

02;03;04;12

©1994 г.

ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В НЕРАВНОВЕСНОЙ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ

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

Измерены степени диссоциации изотопов $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ в неравновесной газоразрядной плазме. Установлено, что в условиях слабого колебательного возбуждения CO_2 молекулы в тлеющем разряде диссоциируют в результате прямого электронного удара, вызывающего переход молекул из основного электронного состояния в отталкивательное возбужденное. Этот процесс в неравновесных условиях сопровождается прямым изотопическим эффектом — степень диссоциации $\alpha(636)$ тяжелого изотопа $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ превышает степень диссоциации $\alpha(626)$ легкого изотопа $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. В условиях сильного колебательного возбуждения, когда основной канал диссоциации связан с эффективным VV -обменом в пределах антисимметричной моды колебаний (тлеющий разряд в лазерной смеси, мощный СВЧ разряд), ситуация противоположная — степень диссоциации $\alpha(636)$ заметно меньше $\alpha(626)$. Наблюдаемый обратный изотопический эффект носит достаточный общий характер и соответствует быстрым реакциям, стимулируемым колебательным возбуждением.

1. Качественные соображения

Для неравновесных молекулярных систем релаксация внутренней энергии является, как правило, стадией, предшествующей химическим превращениям. При этом релаксационная стадия не только определяет скорость химических превращений, но и сама может зависеть от этих превращений. Интерес вызывают вопросы, связанные с взаимовлиянием колебательной кинетики молекул и физико-химических превращений.

1.1. Взаимосвязь колебательных распределений молекул с близкими колебательными квантами. Рассмотрим газ двухатомных молекул, состоящих из смеси изотопов A и B , когда компонента A с большей массой образует малую примесь, т.е. $N_A \ll N_B$ (N_i — концентрация соответствующих молекул). Энергия колебаний молекул описывается известным соотношением для ангармоничных осцилляторов [1]

$$E_n^i = E_1^i - \Delta E^i n(n-1), \quad i = A, B; \quad n = 0, 1, \dots \quad (1)$$

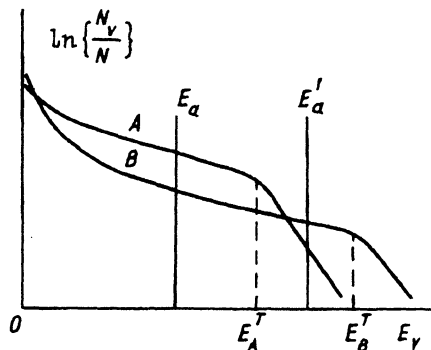


Рис. 1. Колебательные функции распределения молекул двух изотопов *A* и *B*.

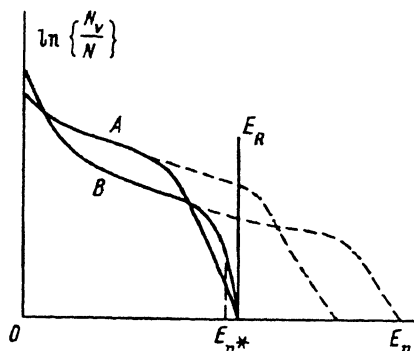


Рис. 2. Колебательные функции распределения молекул двух изотопов *A* и *B* при наличии быстрой реакции с энергетическим порогом E_R

Здесь E_1^i — энергия 1-го колебательного уровня, ΔE^i — ангармонизм молекулы, n — номер колебательного уровня. Обычно $\Delta E^A \sim \Delta E^B$, а $E_1^A < E_1^B$. В этих условиях в формировании функции распределения молекул *B* по колебательным уровням f_n^B ведущую роль играют VV -процессы (процессы обмена колебательными квантами между молекулами одного и того же изотопа), а VV' -процессы (процессы обмена колебательными квантами между молекулами разных изотопов) не участвуют. Функция распределения f_n^A , наоборот, формируется при доминировании VV' -процессов. Тогда можно показать [1], что в существенно неравновесных условиях f_n^A копирует f_n^B со сдвигом на p уровней, т.е.

$$f_n^A = \text{const} \cdot f_{n+p}^B \quad (2)$$

где const определяется из условия нормировки $\sum_n f_n^A = 1$, а

$$p = \frac{(E_1^B - E_1^A)}{2\Delta E^A}.$$

Физически это объясняется тем, что наибольший вклад в формирование f_n^A вносят резонансные VV' -процессы обмена квантами между *A* и *B*. Сказанное иллюстрируется рис. 1, где схематически представлены колебательные функции распределения молекул двух изотопов *A* и *B*. Различие в степени колебательного возбуждения может приводить к изотопическим эффектам для процессов, стимулируемых колебательным возбуждением.

1.2. Проявление прямого изотопического эффекта. Нетрудно понять, что если энергия активации процесса $E_a < E_A^T$; E_B^T (E_A^T и E_B^T — значения энергий, при которых из-за колебательно-поступательной VT -релаксации происходит срыв плато функций распределения молекул для тяжелого и легкого изотопов соответственно), то скорость такого процесса будет выше для тяжелого изотопа.

Впервые идея использования таких реакций для разделения изотопов была высказана в [2] (см. также обзор [3], содержащий анализ теоретических и экспериментальных работ по этому вопросу).

1.3. Проявление обратного изотопического эффекта. Из рис. 1 также следует, что если молекулы участвуют в процессе, активационный барьер которого E'_a удовлетворяет условию $E'_a < E'_a < E'_B$, то будет наблюдаться "обратный" изотопический эффект, т.е. скорость реакции будет выше для легкого изотопа. На возможность такого рода эффекта обращалось внимание в теоретической работе [4]. Там же указывалось, что обратный изотопический эффект может быть реализован лишь в сравнительно узком температурном диапазоне, когда из-за меньшего колебательного кванта тяжелого изотопа VT -процессы уже заметно сказываются на f_n^A , в то время как для f_n^B их влияние еще несущественно. При повышении газовой температуры T , E'_a может попасть в зону срыва как f_n^A , так и f_n^B . В этом случае реакция в целом будет малоэффективна. При понижении T E'_a становится больше E'_a и формируется прямой изотопический эффект.

1.4. Проявление обратного изотопического эффекта для быстрых реакций, стимулируемых колебательным возбуждением. Цитированные выше соображения справедливы, если скорости реакций, в которых принимают участие молекулы, малы по сравнению с характерными скоростями VV -, VV' - и VT -процессов. В этом случае влиянием реакций на формирование функций распределения f_n^A и f_n^B можно пренебречь. Рассмотрим теперь обратную ситуацию. Допустим, что молекулы с энергией E_R вступают в реакцию, скорость которой существенно превышает скорости VV -, VV' - и VT -процессов. Для определенности предположим, что E_R приходится на область плато функций f_n^A и f_n^B (рис. 2). Проанализируем сначала, как в этом случае будет выглядеть f_n^B .

Напомним [1], что плато функции распределения f_n^B формируется при доминирующей роли резонансных VV -процессов при обязательном наличии канала диссипации колебательной энергии на уровнях $n > n_{kp}$ (n_{kp} — номер колебательного уровня, где происходит срыв плато распределения). Эта диссипация может в общем случае быть связана не только с VT -процессами, но и с любыми другими, в том числе и с быстрой химической реакцией. Поэтому ясно, что для $E_n^B \ll E_R$ функция f_n^B будет такой же, как и в отсутствие быстрой реакции.

В окрестности точки $E \sim E_R$ произойдет срыв плато f_n^B и при $E > E_R$ $f_n^B = 0$. Что касается функции f_n^A , то качественно понятно, что при доминировании резонансных VV' -процессов, когда молекулы тяжелого изотопа A , находящиеся на колебательном уровне n , взаимодействуют с наивысшей эффективностью с молекулами легкого изотопа B , находящимися на уровне $(n + p)$, f_n^A будет по-прежнему копировать f_n^B со сдвигом на p уровней. Выход функции f_n^A на уровни с $E_n^A \sim E_R$ будет обусловлен уже менее эффективными нерезонансными VV' -процессами, так как при $n + p > n_{kp}$ $f_{n+p}^B = 0$. (n_{kp} определяется из условий $E_{n_{kp}} < E_R$, $E_{n_{kp}+1} > E_R$). Ясно, что в данном случае в

области $E \sim E_R$ копирование будет носить приблизительный характер (при точном копировании молекулы A просто не вступали бы в реакцию). Будем считать для простоты, что $n_{kp}^A = n_{kp}^B = n^*$, тогда для скоростей реакций Π для изотопов B и A при одноквантовых переходах справедливы следующие выражения:

$$\Pi_{n^*}^B = N_B^2 \sum_{k \geq 1} Q_{n^*, n^*+1}^{n^*-k+1, n^*-k} f_{n^*}^B f_{n^*-k+1}^B, \quad (3)$$

$$\Pi_{n^*}^A = N_A N_B \sum_{k \geq 1} Q(AB)_{n^*, n^*+1}^{n^*-k+1, n^*-k} f_{n^*}^A f_{n^*-k+1}^B, \quad (4)$$

где $Q_{n, n+1}^{m+1, m}$ — константа скорости колебательного обмена.

Очевидно, что $Q_{n^*, n^*+1}^{n^*-k+1, n^*-k} > Q(AB)_{n^*, n^*+1}^{n^*-k+1, n^*-k}$ из-за большего дефекта резонанса для VV' -процессов при столкновении молекул A с молекулами B , кроме того $f_{n^*}^A < f_{n^*}^B$. Следовательно, эффективность реакции $(\Pi_{n^*}^i / N_i)$ для легкого изотопа B будет выше. Таким образом, в случае быстрой реакции, стимулируемой колебательным возбуждением, всегда будет наблюдаться обратный изотопический эффект. Данное рассмотрение носит качественный характер. Количественный анализ эффекта затруднен из-за отсутствия надежных данных по константам VV - и VV' -обмена для высоковозбужденных молекул и сложного химического состава. Поэтому решающим аргументом в пользу вышесказанных качественных рассуждений может в настоящее время служить лишь соответствующий эксперимент.

2. Экспериментальное наблюдение плазмохимической конверсии углекислого газа в окись углерода

2.1. Методика измерений, экспериментальная техника. В качестве экспериментально исследуемого процесса была выбрана диссоциация углекислого газа в неравновесных условиях плазмы тлеющего и СВЧ разрядов. В отличие от других этот процесс, с одной стороны, один из наиболее легко осуществимых, а с другой стороны, представляет большой интерес в практическом отношении [5]. Углекислый газ представляет собой естественную смесь изотопов. В частности, изотоп $C^{13}O_2^{16}$ образует малую примесь (1.1%) к основному изотопу $C^{12}O_2^{16}$. Определялась концентрация молекул $C^{13}O^{16}$ и $C^{12}O^{16}$ на выходе рабочего газа из зоны разряда, через которую прокачивался газ. Измерения проводились в газе, охлажденном до комнатной температуры. Для этой цели нами применялась методика абсорбционной спектроскопии с применением частотно перестраиваемых диодных лазеров (ДЛС). Этим же методом измерялись значения газовых и колебательных температур молекул непосредственно в зоне разряда. Схема спектрометра и методика проведения измерений описаны в [6,7]. Схема СВЧ плазмохимического реактора приведена в [8]. Тлеющий разряд осуществлялся в стеклянной разрядной трубке при

слабой прокачке газа $\sim 1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Внутренний диаметр трубки 0.5 см, длина разрядного промежутка 10 см.

2.2. Диссоциация CO_2 в отсутствие селективного возбуждения колебательных мод. Рассмотрим сначала особенности диссоциации углекислого газа в тлеющем разряде. Известно, что при пониженном давлении основной вклад дает диссоциация CO_2 через электронно-возбужденные состояния 1B_2 и 3B_2 , заселяемые прямым электронным ударом [4]. Особенность нижних электронных термов в молекуле CO_2 такова, что диссоциация электронным ударом из основного колебательного состояния требует на акт энергии не менее 8 эВ. В то время как для диссоциации из колебательно-возбужденных состояний, например 00^0_1 , требуется ~ 5.5 эВ. В плазме тлеющего разряда в CO_2 значения средних энергий электронов составляют обычно величины $2 \dots 3$ эВ [9]. Нетрудно поэтому понять, что возбуждение состояний 1B_2 и 3B_2 будет в основном происходить с колебательно-возбужденных состояний. В разряде в чистом CO_2 не удастся осуществить возбуждение какой-либо колебательной моды с резко выраженной селективностью. В исследуемых условиях ($\rho_{\text{CO}_2} = 7 \text{ Тор}$, $J = 5 \dots 15 \text{ мА}$) $T \leq T_1 = T_2 \sim 600 \text{ К}$, $T_3 \sim 1000 \text{ К}$ (T_1, T_2, T_3 — значения температур симметричной, деформационной и антисимметричной моды колебаний молекулы CO_2). Очевидно, что заселенность нижних колебательных состояний для изотопа $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$ будет выше, чем для $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$, так как величины колебательных квантов для него меньше, чем для основной компоненты (для антисимметричной моды $E_1(\text{C}^{12}\text{O}_2^{16})_2 = 2349.14 \text{ см}^{-1}$, а $E_1(\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}) = 2283.49 \text{ см}^{-1}$). В

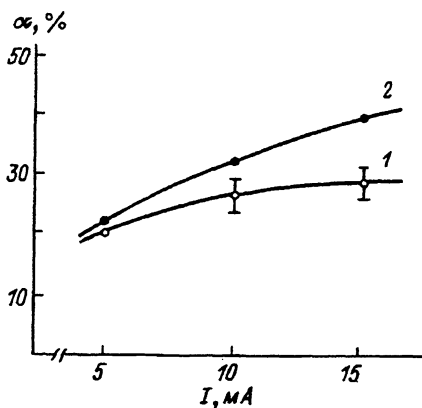


Рис. 3. Зависимость степени диссоциации углекислого газа от тока разряда.

Тлеющий разряд в CO_2 , $\varnothing = 5 \text{ мм}$, $P = 7 \text{ Тор}$; 1 — $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$, 2 — $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$.

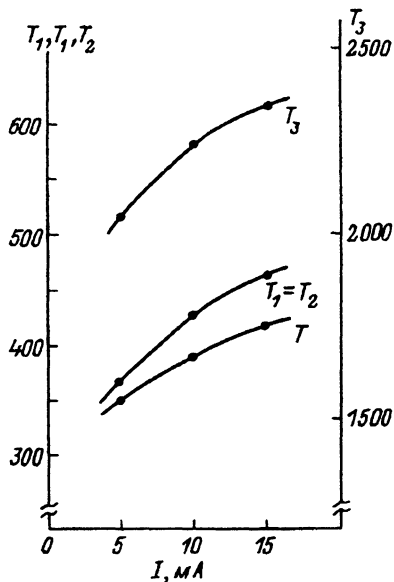


Рис. 4. Зависимость газовой T и колебательных температур T_1, T_2, T_3 для $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$ от тока разряда.

Давление смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ (1:1:5), $P = 14 \text{ Тор}$, $\varnothing = 5 \text{ мм}$.

таких условиях должен наблюдаться прямой изотопический эффект, что и подтверждается данными рис. 3, где представлены зависимости степени диссоциации углекислого газа от тока разряда для $C^{13}O_2^{16}$ и $C^{12}O_2^{16}$. Из рисунка видно, что при токе $J = 15$ мА степень диссоциации изотопа $C^{13}O_2^{16}$ в 1.35 раза превышает степень диссоциации для $C^{12}O_2^{16}$.

2.3. Диссоциация CO_2 при селективном возбуждении антисимметричной моды колебания. Интересно проанализировать процесс диссоциации углекислого газа при селективном возбуждении антисимметричной моды колебания. Энергия диссоциации CO_2 $E_d = 5.5$ эВ $\cong 44360$ см $^{-1}$ мала по сравнению с энергией диссоциации по адиабатическому каналу для антисимметричной моды ($E_d^{as} = 7.2$ эВ). В этом случае колебательное возбуждение антисимметричной моды через VV -обмен будет происходить до энергии 5.5 эВ ($n_{cr} = 21$; $E_{n_{cr}}(C^{12}O_2^{16}) \cong 44090$ см $^{-1}$, $E_{n_{cr}}(C^{13}O_2^{16}) \cong 43030$ см $^{-1}$) с последующим быстрым неадиабатическим переходом $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1B_2, ^3B_2$, т.е. ситуация будет аналогична описанной в разделе 1.4 и следует ожидать проявления обратного изотопического эффекта.

Для селективного возбуждения антисимметричной моды колебания CO_2 использовался тлеющий разряд в типичных для активной среды CO_2 лазера. Применялась смесь газов CO_2-N_2-He (1 : 1 : 5) при давлениях $p = 14$ Тор и значениях тока разряда $J = 5 \dots 15$ мА. На рис. 4 представлены зависимости температур T, T_1, T_2 и T_3 от тока разряда, полученные нами для молекул $C^{12}O_2^{16}$. Видно, что во всем диапазоне исследуемых условий наблюдается заметный (более чем в 5 раз) отрыв T_3 от $T_1 = T_2$ и T , что свидетельствует о реализации режима селективного возбуждения антисимметричной моды. В этих условиях формируется квазистационарное колебательное распределение, причем энергия диссоциации E_d будет приходиться на область плато распределения. Действительно, легко показать, что в исследуемых условиях значение колебательного квантового числа n_0 , соответствующего минимуму трипловской функции [1]

$$n_0 = \frac{E_1}{2\Delta E} \cdot \frac{T}{T_3} + \frac{1}{2} \approx 17 < n_{cr} = 21.$$

В подобных условиях за счет VV -обмена вдоль оси колебательной энергии будет сформирован поток молекул. И этот канал диссоциации может стать доминирующим по сравнению с диссоциацией прямым электронным ударом.

На рис. 5 представлены степени диссоциации $C^{12}O_2^{16}$ и $C^{13}O_2^{16}$ от тока разряда в смеси CO_2-N_2-He (1 : 1 : 5). Видно, что в данном случае во всем диапазоне исследуемых условий наблюдается обратный изотопический эффект — степень диссоциации $C^{12}O_2^{16}$ приблизительно в 1.8 раз превышает степень диссоциации $C^{13}O_2^{16}$. Нетрудно понять, что какая-то часть молекул CO_2 диссоциирует в разряде в результате прямого электронного удара. Этот процесс должен сопровождаться прямым изотопическим эффектом (см. выше), однако селективное возбуждение антисимметричной моды, характерное для исследуемых

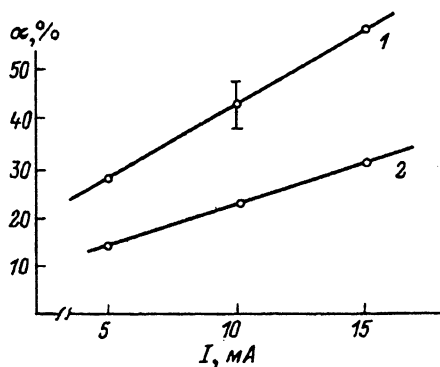


Рис. 5. Зависимость степени диссоциации углекислого газа от тока разряда.

Глеющий разряд в смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ (1:1:5), $\varnothing = 5$ мм, $P = 15$ Тор; 1 — $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$, 2 — $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$.

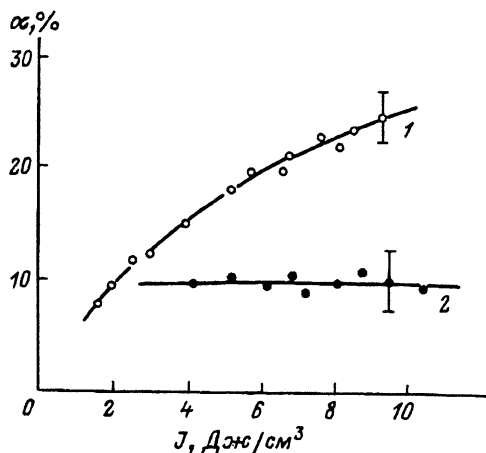


Рис. 6. Зависимость степени диссоциации углекислого газа от энерговклада в СВЧ разряде.

Давление углекислого газа $P = 100$ Тор, мощность магнетрона поддерживается постоянной, варьируется расход газа; 1 — $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$, 2 — $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$.

условий, приводит к тому, что доминирующим каналом диссоциации становится колебательное возбуждение молекул CO_2 до границы диссоциации, сопровождаемое обратным изотопическим эффектом.

Помимо этого, были проведены эксперименты по разложению CO_2 в СВЧ разряде при средних давлениях. В соответствии с [5,8] в этих условиях электроны плазмы возбуждают в основном нижние колебательные уровни молекул CO_2 , тогда как высокие уровни заселяются в процессе VV -обмена. В рассматриваемых процессах основную роль должны играть колебания, относящиеся к антисимметричной моде, как наименее взаимодействующей с поступательными степенями свободы. В антисимметричной моде CO_2 можно сосредоточить значительную часть энергии, вкладываемой в СВЧ разряд.

На рис. 6 представлена зависимость степени диссоциации углекислого газа для изотопов $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$ и $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$ от энерговклада J в разряд. Мощность магнетрона, питающего разряд, поддерживалась постоянной, варьировался расход газа. Видно, что в исследуемых условиях ($p \sim 100$ Тор) с увеличением энерговклада степень диссоциации $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$ охраняет постоянное значение ($\alpha \approx 10\%$), в то время как степень диссоциации $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$ монотонно возрастает. В области больших энерговкладов наблюдается заметное превышение указанной величины для изотопа $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$. Так, при $J = 7$ Дж/см³ степень диссоциации $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$ в 2.5 раза превышает степень диссоциации $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$. Таким образом, как и следовало ожидать, процесс диссоциации CO_2 в СВЧ разряде сопровождается обратным изотопическим эффектом.

Впервые обратный изотопический эффект наблюдался нами экспериментально именно при плазмохимическом разложении углекислого газа в СВЧ разряде [10]. В [10] дана качественная интерпретация эффекта в соответствии с разделом 1.3. Вместе с тем анализ, проведен-

ный в настоящей работе, показывает, что наблюдаемое явление как при разложении CO_2 в СВЧ разряде, так и в условиях тлеющего разряда в смеси CO_2-N_2 —He связано прежде всего с наличием быстрой реакции диссоциации. Именно это обстоятельство и объясняет тот факт, что мы наблюдали обратный изотопический эффект в широком интервале условий, в том числе и температур газа.

Заключение

В работе проанализированы изотопические эффекты, возникающие при разложении углекислого газа в неравновесной плазме. Впервые показана связь степени колебательного возбуждения молекул с характером изотопических эффектов. Полученные результаты могут быть, по нашим представлениям, полезны для разработки методов обогащения стабильных изотопов.

Авторы очень признательны В.Д.Русанову, А.А.Фридману и Н.Н.Соболеву за стимулирующие обсуждения работы и ее поддержку.

Эта работа была поддержана Soros Humanitarian Foundations Grant awarded by the American Physical Society.

Список литературы

- [1] Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
- [2] Беленов Э.М., Маркин Е.П., Ораевский А.Н., Романенко В.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 18. Вып 3. С. 196–198.
- [3] Рич Дж.У., Бергман Р. // Неравновесная колебательная кинетика / Под. ред. М.Капителли. М.: Мир, 1989. С. 313–338.
- [4] Мачерет С.О., Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. // ДАН СССР. 1980. Т. 225. № 1. С. 98–102.
- [5] Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 415 с.
- [6] Демьяненко А.В., Засавицкий И.И., Очкин В.Н. и др. // Квантовая электрон. 1987. Т. 14. № 4. С. 851–859.
- [7] Zaslavitskii I.I., Islamov R.Sh., Kerimkulov M.A. et al. // J. Sov. Laser Res. 1990. Vol. 11. N 4. P. 361–375.
- [8] Ефимова Ю.Б., Керимкулов М.А., Кириллова В.Г. и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 6. С. 22–26.
- [9] Новгородов М.З. // Тр. ФИАН. Т. 78. С. 60–119.
- [10] Керимкулов М.А., Очкин В.Н., Савинов С.Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 54. Вып. 4. С. 212–215.

Физический институт им.П.Н.Лебедева
Москва

Поступило в Редакцию
26 июля 1993 г.