного обогащения

2.3.1. Зависимость средней колебательной энергии молекул от времени протекания газа по послеразрядной зоне При дезактивации

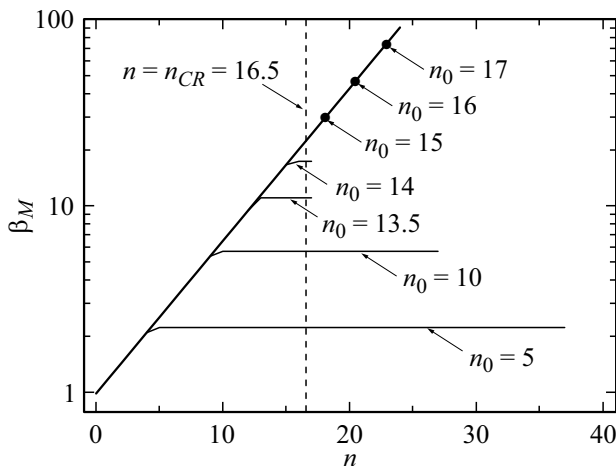


Рис. 4. Зависимость коэффициента молекулярного обогащения $\beta_M(n) \equiv {}^{1415}f(n)/{}^{1414}f(n)$ от номера колебательного уровня n при некоторых значениях n_0 . Кривые построены по формулам (20) и (21) для азота при $T = 300$ К, символом \bullet обозначены предельные значения коэффициента β_M при $n_0 = 15, 16, 17$, когда плато вырождается в точку.

колебательной энергии молекул на стенке и в результате колебательно-поступательной релаксации уменьшается средняя колебательная энергия молекул ε и колебательная температура T_1 . Характерное время установления локальной колебательной температуры в ансамбле частиц можно оценить через константу скорости колебательно-колебательного $V-V$ -обмена Q_{10}^{01} и концентрацию молекул N_2 $\tau_{VV} \approx (Q_{10}^{01}N_2)^{-1}$. Для азота $T = 300$ К при и при концентрации $N_2 \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (что соответствует давлению около 3 Торг) $\tau_{VV} \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}$. Характерное время колебательно-поступательной $V-T$ -релаксации молекул друг на друге можно оценить через константу скорости колебательно-поступательной релаксации P_{10} , $\tau_{VT} \approx (P_{10}N_2)^{-1}$. Для азота в тех же условиях $\tau_{VT} \approx 1 \cdot 10^4 \text{ s}$. Как указано в [9,25,26], константу скорости $V-T$ -релаксации молекул на атомах в первом приближении можно считать сравнимой с константой скорости $V-T$ -релаксации на молекулах, но с учетом малой степени диссоциации $\delta = {}^{14}N/(2^{1414}N_2)$ (в наших экспериментах, как указано выше, $1 \cdot 10^{-4} < \delta < 2 \cdot 10^{-2}$) и активационного характера атомно-молекулярного обмена (в нем преимущественно участвуют лишь молекулы на высоких уровнях $n > n_{CR} \approx 16.5$ — см. ниже) его влиянием на результирующую скорость $V-T$ -релаксации молекул можно пренебречь.

Характерное время радиальной диффузии $\tau_{DR} \approx R^2/D$ при радиусе трубки $R = 0.75 \text{ cm}$ и известном коэффициенте диффузии при рассматриваемых концентрации и температуре газа $D \approx 50 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ равно $\tau_{DR} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}$. Видно, что $\tau_{VV} \ll \tau_{DR}$. Если при этом окажется, что характерное время дезактивации колебательной энергии молекул на стенке τ_M много больше этих времен, но много меньше времен продольной диффузии $\tau_{DL} \approx L^2/D$

и τ_{VT} , то тогда для получения уравнения, описывающего кинетику процесса дезактивации, можно рассмотреть движение со скоростью потока выделенного заданного объема газа порядка R^3 с плавно изменяющимися со временем средней колебательной энергией молекул $\varepsilon(t)$ и колебательной температурой $T_1(t)$. В этих условиях уравнение для $\varepsilon(t)$ имеет вид

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{\gamma_M v_M}{2R} (\varepsilon - \varepsilon_{T_1=T}) \equiv -\frac{\varepsilon - \varepsilon_{T_1=T}}{\tau_M}, \quad (22)$$

решение которого

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{T_1=T} + (\varepsilon_{ch} - \varepsilon_{T_1=T}) \exp(-t/\tau_M). \quad (23)$$

Здесь ε_{ch} — средняя колебательная энергия молекул на выходе из разрядной трубки, $\varepsilon_{T_1=T}$ — средняя колебательная энергия молекул при $T_1 = T$ сразу после дезактивации на поверхности трубки с температурой $T \approx 300$ К, γ_M — вероятность дезактивации молекулы на стенках трубки (для кварцевой трубки при температурах вблизи комнатной и немного выше $\gamma_M \approx 1 \cdot 10^{-4}$ [26,27]), v_M — средняя тепловая скорость молекул (при комнатной температуре $v_M \approx 5 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$). Характерное время дезактивации колебательной энергии в этих условиях принимает значение

$$\tau_M = \frac{2R}{\gamma_M v_M} \approx 0.3 \text{ s} \gg \tau_{DR} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}. \quad (24)$$

При $L = 20 \text{ cm}$ время продольной диффузии составит $\tau_{DL} \approx 8 \text{ s} \gg \tau_M$ и, таким образом, оказываются выполненными предположения

$$\tau_{VT}, \tau_{DL} \gg \tau_M \gg \tau_{DR} \gg \tau_{VV}, \quad (25)$$

необходимые для справедливости уравнения (22).

Найдем, как зависит от времени протекания по разрядной трубке t_{ch} длиной $L_{ch} = 21$ и радиусом $R_{ch} = 0.35$ средняя колебательная энергия молекул ε_{ch} на выходе из нее. Аналогично (22) изменение энергии молекул описывается уравнением

$$\frac{d\varepsilon_{ch}}{dt_{ch}} = W - \frac{\varepsilon_{ch} - \varepsilon_{T_1=T_{ch}}}{\tau_{chM}}. \quad (26)$$

Здесь W — среднее количество колебательной энергии, получаемой одной молекулой из разряда в единицу времени (мощность накачки в расчете на одну молекулу), $\varepsilon_{T_1=T_{ch}}$ — средняя колебательная энергия молекул при $T_1 = T_{ch}$ сразу после дезактивации на поверхности разрядной трубки с температурой $T_{ch} \approx 400$ К. Решение (26) дается выражением

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ch}(t_{ch}) = & \varepsilon_{T_1=T_{ch0}} \exp(-t_{ch}/\tau_{chM}) + (W\tau_{chM} + \varepsilon_{T_1=T_{ch}}) \\ & \times [1 - \exp(-t_{ch}/\tau_{chM})], \end{aligned} \quad (27)$$

где $\varepsilon_{T_1=T_{ch0}}$ — средняя колебательная энергия молекул при температуре $T_1 = T_{ch0}$ на входе в разрядную трубку

(с хорошей точностью T_{ch0} совпадала с температурой стенок послеразрядной трубки $T_{ch0} \cong T \cong 300\text{ K}$), $\tau_{chM} \cong \tau_M(R_{ch}/R)\sqrt{T/T_{ch}} \cong 0.4\tau_M$ (см. (24)) — характерное время релаксации колебательной энергии на стенке разрядной трубки. Нетрудно проверить, что условия, аналогичные (25), необходимые для справедливости уравнения (26), здесь тоже хорошо выполняются (для азота при $T = T_{ch} = 400\text{ K}$ константы $Q_{10}^{01} = 1.4 \cdot 10^{-14}\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ и $P_{10} = 6 \cdot 10^{-21}\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [20]). Из непрерывности потока газа следует, что время протока по разрядной трубке t_{ch} связано с временем протока по послеразрядной трубке t соотношением:

$$t_{ch} = \frac{L_{ch}R_{ch}^2T}{LR^2T_{ch}}t = 0.17t. \text{ Учитывая вышесказанное, из соотношений (23) и (27) для колебательной энергии в измерительной трубке в середине ЭПР-резонатора получаем}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &\cong \varepsilon_{T_1=T} + \left\{ \varepsilon_{T_1=T_{ch0}} \exp(-t_{ch}/\tau_{chM}) - \varepsilon_{T_1=T} \right. \\ &+ (W\tau_{chM} + \varepsilon_{T_1=T_{ch}}) [1 - \exp(-t_{ch}/\tau_{chM})] \left. \right\} \exp(-t/\tau_M) \\ &\cong \varepsilon_{T_1=T} + (0.4W\tau_M + \varepsilon_{T_1=T_{ch}} - \varepsilon_{T_1=T}) \exp(-t/\tau_M) \\ &\times [1 - \exp(-0.425t/\tau_M)]. \end{aligned} \quad (28)$$

При заданной мощности W средняя колебательная энергия молекулы с ростом времени протекания по послеразрядной зоне в соответствии с (28) сначала растет, достигает максимума $\varepsilon_{\max} \cong 0.052W\tau_M$ при $t = t_{\max} = 0.83\tau_M$, а затем уменьшается. Для характерных значений $\tau_M = 270\text{ ms}$ и мощности накачки в диапазоне $W = 70\text{--}210\text{ eVs}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (см. ниже) это дает $\varepsilon_{\max} \cong 0.98\text{--}2.94\text{ eV mol}^{-1}$ при $t = t_{\max} = 225\text{ ms}$ (рис. 5).

2.3.2. Зависимость концентрации атомов изотопов ^{14}N и ^{15}N и коэффициента атомарного обогащения от времени протекания газа по послеразрядной зоне Уменьшение концентрации атомов вследствие их рекомбинации на стенке трубки описывается уравнением

$$\left(\frac{d^{14(15)}N}{dt} \right)_R = -\frac{^{14(15)}N}{\tau_A}, \quad (29)$$

которое справедливо при аналогичных для релаксации молекул ограничениях для характерного времени τ_A рекомбинации атомов на стенке

$$\tau_{VV} \ll \tau_{DR} \ll \tau_A = \frac{2R}{\gamma_A v_A} \ll \tau_{DL}, \quad (30)$$

определяется, как и в случае дезактивации энергии на стенке, радиусом трубки R , тепловой скоростью атомов v_A и вероятностью реакции γ_A . Для характерных значений при комнатной температуре и кварцевой трубки $v_A \cong 7 \cdot 10^4\text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\gamma_A \cong 3 \cdot 10^{-5}$ [28,29],

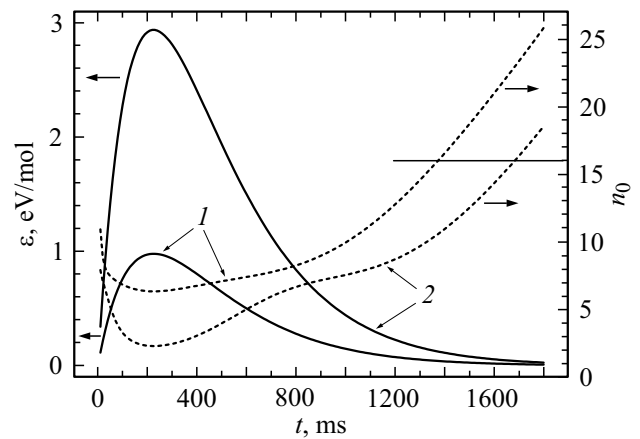


Рис. 5. Зависимости средней колебательной энергии ε (сплошные кривые) и положения минимума триноровского распределения n_0 (пунктир) молекул азота от времени протекания по послеразрядной зоне. Кривые построены по формулам (28) и (38) для $T = 300\text{ K}$, $T_{ch} = 400\text{ K}$, $\tau_M = 270\text{ ms}$ и значений мощности накачки колебательной энергии в расчете на одну молекулу $W = 70\text{ eVs}^{-1}\text{mol}^{-1}$ — для кривых 1, $W = 210\text{ eVs}^{-1}\text{mol}^{-1}$ — для кривых 2.

$R = 0.75\text{ cm}$ имеем $\tau_A \approx 0.7\text{ s}$. Видно, что $\tau_A \approx \tau_M$ и соотношение (30) хорошо выполняется.

Скорость диссоциация колебательно возбужденных молекул определяется коэффициентами диссоциации рассматриваемых молекул $^{1415}k_D$ и $^{1414}k_D$ и их концентрациями $^{1414}\text{N}_2$ и $^{1415}\text{N}_2$ [8]. С учетом малости $\beta_{0M} \ll 1$ для скоростей диссоциации можно записать

$$\left(\frac{d^{14}N}{dt} \right)_D = ^{21414}k_D (^{1414}\text{N}_2)^2 \quad (31)$$

и

$$\left(\frac{d^{15}N}{dt} \right)_D = ^{1415}k_D ^{1415}\text{N}_2 ^{1414}\text{N}_2 = ^{1415}k_D \beta_{0M} (^{1414}\text{N}_2)^2. \quad (32)$$

Как следует из результатов работы [8], в режимах сильного и промежуточного отклонений от равновесия коэффициенты диссоциации могут быть оценены по формулам

$$^{1414}k_D \approx \frac{2.2Q_{10}^{01}\gamma E_1(n_0 + 1)^2 (f^{Tr}(n_0))^2}{n_D \delta_{VV}^2 T}, \quad (33)$$

$$^{1415}k_D \approx \beta_M(n_0)^{1414}k_D, \quad (34)$$

где n_D — уровень, на котором происходит диссоциация молекул (для азота, как уже отмечалось выше, $n_D \approx 42$). Подстановка значений параметров для азота в (33) при $T = 300\text{ K}$ дает

$$^{1414}k_D \approx 3 \cdot 10^{-16}\text{ cm}^3\text{s}^{-1} (n_0 + 1)^2 (f^{Tr}(n_0))^2. \quad (35)$$

Вклад атомно-молекулярного обмена в динамику изменения концентрации атомов ^{14}N и ^{15}N дается выраже-

нием

$$\left(\frac{d^{15}N}{dt}\right)_{AM} = -\left(\frac{d^{14}N}{dt}\right)_{AM} = {}^{1414}N_2 \left[({}^{14}N - {}^{15}N) \times \beta_{0M} \sum_0^{n_D} K_n {}^{1415}f(n) - 2^{15}N \sum_0^{n_D} K_n {}^{1414}f(n) \right]. \quad (36)$$

Здесь K_n — константа скорости атомно-молекулярного обмена. Процесс атомно-молекулярного обмена имеет активационный характер: в нем могут участвовать лишь молекулы, находящиеся на достаточно высоких колебательных уровнях. Для азота экспериментальные исследования методами КАРС (когерентной антистоксовской рамановской спектроскопии), с помощью пеннинговской ионизации и УФ-фотоэлектронной спектроскопии указывают на малую эффективность релаксации молекул N_2 на нижних 14 уровнях в столкновениях с атомами азота. Однако для уровней выше 20 реакция атомно-молекулярного обмена уже играет важную роль для процессов диссоциации, ионизации и может быть эффективной в дезактивации колебательной энергии молекул азота ([9]). При этом константа скорости обмена K_n достигает своего предельного газокинетического значения $K_{CR} \approx 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Согласно расчетам [9], при поступательной температуре меньшей 500 К константа скорости атомно-молекулярного обмена близкой системы — атомов бора с колебательно возбужденными молекулами азота — возрастает более чем на 10 порядков при переходе по колебательным уровням от $n = 14$ до $n = 16$. При дальнейшем повышении номера n величина константы скорости реакции приближается к константе скорости газокинетических столкновений. Исходя из сказанного, будем для последующих оценок считать, что для азота в наших условиях константа скорости атомно-молекулярного обмен K_n при $n \geq n_{CR} \cong 16.5$ принимает предельное газо-кинетическое значение $K_n = K_{CR} \approx 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, а при $n \leq n_{CR}$ быстро стремится к пренебрежимо малой величине.

При таком характере атомно-молекулярного обмена надлежащим подбором колебательной температуры T_1 (и соответствующего ей значения n_0 (3)) можно сделать так, что в нем будут задействованы лишь молекулы, находящиеся на колебательных уровнях со значительной степенью обогащения β_M в областях $n_{CR} < n < n_P(n_{PI})$ (рис. 3, 4). Ограничение области атомно-молекулярного обмена сверху границей плато обусловлено резким больцмановским падением концентрации молекул при выходе с него (рис. 2). По этой причине пределы суммирования в (36) можно ограничить этим ($n_{CR} < n < n_P(n_{PI})$) интервалом, что будет учтено ниже.

Правые части выражений (31)–(36) являются функциями величины n_0 . Как показано в [8], в режиме сильного возбуждения для средней колебательной энергии,

приходящейся на одну молекулу, верно приближение

$$\varepsilon \approx k_B E_1 \left\{ [\exp(E_1/T_1) - 1]^{-1} + f^{Tr}(n_0)(n_0 + 1)(n_P - n_0) \exp(-0.5) \right\}. \quad (37)$$

Первое слагаемое в фигурной скобке описывает запас энергии, приходящийся на триноровскую область, а второе — на область „плато“. Для азота при $T = 300 \text{ K}$ решение (37) относительно n_0 с учетом (3), (4) и (9) дает аппроксимирующую зависимость

$$n_0 \cong 7.21 \ln(k_B E_1/\varepsilon + 1) + 0.5 + 630 \left[\exp(-\varepsilon/(2.9k_B E_1)) - \exp(-\varepsilon/(2.85k_B E_1)) \right]. \quad (38)$$

Для режимов слабого и промежуточного возбуждений при $n_0 > 12.5$ вторым слагаемым в формуле (37) можно пренебречь и выражение для n_0 приобретает вид

$$n_0 \cong 7.21 \ln(k_B E_1/\varepsilon + 1) + 0.5. \quad (39)$$

Зная зависимость от времени протекания средней энергии молекулы $\varepsilon(t)$ (28), получаем зависимость от времени величины $n_0(t)$ (рис. 5). Это позволяет получить в виде функций от времени t правые части выражений (31)–(36).

Объединяя релаксационный (29), обменный (36) и определяющий диссоциацию ((31) и (32)) вклады, получим систему уравнений, позволяющую при учете соотношений (28), (34), (35), (38), (39) найти временные зависимости концентраций атомов и атомарного коэффициента обогащения $\beta_A(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{d^{15}N}{dt} &= -\frac{{}^{15}N}{\tau_A} + {}^{1415}k_D \beta_{0M} ({}^{1414}N_2)^2 + {}^{1414}N_2 \left[({}^{14}N - {}^{15}N) \right. \\ &\times \beta_{0M} \sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} K_{CR} {}^{1415}f(n) - 2^{15}N \sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} K_{CR} {}^{1414}f(n) \left. \right], \\ \frac{d^{14}N}{dt} &= -\frac{{}^{14}N}{\tau_A} + 2^{1414}k_D ({}^{1414}N_2)^2 - {}^{1414}N_2 \left[({}^{14}N - {}^{15}N) \right. \\ &\times \beta_{0M} \sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} K_{CR} {}^{1415}f(n) - 2^{15}N \sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} K_{CR} {}^{1414}f(n) \left. \right]. \end{aligned} \quad (40)$$

Решение (40) удобно представить в виде

$$\begin{aligned} {}^{14}N(t) + {}^{15}N(t) &= \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) \left[\int_0^t ({}^{1414}N_2)^2 ({}^{1415}k_D \beta_{0M} \right. \\ &\left. + 2^{1414}k_D) \exp\left(\frac{t'}{\tau_A}\right) dt' + {}^{14}N(0) + {}^{15}N(0) \right], \end{aligned} \quad (41)$$

$$^{15}\text{N} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_A} - \int_0^t \frac{dt'}{\tau_{AM}}\right) \left\{ \int_0^t \exp\left(\frac{t'}{\tau_A} + \int_0^{t'} \frac{dt''}{\tau_{AM}}\right) \times [Z(t')J(t')] \beta_{0M} dt' + ^{15}\text{N}(0) \right\}, \quad (42)$$

где

$$Z(t') = ^{1415}k_D(^{1414}\text{N}_2)^2 + \exp(-t'/\tau_A)^{1414}\text{N}_2 \times \sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} K_{CR} ^{1415}f(n),$$

$$J(t') = \int_0^{t'} (^{1415}k_D\beta_{0M} + 2^{1414}k_D)(^{1415}\text{N}_2)^2 \exp(t''/\tau_A) dt'' + ^{14}\text{N}(0) + ^{15}\text{N}(0),$$

$^{14}\text{N}(0)$ и $^{15}\text{N}(0)$ — концентрации атомов на выходе из зоны разряда и введено характерное время атомно-молекулярного обмена:

$$\tau_{AM} = \left[2^{1414}\text{N}_2 \left(\beta_{0M} \sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} K_{CR} ^{1415}f(n) + \sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} K_{CR} ^{1414}f(n) \right) \right]^{-1}. \quad (43)$$

В условиях быстрого атомно-молекулярного обмена, когда

$$\tau_{AM} \ll \tau_A, \tau_M, \quad (44)$$

решения (41), (42) дают для коэффициента атомарного обогащения:

$$\beta_A(t) = (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})/(\beta_{0M}/2) \cong \frac{2 \left(^{1415}k_D/(2\delta) + \sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} K_{CR} ^{1415}f(n) \right)}{\beta_{0M} \sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} K_{CR} ^{1415}f(n) + 2 \sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} K_{CR} ^{1414}f(n)}. \quad (45)$$

Сравним слагаемые в числителе формулы (45). Используя соотношения (4), (8), (9), (15), (20), (21), (34), (35), можно показать, что отношение первого слагаемого ко второму во всем диапазоне рассматриваемых значений $n_0 \leq 17.5$ при $T = 300\text{ K}$ не превышает $5 \cdot 10^{-6}/\delta$. Как указывалось выше, в наших экспериментах степень диссоциации молекул не выходила за пределы $1 \cdot 10^{-4} < \delta < 2 \cdot 10^{-2}$ и, таким образом, первым слагаемым в (45) можно пренебречь. Физически это означает пренебрежимо малое влияние непосредственно диссоциации (даже обогащенных по тяжелому изотопу) молекул на коэффициент обогащения атомарной фазы. А собственно обогащение происходит в основном за

счет атомно-молекулярного обмена. С учетом последнего замечания выражение (45) преобразуется к виду:

$$\beta_A \cong \frac{2 \sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} ^{1415}f(n)}{\beta_{0M} \sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} ^{1415}f(n) + 2 \sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} ^{1414}f(n)} \cong \frac{\sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} \beta_M(n) ^{1414}f(n)}{\sum_{n_{CR}}^{n_P(n_{PI})} ^{1414}f(n)}. \quad (46)$$

Здесь мы учли, что $\beta_M(n)\beta_{0M} \ll 2$. Если $n_0 \leq n_{CR}$ и $n_I \leq n_{CR}$, то суммирование по n в интервале $n_{CR} < n < n_P(n_{PI})$ производится при $\beta_M(n) = \text{const}$ и для атомарного коэффициента обогащения (46) имеем

$$\beta_A \cong \beta_M(n_0), \quad (\beta_M(n_I)), \quad (47)$$

где $\beta_M(n_0)$ ($\beta_M(n_I)$) определяются выражением (21). В соответствии с (3), (9), (13), (15) мы находимся в этих условиях до $n_0 = 14$ и $n_I \cong 16$ включительно. При $15 \leq n_0 \leq 17$ (рис. 3) $n_I \cong n_{PI} > n_{CR}$ и, используя (5) и (20), запишем

$$\beta_A \cong \frac{\sum_{n_{CR}}^{n_{PI}} \exp[n/5.33 + ((n - n_0)^2 - n_0^2)\gamma E_1/T]}{\sum_{n_{CR}}^{n_{PI}} \exp[((n - n_0)^2 - n_0^2)\gamma E_1/T]} = \frac{\exp(n_0/5.33) \sum_{n_{CR}-n_0}^{n_{PI}-n_0} \exp(x/5.33 + x^2/14.42)}{\sum_{n_{CR}-n_0}^{n_{PI}-n_0} \exp(x^2/14.42)}. \quad (48)$$

Здесь x принимает целые значения в указанных пределах суммирования. Выполнив суммирование, получим аппроксимирующую атомарный коэффициент обогащения функцию от n_0 :

$$\beta_A = \exp(0.54n_0 - 4.9), \quad (49)$$

которая хорошо сшивается при $n_0 = 13.5$ и 14 с функциями для обогащения на плато (21), (47). Для корректного применения соотношений (47), (48) и (49) необходимо убедиться в выполнении условия (44). Найдем диапазон n_0 , в котором оно выполняется. Если $n_0 \leq 13.5 < n_{CR}$, то в (43) суммирование идет в области плато и

$$\tau_{AM} = \left[2^{1414}\text{N}_2 K_{CR} f^{Tr}(n_0)(n_0 + 1)(1 + \beta_M\beta_{0M}) \sum_{n_{CR}}^{n_P} (n + 1)^{-1} \right]^{-1} < [2^{1414}\text{N}_2 K_{CR} f^{Tr}(n_0)(n_0 + 1)/n_{CR}]^{-1} < 7 \cdot 10^{-3} \text{ s}.$$

При $15 \leq n_0 \leq 17$ с учетом малости $\beta_M(n)\beta_{0M}$:

$$\tau_{AM} \cong \left[2^{1414} N_2 K_{CR} \sum_{n_{CR}}^{n_{PI}} 1414 f(n) \right]^{-1} \cong \left[2^{1414} N_2 K_{CR} \times f(0) \exp(-n_0^2/14.42) \sum_{n_{CR}-n_0}^{n_{PI}-n_0} \exp(x^2/14.42) \right]^{-1}. \quad (50)$$

Вычисления для $n_0 = 15, 16, 17$ дают соответственно значения $\tau_{AM} \approx 0.05, 0.15, 0.5$ s. Выше мы получили оценки для $\tau_M \approx 0.3$ s, $\tau_A \approx 0.7$ s. Видно, что максимальная величина n_0 , при которой формула (46) еще применима, находится вблизи $n_0 \cong 16$. При этом атомарный коэффициент обогащения (49) может достигнуть значения $\beta_A^{\max} \cong 42$. Заметим, что в выражения для β_A (48), (49) константа атомно-молекулярного обмена K_{CR} непосредственно не входит, но в соответствии с (50) от ее величины, а также от величины n_{CR} зависят максимальные значения n_0 и n_{PI} , до которых справедливо рассматриваемое приближение. Близость предсказываемой максимальной величины β_A^{\max} к максимальному экспериментальному значению $\beta_A^{\max} = 34$ указывает на достоверность использованных нами значений параметров K_{CR} и n_{CR} . Отметим также, что если бы не было промежуточного режима умеренного отклонения от равновесия и соответственно областей инверсной заселенности колебательных уровней при $n_0 < n < n_I$, то, как видно из рис. 3, уже при $n_0 \geq 13.5$ верхняя граница плато ушла бы в область $n_P < n_{CR}$, где атомно-молекулярный обмен невозможен ($\tau_{AM} \rightarrow \infty$), и максимальный коэффициент атомарного обогащения не превысил бы величины (см. (21), (47) и рис. 4) $\beta_A = \beta_M \leq \exp[(13.5 - 0.675)/5.33] \cong 11 \ll \beta_A^{\max}$.

2.3.3. Анализ зависимости коэффициента атомарного обогащения от времени протекания газа по послеразрядной зоне, сравнение с экспериментом

На рис. 1 помимо экспериментальных данных по атомарному коэффициенту обогащения по функциям (21), (47), (49) с использованием соотношений (28), (38) и (39) построены аппроксимирующие расчетные кривые для $T = 300$ K, $T_{ch} = 400$ K, времени дезактивации колебательной энергии на стенке $\tau_M = 270$ ms и различных значений мощности накачки колебательной энергии в расчете на одну молекулу, W . Видно, что до $t \cong 1700$ ms экспериментальные точки, по крайней мере, качественно неплохо описываются аппроксимирующими кривыми при указанном времени дезактивации в диапазоне значений мощности накачки $W \cong 70-210$ eVs⁻¹mol⁻¹. Полученный разброс значений W может быть вполне обусловлен используемой в эксперименте методикой возбуждения колебательных уровней при помощи генератора импульсных напряжений: для разных скоростей протока и давлений газа рассчитанная полная мощность на молекулу в разряде

принимала, как указано выше, значения в пределах $W_T \cong 250-750$ eVs⁻¹mol⁻¹. Видно, что полученный из аппроксимации относительный разброс значений мощности накачки колебательной энергии молекул и экспериментальный относительный разброс полной мощности разряда примерно равны. При этом только около 30% генерируемой в разряде мощности уходило в итоге собственно на возбуждение колебаний молекул. Отметим также, что полученное значение характерного времени дезактивации колебательной энергии на стенке кварцевой трубки ($\tau_M = 270$ ms) позволяет независимо оценить величину вероятности колебательной дезактивации молекул азота на ней (см. (24)) $\gamma_M^{\text{exp}} \cong 1.1 \cdot 10^{-4}$. Она оказалась близкой к величине вероятности, использованной для предварительной оценки $\tau_M - \gamma_M \approx 1 \cdot 10^{-4}$ [26,27].

Как было получено выше, при заданной мощности W средняя колебательная энергия молекулы с ростом времени протекания в соответствии с (28) проходит через максимум при $t = t_{\max} = 0.83\tau_M = 225$ ms (рис. 5), в котором при рассматриваемых величинах мощности накачки принимает значения $\epsilon_{\max} \cong 0.98-2.94$ eV mol⁻¹. Согласно (38), при этом n_0 принимает минимальные значения, находящиеся в диапазоне $n_0^{\min} \cong 2.3-6.3$, которому соответствует разброс минимальных значений коэффициента атомарного обогащения (см. (21), (47)) $\beta_A^{\min} \cong 1.35-2.9$. На рис. 1 тенденция пологого минимума вблизи этих значений прослеживается и в экспериментальных данных, несмотря на то, что непосредственно в окрестности $t = 225$ ms экспериментальные точки отсутствуют. Далее по мере увеличения времени протекания до $t \cong 1400-1700$ ms средняя колебательная энергия молекул ϵ падает, а n_0 и соответственно β_A растут. При $n_0 \cong 16$ β_A приближается к расчетному значению $\beta_A^{\max} \cong 42$, проходя вблизи экспериментальных точек $\beta_A \cong 21$ и $\beta_A \cong 34$. При дальнейшем увеличении времени протекания и достижения значений $n_0 \geq 17$ характерное время атомно-молекулярного обмена τ_{AM} начинает превосходить характерные времена τ_M и τ_A . С этого момента процессами атомно-молекулярного обмена можно пренебречь. Кроме того, можно не учитывать и прямую диссоциацию молекул. Действительно, как следует из (29), (31), (32), (33) и (34), в рассматриваемых экспериментальных условиях при $n_0 \cong 17$:

$$\left(\frac{d^{15}N}{dt} \right)_D \ll \left(\frac{d^{14}N}{dt} \right)_D \approx 10^4 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1} \ll 10^{10} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1} \\ < \left| \left(\frac{d^{14(15)}N}{dt} \right)_R \right| = \frac{14(15)N}{\tau_A}$$

(здесь мы учли, что степень диссоциации молекул обоих видов $1 \cdot 10^{-4} < \delta < 2 \cdot 10^{-2}$).

Таким образом, начиная с момента, когда $n_0 \approx 17$, основной процесс, который влияет на концентрацию атомов в потоке, это их рекомбинация на стенках трубки. При этом, как следует из (29) и (30), дополнительное обогащение, обусловленное отличием масс изотопов,

составит

$$\beta_{AR} = \exp(t/^{14}\tau_A - t/^{15}\tau_A) = \exp(0.034t/^{14}\tau_A).$$

Для $^{14}\tau_A \cong 0.7\text{ s}$ и максимального в наших опытах времени протекания по послеразрядной зоне $t = 4.5\text{ s}$ дополнительное обогащение не превысит $\beta_{AR} \cong 1.2$ и, следовательно, в предложенной модели должно с небольшой точностью сохраняться обогащение, достигнутое на предыдущем этапе (слабое влияние отличия скоростей рекомбинации на отношении концентраций атомов разных изотопов позволило нам не учитывать его при составлении и решении уравнений (40)). Заметим, что параметры состояния молекулярной фазы при этом продолжают меняться с характерным временем τ_M . Однако, если время протекания газа приближается к времени продольной диффузии ($t \rightarrow \tau_{DL} \approx 8\text{ s}$), то рассматриваемая модель становится плохо применимой: при этом средняя колебательная энергия молекул ε и температура T_1 в выделенном заданном объеме газа будут определяться не только взаимодействием молекул со стенками трубки в месте нахождения объема, но и перемешиванием с молекулами из соседних областей, что приведет к некоторому усреднению результирующих ε и T_1 и соответствующего им коэффициента обогащения $\langle \beta_A(t) \rangle < \beta_A^{\max}$. К уменьшению коэффициента обогащения может приводить и диффузионное перемешивание атомов, образовавшихся при атомно-молекулярном обмене с молекулами с разными ε и T_1 . В итоге зависимость $\beta_A(t)$ должна пройти помимо минимума еще и через максимум. Приведенные соображения подтверждаются экспериментально: как указано выше, при временах протока $t = 2530$ и 4500 ms значения наблюдаемого коэффициента обогащения равны соответственно $\beta_A = 23.6$ и 7.9 , что заметно меньше максимального достигнутого значения $\beta_A^{\max} = 34$ при $t = 1667$ (рис. 1).

Заключение

В работе рассмотрены и проанализированы различные физические процессы, которые могут приводить к обогащению атомарной компоненты азота изотопом ^{15}N при движении по кварцевой трубке неравновесно возбужденного газа после выхода из зоны электрического разряда. Учтены процессы диссоциации колебательно-возбужденных молекул, атомно-молекулярного обмена, рекомбинации атомов и дезактивации колебательной энергии молекул на поверхности трубки. Получена и решена система дифференциальных уравнений, определяющая зависимости концентраций атомов ^{14}N и ^{15}N от времени t протекания газа по послеразрядной зоне в измерительной трубке. Рассмотрен частный случай быстрого атомно-молекулярного обмена, когда $\tau_{AM} \ll \tau_A, \tau_M$, и найдены условия, при которых он реализуется для азота. При поступательной температуре газа $T = 300\text{ K}$ степень возбуждения колебательных уровней молекул

должна быть такой, чтобы положение минимума триновского распределения было не выше уровня $n_0 \cong 16$, что соответствует колебательной температуре не ниже $T_1 \cong 1556\text{ K}$ и реализации условий сильного и промежуточного отклонений от равновесия. Показано, что при таких условиях и степени диссоциации молекул $\delta > 1 \cdot 10^{-4}$ основной процесс, который приводит к обогащению атомарной компоненты тяжелым изотопом ^{15}N , это атомно-молекулярный обмен. Высокое атомарное обогащение обусловлено активационным характером атомно-молекулярного обмена: в нем участвуют лишь молекулы азота, находящиеся на колебательных уровнях выше некоторого критического $n \geq n_{CR} \cong 16.5$ и для которых достигается высокая степень молекулярного обогащения. При этом коэффициент атомарного обогащения определяется средним значением коэффициента молекулярного обогащения на этих уровнях (см. (46)).

Выражение для коэффициента атомарного обогащения азота β_A в случае быстрого атомно-молекулярного обмена представлено в виде зависимости от числа n_0 во всем допустимом диапазоне $n_0 \leq 16$ (см. (21),(47),(49)). Для получения зависимости β_A от времени была найдена зависимость n_0 от средней колебательной энергии молекулы ε ((38), (39)) и зависимость $\varepsilon(t)$ (28). Последняя определяется в основном величиной мощности накачки колебательной энергии в разряде W и характерным временем дезактивации колебательной энергии на поверхности кварцевой трубки τ_M . Подбором этих параметров удалось вполне удовлетворительно аппроксимировать экспериментальные данные (временной ход и абсолютную величину) по $\beta_A(t)$ в области применимости приближения (при $n_0 \leq 16$ и $t \leq 1700\text{ ms}$), что указывает на адекватность предложенной модели (рис. 1). Полученная при аппроксимации величина мощности накачки позволила оценить долю полной мощности разряда, идущей, собственно, на возбуждение колебаний молекул. Она составила примерно 30%.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.И. Макаров. Почвоведение, **12**, 1432 (2009). [M.I. Makarov. Eurasian Soil Sci., **42**(12), 1335–1347 (2009).]
- [2] R.F. Follett. Commun. Soil Sci. Plant Anal., **32**(7–8), 951 (2001).
- [3] H. Förstel. Isot. Environ. Health S., **32**(1), 1 (1996).
- [4] Ю.М. Логинов, Л.П. Похлебкина. В кн.: *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В.Ю. Баранова (ИздАТ, М., 2000), с. 684.
- [5] С.В. Алексеев, В.А. Зайцев. *Нитридное топливо для ядерной энергетики* (Техносфера, М., 2013)

- [6] В.И. Рачков, Е.О. Адамов. *Сб. докл. отрасл. конф. по теме „Замыкание топливного цикла ядерной энергетики на базе реакторов на быстрых нейтронах“* (Томск, Россия, 2018), с. 6.
- [7] С.Е. Treanor, J.W. Rich, R.G. Rehm. *J. Chem. Phys.*, **48** (4), 1798 (1968).
- [8] Б.Ф. Гордиец, С.А. Жданок. В кн.: *Неравновесная колебательная кинетика*, под ред. М. Капителли (Мир, М., 1989), с. 61. [B.F. Gordiets, S. Zhdanok. In: *Nonequilibrium vibrational kinetics*, ed. by M. Capitelli (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986), p. 47–84.]
- [9] М. Каччиогоре, М. Капителли, С. де Бенедиктиси, М. Дилонардо, К. Горсе. В кн.: *Неравновесная колебательная кинетика*, под ред. М. Капителли (Мир, М., 1989), с. 13. [M. Cacciatore, M. Capitelli, S. De Benedictis, M. Dilonardo, C. Gorse. In: *Nonequilibrium vibrational kinetics*, ed. by M. Capitelli (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986), p. 5–46.]
- [10] Б.Ф. Гордиец, Ш.С. Мамедов. *Квантовая электроника*, **2** (9), 1992 (1975). [B.F. Gordiets, Sh.S. Mamedov. *Sov. J. Quant. Electron.*, **5** (9), 1082 (1975).]
- [11] Э.М. Беленов, Е.П. Маркин, А.Н. Ораевский, В.И. Романенко. *Письма в ЖЭТФ*, **18** (3), 196 (1973). [E.M. Belenov, E.P. Markin, A.N. Oraevskii, V.I. Romanenko. *JETP Lett.*, **18** (3), 116 (1973).]
- [12] V. Kudrle, A. Tálský, J. Janča. *Proc. of XXIV–ICPIG* (Warsaw, 1999), **1**, p. 167.
- [13] Н.М. Горшунов, С.В. Гуденко. *Письма в ЖЭТФ*, **77** (4), 192 (2003). [N.M. Gorshunov, S.V. Gudenko. *JETP Lett.*, **77** (4), 162 (2003).]
- [14] В.М. Акулинцев, Н.М. Горшунов, Ю.П. Нешименко. *Химия высоких энергий*, **15** (2), 165 (1981).
- [15] Б.Т. Байсова, С.Л. Долганева, В.И. Струнин, Н.Н. Струнина, И.А. Тихомиров. *ЖТФ*, **71** (5), 25 (2001). [B.T. Baisova, S.L. Dolganeva, V.I. Strunin, N.N. Strunina, I.A. Tikhomirov. *Tech. Phys.*, **46** (5), 529 (2001).]
- [16] В.И. Струнин, Н.Н. Струнина, Б.Т. Байсова. *ЖТФ*, **76** (2), 21 (2005). [V.I. Strunin, N.N. Strunina, B.T. Baisova. *Tech. Phys.*, **51** (2), 163 (2006).]
- [17] Д.И. Словецкий. *Механизмы химических реакций в неравновесной плазме* (Наука, М., 1980).
- [18] M. Tinkham, M.P. Strandberg. *Phys. Rev.*, **97** (4), 937 (1955).
- [19] S. Krongelb, M.P. Strandberg. *J. Chem. Phys.*, **31** (5), 1196 (1959).
- [20] Г.Д. Биллинг. В кн.: *Неравновесная колебательная кинетика*, под ред. М. Капителли (Мир, М., 1989), с. 104. [G.D. Billing. In: *Nonequilibrium vibrational kinetics*, ed. by M. Capitelli (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986), p. 85–112.]
- [21] G.D. Billing, E.R. Fisher. *Chem. Phys.*, **43** (3), 395 (1979).
- [22] A. Lofthus, P.H. Krupenie. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6** (1), 113 (1977).
- [23] Ш.С. Мамедов. *Тр. ФИАН*, **107**, 3 (1979).
- [24] A.A. Likalter, G.V. Naidis. *Chem. Phys. Lett.*, **59** (2), 365 (1978).
- [25] М. Капителли, К. Горсе, А. Рикар. В кн.: *Неравновесная колебательная кинетика*, под ред. М. Капителли (Мир, М., 1989), с. 360. [M. Capitelli, C. Gorse, A. Ricard. In: *Nonequilibrium vibrational kinetics*, ed. by M. Capitelli (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986), p. 315–337.]
- [26] В.А. Шахатов, О.А. Гордеев. *ЖТФ*, **75** (12), 56 (2005). [V.A. Shakhmatov, O.A. Gordeev. *Tech. Phys.*, **50** (12), 1592 (2005).]
- [27] V.P. Zhdanov, K.I. Zamaraev. *Catal. Rev.*, **24** (3), 373 (1982).
- [28] И.Н. Бровикова, Э.Г. Галиаскаров. *Химия высоких энергий*, **37** (5), 386 (2003). [I.N. Brovikova, E.G. Galiaskarov. *High Energ. Chem.*, **37** (5), 341 (2003).]
- [29] Б.Е. Жестков, С.Н. Козлов, Е.Н. Александров. *ТВТ*, **57** (3), 361 (2019). [B.E. Zhestkov, S.N. Kozlov, E.N. Alexandrov. *High Temp.*, **57**, 329 (2019).]