

# Обогащение изотопом $^{15}\text{N}$ атомарной компоненты азота в послеразрядной зоне

Н. М. Горшунов<sup>1)</sup>, С. В. Гуденко

Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 декабря 2002 г.

После переработки 22 января 2003 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса исследован изотопный состав атомов в послеразрядной зоне импульсного разряда в потоке азота. Показано, что в послеразрядной зоне концентрация атомов убывает, а относительное содержание изотопа  $^{15}\text{N}$  в них возрастает более чем в 30 раз от своего природного значения. Такое изотопическое обогащение атомов азота более чем в четыре раза превосходит соответствующее максимальное значение, предсказываемое существующей теоретической моделью. Анализ экспериментальных результатов указывает на то, что изотопически селективная диссоциация молекул азота происходит в послеразрядной зоне после рекомбинации на поверхности трубки большей части атомов, родившихся в зоне разряда. Предложен механизм, объясняющий возможность получения столь высокого изотопического обогащения атомов азота.

PACS: 31.30.Gs

**Введение.** Об изотопической селективности в заселении верхних колебательных уровней молекул азота  $v$ , возникающей за счет неравновесного колебательного обмена молекул  $^{14}\text{N}_{2(v)}$  и  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}_{(v)}$ , и о возможности обогащения продуктов диссоциации или химической реакции  $\text{N}_{2(v>12)} + \text{O} = \text{NO} + \text{N}$  изотопом  $^{15}\text{N}$  сообщалось в [1]. Однако результаты работ по экспериментальному наблюдению этого эффекта весьма противоречивы. В [2] сообщалось, что при импульсном разряде в смеси азота и кислорода были получены молекулы NO, обогащенные изотопом  $^{15}\text{N}$  в 3 раза при комнатной температуре стенок и в 130 раз при охлаждении стенок жидким азотом. Однако в последующих работах [3, 4] при подобных условиях и более тщательном масс-спектрометрическом анализе были получены обогащения молекул NO, меньшие 1,5. Недавно при исследовании методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) влияния примесей на состав плазмы в послеразрядной зоне СВЧ разряда в азоте при температуре не ниже комнатной обнаружено обогащение изотопом  $^{15}\text{N}$  атомарной компоненты азота в 10–12 раз [5]. Однако в работе [6] теоретически показано, что неравновесный колебательный обмен между изотопическими модификациями молекул азота, находящихся в основном электронном состоянии при температурах выше комнатной, может приводить к максимальному изотопному обогащению продуктов реакций, не большому 8. Несмотря на появление в девяностые годы большого числа пуб-

ликаций, посвященных исследованию возбужденных состояний азота в электрическом разряде, вопрос о противоречивости отдельных экспериментов, а также расчетов и экспериментов по изотопическому обогащению продуктов реакций возбужденных молекул остается открытым. Поэтому ожидаемое согласно теоретическим оценкам и некоторым экспериментам высокое обогащение продуктов реакций изотопом  $^{15}\text{N}$  при неселективном внешнем воздействии на молекулы побуждает к дальнейшим исследованиям в этой области.

Целью настоящей работы является исследование физических эффектов, приводящих к изотопическому обогащению атомов азота, получаемых при прокачке чистого азота через зону импульсного разряда.

**Экспериментальная методика.** В ходе экспериментов поток азота проходил через зону импульсного разряда, где под ударами электронов заселялись различные колебательные и электронные уровни молекул азота и происходила частичная диссоциация молекул. Схема установки приведена на рис.1. Использовался азот марки “особо чистый”, который из баллона 1 через регулирующий расход кран  $K1$  поступал в разрядную кварцевую трубку 2 с внутренним диаметром 0.7 см и длиной 21 см. Электрический разряд вызывался генератором импульсных напряжений 4 при самопробое конденсатора  $C$  на газ в трубке 2. Длительность разряда была около 2 мкс, интервал между импульсами (50–60) мс, напряжение при пробое – несколько киловольт. Удельный энергозатрат в разряд  $\epsilon$  определялся по изменению за вре-

<sup>1)</sup>e-mail: gorshunov@imp.kiae.ru

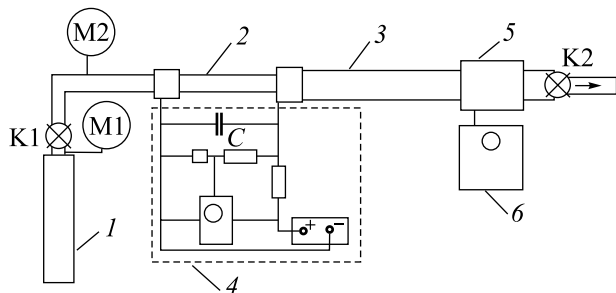


Рис.1. Схема установки: 1 – баллон с азотом, 2 – разрядная трубка, 3 – измерительная трубка, 4 – генератор импульсных напряжений, 5 – резонатор ЭПР спектрометра, 6 – ЭПР спектрометр

мя разряда энергии, запасенной в конденсаторе, количеством азота в разрядной трубке и количеством импульсов разряда за время протекания газа по этой трубке. В ходе экспериментов величина  $\varepsilon$  менялась от 0.01 до 0.1 эВ на молекулу, а давление в трубках между кранами  $K1$  и  $K2$  – от 2.5 до 5.8 торр. Из трубки 2 поток поступал в измерительную кварцевую трубку 3 с внутренним диаметром 1.5 см, проходящую через резонатор ЭПР спектрометра и через регулирующий давление и скорость газа кран  $K2$ . Расстояние от конца разрядной трубки до середины ЭПР резонатора  $L \cong 20$  см. Скорость потока при комнатной температуре  $V$  рассчитывалась по измерениям расхода и давления газа. Концентрации атомов  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$  в потоке частично диссоциированного азота измерялись с помощью ЭПР спектрометра. Молекулы азота не содержат нескомпенсированных электронных спинов и вклада в сигнал ЭПР не дают. Наличие спина  $J$  у ядра атома азота приводит к сверхтонкому расщеплению линий ЭПР сигнала атомов  $^{14}\text{N}$  ( $J = 1$ ) на три компоненты, а линий сигнала  $^{15}\text{N}$  ( $J = 1/2$ ) на две компоненты. Измерения проводились на спектрометре Bruker ESP-300 с цилиндрическим СВЧ резонатором ER 4115 OD, работающем на моде  $TE_{011}$ . Регистрировалась первая производная сигнала поглощения  $dI/dH$ . Отношение концентраций атомов  $^{15}\text{N}$  к  $^{14}\text{N}$  в потоке азота, проходящем через резонатор спектрометра, определялось из сравнения результатов двойного интегрирования полученных линий. Для определения абсолютных концентраций атомов  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$  проводилась калибровка спектрометра по ЭПР сигналу молекулярного кислорода [7].

**Результаты эксперимента и обсуждение.** В экспериментах измерялись концентрации атомов  $^{15}\text{N}$  и  $^{14}\text{N}$  в потоке азота, проходящем через резонатор ЭПР спектрометра, при различных скоростях пото-

ка  $V$ . Положение линий ЭПР хорошо соответствовало  $g$ -фактору ( $g = 2.002$ ) и константам сверхтонкого расщепления  $A_{14} = 10.5$  МГц,  $A_{15} = 14.7$  МГц, с хорошей точностью совпадающим с литературными данными, например [8]. Наблюдение характерной картины сверхтонкого расщепления в зависимости от вида изотопа, подкрепленное совпадением количественных параметров спектра с ожидаемыми, практически исключает неверную интерпретацию результатов эксперимента. На рис.2 приведен фрагмент спектра ЭПР с низкополевыми компонентами три-

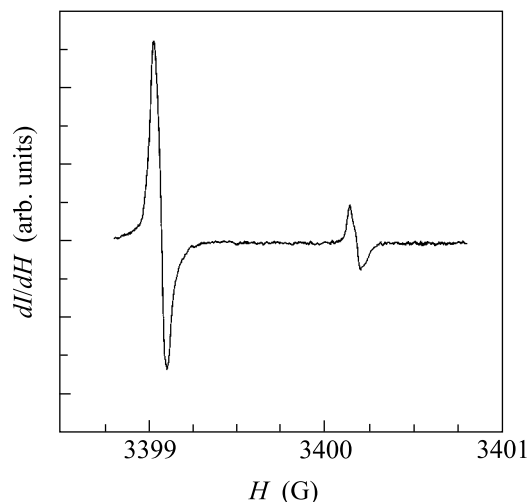


Рис.2. Компоненты спектра ЭПР атомов  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$  при скорости потока  $V = 11.5$  см/с, давлении  $P = 4$  торр и удельном энергокладе  $\varepsilon = 0.1$  эВ на молекулу. Концентрация атомов  $^{14}\text{N} = 2.5 \cdot 10^{12}$ , параметр обогащения  $\beta = 34$ , положение середины спектра  $H_0 = 3402.8$  Гс, частота 9.55 ГГц

плета  $^{14}\text{N}$  и дублета  $^{15}\text{N}$ , отстоящими от середины спектра сигнала на  $\delta H_{15} = 2.64$  Гс и  $\delta H_{14} = 3.76$  Гс. Несимметричность линий обусловлена небольшой неоднородностью поля постоянного магнита по высоте резонатора.

По результатам измерений получена зависимость от  $1/V$  параметра обогащения атомарной компоненты азота изотопом  $^{15}\text{N}$   $\beta = (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})/(^{15}\text{N}_0/^{14}\text{N}_0)$ , где  $^{15}\text{N}_0/^{14}\text{N}_0 = 0.00366$  – природное отношение концентраций изотопов азота. Переменная  $1/V$  выбрана в качестве аргумента, так как она пропорциональна времени течения газа по любому участку разрядной и измерительной трубок. Зависимость  $\beta$  от  $1/V$  приведена на рис.3. Из рисунка видно, что обогащение атомарной компоненты азота изотопом  $^{15}\text{N}$  при больших скоростях потока близко к единице и резко растет с уменьшением скорости потока. Полученные из экспериментов значения  $\beta$  удовлетворитель-

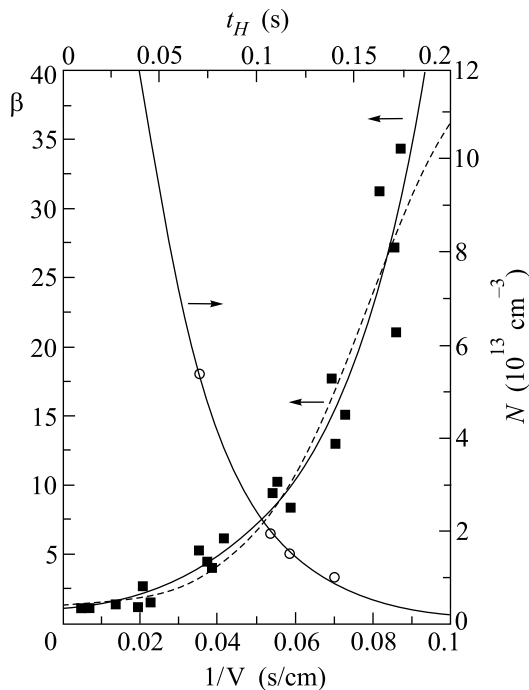


Рис. 3. Зависимости параметра обогащения  $\beta$  (■) и концентрации атомов  $^{14}\text{N}$  (○) от  $1/V$  и времени течения потока по горячей части измерительной трубки  $t_H$ . Аппроксимация экспоненциальными функциями – сплошные линии, аппроксимация функций  $\beta = [1 + 0.005 \cdot 45 \exp(t_H/0.03)]/[1 + 0.005 \exp(t_H/0.03)]$  – штриховая линия

но аппроксимируются функцией  $\beta = 1.0 \exp(39/V)$ . Здесь и далее  $V$  в см/с. В отличие от значений  $\beta$ , все экспериментально измеренные значения концентраций  $^{14}\text{N}$  не удается удовлетворительно аппроксимировать экспоненциальной функцией от  $1/V$ . Однако 4 экспериментальные точки, полученные при близких значениях  $\varepsilon = (0.07-0.08)$  эВ на молекулу и заметно отличающихся величинах  $V$ , как видно из рис.3, удовлетворительно аппроксимируются экспоненциальной кривой  $^{14}\text{N} = 4.5 \cdot 10^{14} \exp(-62/V)$ . Следовательно, энерговклад  $\varepsilon$  заметно влияет на концентрацию атомов в потоке и мало влияет на обогащение атомов изотопом  $^{15}\text{N}$ . Экспоненциальный спад концентрации атомов и рост параметра обогащения  $\beta$  с ростом  $1/V$ , а значит и с ростом времени течения газа по измерительной трубке, позволяет предположить, что обогащение атомов изотопом  $^{15}\text{N}$  связано с рекомбинацией атомов на стенках трубки в послеразрядной зоне. Для чистого азота при давлении несколько торр в трубках с внутренним диаметром, меньшим 2 см, рекомбинация атомов в послеразрядной зоне происходит преимущественно на поверхности трубки в центрах химсорбции, занятых атомами

$\text{N}$ , при попадании туда другого атома  $\text{N}$  из центра физсорбции либо из газовой фазы [9]. В рамках этой модели вероятность поверхностной рекомбинации  $\gamma$  не зависит от массы атома. Согласно [9], уравнение, описывающее кинетику рекомбинации атомов азота в молекулы на поверхности трубки радиуса  $R$ , когда время радиальной диффузии атомов в газе много меньше времени их рекомбинации на поверхности, имеет вид  $dN/dt = -(\gamma u N)/2R$ , где  $u$  – средняя тепловая скорость атомов в газе. Интегрирование этого уравнения дает зависимости концентраций атомов  $^{15}\text{N}$  и  $^{14}\text{N}$  от времени  $t$ , в течение которого атомы эффективно рекомбинируют на поверхности трубки:

$$^{15}\text{N} = ^{15}\text{N}_0 \exp[-(t^{15}\gamma^{15}u)/2R], \quad (1)$$

$$^{14}\text{N} = ^{14}\text{N}_0 \exp[-(t^{14}\gamma^{14}u)/2R]. \quad (2)$$

Полагая  $^{15}\gamma = ^{14}\gamma = \gamma$  и разделив первое уравнение на второе, получаем

$$\begin{aligned} \beta &= (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})/(^{15}\text{N}_0/^{14}\text{N}_0) = \\ &= \exp[t\gamma^{14}u(1 - ^{15}u/^{14}u)/2R]. \end{aligned} \quad (3)$$

В нашем эксперименте область интенсивной высокотемпературной рекомбинации атомов, выходящих из зоны разряда, расположена в начале измерительной трубки, охваченной на длине  $L_H \cong 2$  см латунным щупером-электродом (рис.1), сильно нагревающимся при разряде. Известно, что на поверхности пирекса вероятность рекомбинации возрастает больше, чем на два порядка, с увеличением температуры от 400 К до 1000 К [10]. Если для поверхности кварца принять такую же зависимость  $\gamma$  от температуры, то показатель экспоненты в выражениях (1) и (2) для горячего участка измерительной трубки оказывается почти на порядок больше соответствующего показателя экспоненты для участка измерительной трубки, находящегося при комнатной температуре. Тогда, пренебрегая влиянием рекомбинации атомов при комнатной температуре, из (2) можно получить выражения для концентрации и параметра обогащения атомов в резонаторе ЭПР спектрометра:

$$^{14}\text{N} = ^{14}\text{N}_0 \exp(-t_H/\tau_H), \quad (4)$$

$$\beta = \exp(t_H/^{14}\tau_H - t_H/^{15}\tau_H), \quad (5)$$

где  $t_H = L_H/V_H$ ,  $^{14}\tau_H = 2R/(\gamma^{14}u)_H$  и  $^{15}\tau_H = 2R/(\gamma^{15}u)_H$  – соответственно время течения потока и характерные времена рекомбинации атомов на горячем участке измерительной трубки,  $V_H$  – скорость потока на горячем участке. Численная оценка максимального значения параметра обогащения,

полученная из выражения (5), дает  $\beta = 1.4$ . Такое максимальное обогащение может быть достигнуто в наших экспериментах за счет рекомбинации атомов на поверхности, когда изотопическая селективность рекомбинации определяется разностью тепловых скоростей ( $^{14}\text{u} - ^{15}\text{u}$ ).

Высокое изотопическое обогащение атомов, полученное в эксперименте, может быть объяснено при учете неравновесного колебательного обмена [1], приводящего к тому, что верхние колебательные уровни заселяются преимущественно молекулами, содержащими атомы  $^{15}\text{N}$ . Тогда реакции диссоциации колебательно возбужденных молекул или реакции атомно-молекулярного изотопного обмена, идущие с преимущественным участием молекул азота, находящихся на верхних колебательных уровнях [11], должны приводить к изотопическому обогащению атомов азота. Обогащение этих атомов не может быть выше, чем изотопическая селективность заселения высоких колебательных уровней молекул азота, с которых идут эти процессы. Расчеты обогащения продуктов реакции, идущей с участием верхних колебательных уровней основного электронного состояния молекул азота при температуре газа выше 300 К показывают, что величина  $\beta$  не превышает 8 [6], что в 4 раза меньше максимального значения  $\beta$  в нашем эксперименте. Однако, если диссоциация или атомно-молекулярный обмен идут преимущественно с высоких колебательных уровней электронно-возбужденных состояний, максимальное обогащение продуктов реакций изотопом  $^{15}\text{N}$  может быть выше 8. Так в начале послеразрядной зоны в области короткоживущего послесвечения наблюдались высокие заселенности колебательных уровней (до  $v = 10$ ) возбужденного электронного состояния  $N_2(B^3\Pi_g, v)$  [12–14]. Это электронное состояние, согласно [12], образуется в зоне ближнего послесвечения при взаимодействии колебательно возбужденных молекул, находящихся в основном электронном состоянии  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v_2)$ , и колебательно возбужденных молекул, находящихся в электронно-возбужденном состоянии  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v_1)$ :

$$\begin{aligned} N_2(A^3\Sigma_u^+, v_1) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v_2) = \\ = N_2(B^3\Pi_g, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v_3), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $v_2 > v_3$ . В этом случае в образовании состояния  $N_2(B^3\Pi_g, v)$  участвуют с некоторым преимуществом изотопы  $^{15}\text{N}$ , так как верхние колебательные уровни реагентов  $v_1$  и  $v_2$  обогащены этим изотопом за счет неравновесного колебательно-колебательного обмена. Затем в ходе неравновесного колебательно-колебательного обмена верхние колебательные уров-

ни состояния  $B^3\Pi_g$  дополнительно обогащаются относительно своих нижних уровней изотопом  $^{15}\text{N}$ . Тогда в послеразрядной зоне в ходе реакции диссоциации  $N_2(B^3\Pi_g, v > 12) = 2N(^4S)$ , идущей со скоростью  $(4 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^5)T \text{ c}^{-1}$  ( $T$  – температура газа в К) [14], должны образовываться атомы, сильно обогащенные изотопом  $^{15}\text{N}$ . Так как в послеразрядной зоне атомов образуется значительно меньше, чем в разряде, рассмотренный механизм может существенно влиять на обогащение атомарной компоненты азота только после рекомбинации большей части атомов, рожденных в зоне разряда. Этому способствует расположение зоны высокотемпературной рекомбинации атомов в самом начале измерительной трубки. В экспериментально измеряемую величину концентрации атомов в потоке, проходящем через резонатор ЭПР спектрометра, дают вклад атомы, родившиеся в разряде и не успевшие прорекомбинировать на горячей части трубки, и атомы, образовавшиеся в послеразрядной зоне. Отношение концентрации атомов, образовавшихся в послеразрядной зоне, к максимальной концентрации атомов в разряде  $\alpha$  двояко зависит от времени прохождения потоком горячей части трубки. С одной стороны, величина  $\alpha$  должна убывать с ростом  $t_H$  из-за релаксации на горячей стенке электронного и колебательного возбуждений реагентов реакции (6). С другой стороны, она может расти с  $t_H$  из-за дополнительного возбуждения колебаний азота электронами, покидающими зону разряда, и из-за уменьшения концентрации атомов, которые являются релаксантом колебательного возбуждения. Для получения оценочных зависимостей концентрации атомов и параметра обогащения  $\beta$  от  $t_H$ , а значит, и от скорости потока предполагалось, что коэффициент  $\alpha$ , как и параметр обогащения изотопом  $^{15}\text{N}$  атомов, рожденных в послеразрядной зоне,  $-\beta_0$ , изменяются со скоростью потока значительно медленнее, чем  $\exp(-t_H/\tau_H)$ . Тогда, добавляя в (4) член, учитывающий образование атомов в послеразрядной зоне, получаем:

$$^{14}\text{N} = ^{14}\text{N}_0[\exp(-t_H/\tau_H) + \alpha]. \quad (7)$$

Аналогично для атомов  $^{15}\text{N}$ :

$$^{15}\text{N} = ^{15}\text{N}_0[\exp(-t_H/\tau_H) + \alpha\beta_0]. \quad (8)$$

Здесь  $\tau_H$  полагалось одинаковым для атомов  $^{15}\text{N}$  и  $^{14}\text{N}$ . После деления выражения (8) на (7) получаем  $\beta = [1 + \alpha\beta_0 \exp(t_H/\tau_H)]/[1 + \alpha \exp(t_H/\tau_H)]$ . Эта зависимость удовлетворительно аппроксимирует экспериментальные точки, приведенные на рис.3, при  $\alpha = 0.005$ ,  $\beta_0 = 45$  и  $\tau_H = 0.03 \text{ с}$ . Это

означает, что в послеразрядной зоне должны образовываться атомы азота с концентрацией около 0.5% от концентрации атомов в разряде и с содержанием изотопа  $^{15}\text{N}$ , в 45 раз превышающем природное. Столь высокое значение параметра обогащения не является предельным, так как при неравновесном колебательно-колебательном обмене изотопическое обогащение продуктов реакции колебательно возбужденных молекул азота может увеличиваться с понижением температуры газа ниже комнатной [2, 6].

С помощью рассмотренного механизма можно объяснить и наблюдавшееся в [5] сильное уменьшение изотопного обогащения атомарной компоненты в потоке азота при добавлении малых примесей кислорода, которые, как указано в [5], сильно меняют скорость рекомбинации атомов азота на поверхности трубки вблизи зоны разряда и выполняют ту же роль, какую в наших экспериментах играло изменение скорости потока.

**Заключение.** Показано, что при исследованиях изотопического обогащения продуктов реакций, инициируемых электрическим разрядом в потоке газа, необходим учет процессов, протекающих в послеразрядной зоне.

Экспериментально обнаружено более чем 30-кратное обогащение изотопом  $^{15}\text{N}$  атомов азота, образующихся в послеразрядной зоне импульсного разряда. Для объяснения этого эффекта предложена модель двухстадийного обогащения изотопом  $^{15}\text{N}$  высоких колебательных уровней электронно-возбужденного состояния  $N_2(B^3\Pi_g, v)$  с последующей диссоциацией этого состояния при  $v > 12$ .

Зарегистрированные в эксперименте высокие значения обогащения атомарной компоненты азота изотопом  $^{15}\text{N}$  наряду с простотой используемого обо-

рудования позволяют надеяться на возможность создания на основе исследованного эффекта нового перспективного способа разделения изотопов азота.

- 
1. Э. М. Беленов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский и др., Письма в ЖЭТФ **18**, 196 (1973).
  2. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Исаков и др., ЖЭТФ **68**, 2032 (1975).
  3. T. J. Manuccia and M. D. Clark, Appl. Phys. Lett. **28**, 372 (1976).
  4. В. М. Акулинцев, Н. М. Горшунов, С. Е. Куприянов и др., ХВЭ **12**, 554 (1978).
  5. V. Kudrle, A. Talsky, and J. Janca, Proc. of XXIV-ICPIG, Warsaw, **1**, 1999, p. 167.
  6. Ш. С. Мамедов, Труды ФИАН **107**, 3 (1979).
  7. S. Krongelb and H. W. P. Standberg, J. Chem Phys. **31**, 1196 (1959).
  8. M. A. Heald and R. Beringer, Phys. Rev. **96**, 645 (1954).
  9. B. Gordiets, C. M. Ferreira, and J. Nahorny, J. Phys. D: Appl. Phys. **29**, 1021 (1996).
  10. P. A. Sa and J. Loureiro, J. Phys. D: Appl. Phys. **30**, 2323 (1997).
  11. A. Lagana, E. Carcia, and L. Ciccarelli, J. Phys. Chem. **91**, 312 (1987).
  12. P. Supiot, D. Blois, and S. De Benedicts, Proc. of ICPIG XXIV, Warsaw, **1**, 1999, p. 247.
  13. М. Капителли, К. Горсе, А. Рикар, в кн. *Неравновесная колебательная кинетика*, ред. М. Капителли, М.: Мир, 1989, с. 360. (M. Capitelli, C. Gorse, and A. Ricard, in *Nonequilibrium vibrational kinetics*, Ed. M. Capitelli, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986).
  14. Л. С. Полак, Д. И. Словецкий, А. Д. Урбас и др., в кн. *Химия плазмы*, Ред. Б. М. Смирнов, М.: Атомиздат, 1978, вып. 5, с. 258.