

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ

*Н.Г.Басов, Э.М.Беленов, В.В.Громов,
В.А.Исаков, Ю.С.Леонов, Е.П.Маркин,
А.Н.Ораевский, В.И.Романенко, Н.Б.Ферапонтов,
Д.С.Шаповалов*

Получено разделение изотопов азота при сверхзвуковом расширении горячей смеси реагентов через сопло. Полученные результаты открывают возможность разделения изотопов реагентов с высокой температурой замерзания.

В химических реакциях, протекающих в термодинамически неравновесных условиях, возможно разделение изотопов. Из полученных в [1, 2] результатов следует, что эффективность разделения резко возрастает с уменьшением поступательной температуры газа. Это обстоятельство может явиться существенным ограничением при разделении изотопов целого ряда реагентов с высокой температурой замерзания. Преодолеть указанную трудность можно быстрым охлаждением газа, например в сверхзвуковом потоке. Известно, что при истечении из сопла, газ может быть охлажден до температур, значительно меньших его температуры замерзания. Отрыв колебательной температуры изотопных молекул от поступательной температуры газа может быть осуществлен либо при последующем возбуждении тем или иным способом колебательных степеней свободы молекул, либо используя различие в скоростях колебательной и поступательной релаксации молекул. В последнем случае реализуются две схемы разделения изотопов.

1. Снижение поступательной температуры изотопных молекул.

Нагретый до высокой температуры газ, состоящий из изотопных молекул, пропускается через сопло. При этом резко падает его поступательная температура, в то время как колебательная изменяется незначительно. Если теперь к газу будет добавлен холодный связывающий реагент, то будет протекать химическая реакция, в которую молекулы, содержащие более тяжелый изотоп, вступают с большей скоростью [1, 2].

2. Снижение поступательной температуры в термодинамически равновесной смеси реагентов: Разделение изотопов элемента A происходит в реакции типа

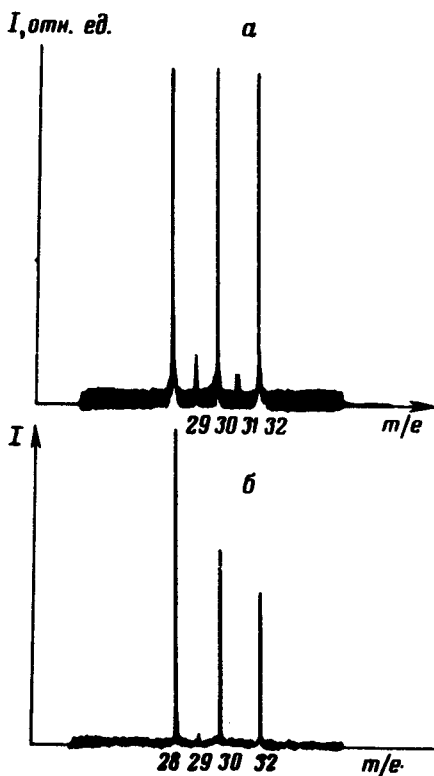


Равновесные концентрации молекул реагентов и продуктов реакции определяются из соотношения

$$k_{1i} [A_i C][BD] = k_{2i} [A_i B][CD], \quad (2)$$

где k_{1i} и k_{2i} — константа скорости прямой и обратной реакций.

Будем считать, что колебательная температура молекул реагентов достаточно медленно меняется со временем. В этом случае может быть достигнуто квазистационарное состояние равновесия, когда значения величин, входящих в (2), зависят лишь от поступательной и колебательной температур в данный момент времени.



Масс-спектр продуктов реакции: масштаб спектрограммы б) в 10 раз меньше масштаба спектрограммы а). Пики масс 28, 30, 32 спектрограммы а) приведены в режиме насыщения прибора

Будем считать далее, что за прямую реакцию ответственна колебательная температура молекул AC . Если энергия активации ϵ_2^* обратной реакции значительно меньше энергии активации ϵ_1^* прямой реакции или скорость $V - T$ релаксации для молекул AB и CD значительно больше, чем для молекул AC , то при отрыве колебательной температуры молекул AC от поступательной температуры газа для констант k_{1i} и k_{2i} выполняются соотношения [1]

$$k_{11}/k_{12} = \exp\left(\frac{\Delta\nu}{\nu} \frac{\epsilon_1^*}{T}\right), \quad k_{21} \approx k_{22}, \quad (3)$$

где $\Delta\nu/\nu$ — относительный сдвиг колебательной частоты молекул A_iC , T — поступательная температура газа в энергетических едини-

цах (причем константа k_{1i} больше для молекул $A_i C$, содержащих более тяжелый изотоп).

Пусть смесь молекул AC и BD нагрета до высокой температуры T_0 , при этом протекает реакция (1). Концентрация продуктов реакции определяется соотношением (2), где константы скорости реакции k_{1i} и k_{2i} вычисляются при температуре T_0 . Если теперь осуществить охлаждение смеси при истечении ее из сопла до температуры $T \ll T_0$, то из-за большого различия в скоростях колебательной и поступательной релаксации в системе может установиться квазистационарное состояние, в котором достигается отрыв колебательной температуры молекул AC от поступательной. Из (2) и (3) следует, что в этих условиях продукты реакции — молекулы AB — будут обогащены тяжелым изотопом элемента A .

Для экспериментального подтверждения возможности разделения изотопов при охлаждении газа реагентов в сверхзвуковом потоке была использована реакция окисления азота. (Во взрывной камере при взрыве смеси $H_2 : O_2 : N_2(N_2O)$ (0,1 : 0,15 : 0,4 атм) молекулы O_2 и N_2 вступали в реакцию $N_2 + O_2 = 2NO$ при температуре $2500 + 3000$ К. Затем эта газовая смесь расширялась через сопло в камеру низкого давления, при этом ее поступательная температура снижалась до $300 + 350$ К. Продукты реакции — молекулы NO — вымораживались в азотной ловушке. Анализ NO проводился на масс-спектрометре СН-8 с использованием хроматографа. Полученный масс-спектр приведен на рисунке. Концентрациям молекул ^{14}NO и ^{15}NO соответствуют пики I_{30} и I_{31} соответственно. Отношение этих пиков $I_{31}/I_{30} \sim 1/100$ указывает на обогащение молекул NO изотопом ^{15}N более чем в два раза по сравнению с его естественным содержанием ($\sim 1/250$).

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

Поступила в редакцию
30 июня 1975г.

Литература

- [1] Э. М. Беленов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко. Письма в ЖЭТФ, 18, 196, 1973.
- [2] Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, Л. К. Гаврилина, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Н. Б. Феррапонтов. Письма в ЖЭТФ, 19, 336, 1974.