

ИЗОТОПНЫЕ РАЗЛИЧИЯ В ЯРКОСТЯХ АТОМНЫХ ЛИНИЙ ВОДОРОДА

В. Н. Немец, Н. М. Орлова и А. А. Петров

В высокочастотном безэлектродном разряде наблюдаются изотопные различия в яркостях атомных линий водорода. Показано влияние условий разряда (давления и степени разбавления водородно-дейтериевой смеси третьими компонентами) на величину этого различия. На основе рассмотрения диссоциативно-рекомбинационнообменных процессов, ответственных за формирование в разряде концентрации нормальных атомов изотопов, создана физическая модель, позволяющая объяснить и количественно рассчитать наблюдаемые закономерности.

Под изотопными различиями мы понимаем здесь отступления от идеального соотношения $I_{\text{H}}/I_{\text{D}} = C_{\text{H}_2}/C_{\text{D}_2}$ ($I_{\text{H}}/I_{\text{D}}$ — относительная яркость изотопных компонент линий водорода; $C_{\text{H}_2}/C_{\text{D}_2}$ — относительная концентрация водорода и дейтерия в их смеси), характеризуемые коэффициентом K в формуле

$$I_{\text{H}}/I_{\text{D}} = K C_{\text{H}_2}/C_{\text{D}_2}. \quad (1)$$

Эти явления исследовались и ранее [1–12], однако недостаточно систематично, в силу чего отсутствовало их общее физическое объяснение. Целью нашей работы явилось, во-первых, наиболее полное экспериментальное исследование этих явлений и, во-вторых, создание физической модели, позволяющей объяснить и количественно рассчитать наблюдаемые закономерности. Здесь будет рассмотрено влияние на коэффициент K только давления газа в разрядной трубке и роль «третьих компонент». Влиянию остальных условий в разряде посвящена работа [13]. Селективное действие измерительной аппаратуры рассмотрено в сообщении [14].

Использовался высокочастотный безэлектродный разряд в охлаждаемом проточной водой кварцевом капилляре диаметром 2 мм. Для устранения влияния самопоглощения исследование проводилось на γ - и δ -линиях Бальмеровской серии при $C_{\text{H}_2}/C_{\text{D}_2} \approx 1$.

Зависимость $I_{\text{H}}/I_{\text{D}}$ от давления водородно-дейтериевой смеси может быть разбита на три участка (рис. 1). При малых давлениях (до 5–8 тор) $I_{\text{H}}/I_{\text{D}}$ слабо зависит от давления и оказывается меньше $C_{\text{H}_2}/C_{\text{D}_2}$ на 12–14%. При больших давлениях (20–25 тор) $I_{\text{H}}/I_{\text{D}}$ также слабо зависит от давления, но здесь $I_{\text{H}}/I_{\text{D}}$ превышает относительную концентрацию $C_{\text{H}_2}/C_{\text{D}_2}$ на 25–35%. Между ними находится промежуточная область, в которой $I_{\text{H}}/I_{\text{D}}$ растет с давлением.

Следует отметить, что с увеличением давления падает яркость атомарных линий и увеличивается яркость молекулярных. По мере разбавления смеси изотопов другими газами (He, Ne, Ar, N₂, O₂, CO₂) область зависимости $I_{\text{H}}/I_{\text{D}} = F(p)$ расширяется в сторону больших давлений (рис. 2). При этом происходит дополнительное занижение величины $I_{\text{H}}/I_{\text{D}}$, причем действие третьих компонент увеличивается в ряду He, Ne, Ar, N₂, O₂, CO₂, приводя к предельному значению $K \approx 0.7$.

Для объяснения полученных закономерностей нами рассмотрены процессы, ответственные как за образование в разряде нормальных атомов

изотопов, так и за их возбуждение и девозбуждение. При этом оценивались как величина и знак изотопного эффекта в каждом из этих процессов, так и их относительная роль в формировании результирующего изотопного эффекта. В расчетах использовались следующие параметры разряда. В интервале давлений $p=1 \div 25$ тор газовая температура изменяется от 600 до 1100° К, электронная температура от $5 \div 6 \cdot 10^4$ до $2 \div 3 \cdot 10^5$ К, электронная концентрация от $5 \cdot 10^{12}$ до $5 \cdot 10^{13}$ см⁻³.

Оценки показали, что объяснение наблюдаемых явлений следует искать не в процессах атомного возбуждения и девозбуждения, а в процессах, формирующих в разряде стационарную концентрацию невозбужденных атомов, — диссоциации, рекомбинации и изотопном обмене. Однако очевидно, что изотопный эффект при диссоциации молекул H₂, D₂, HD отсутствует, поскольку в наших условиях диссоциация происходит через

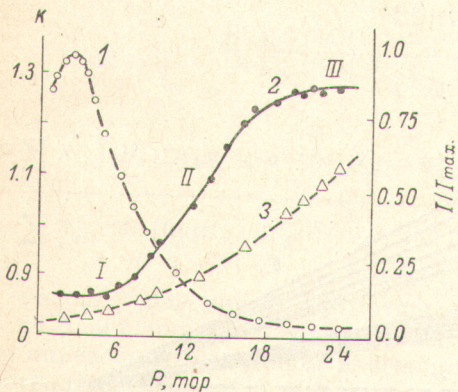


Рис. 1. Зависимость от давления величин K , I_H и I_{H_0} .

1 — K (точки — эксперимент, сплошная линия — расчет); 2 — I_H ($\lambda = 4340.47 \text{ \AA}$); 3 — I_{H_2} ($\lambda = 4498.11 \text{ \AA}$).

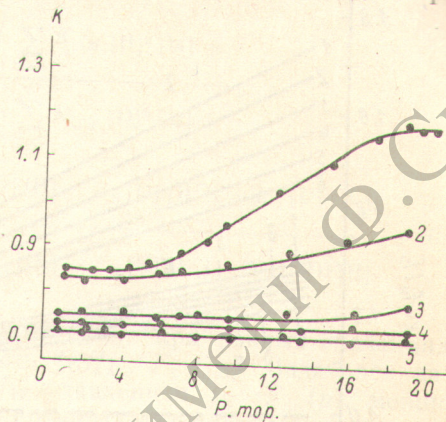
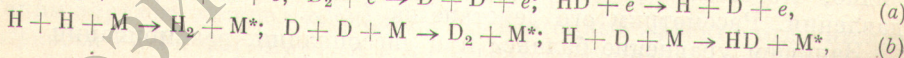
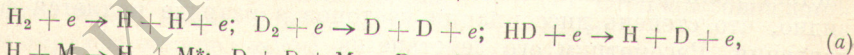


Рис. 2. Влияние третьей компоненты на $K = F(p)$.

1 — чистая смесь H₂ + D₂, 2 — 35% Ar, 3 — 30% N₂, 4 — 96% Ar, 5 — 90% N₂.

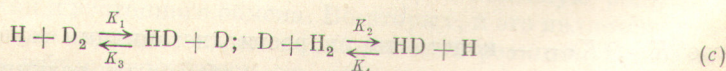
электронное состояние отталкивания $1^3\Sigma_u$, а все другие возможные процессы дезактивации этого состояния менее вероятны, чем диссоциативный распад. Таким образом, различия атомных концентраций водорода и дейтерия или, другими словами, различия в степени диссоциации f_H и f_D формируются главным образом в процессах рекомбинации и изотопного обмена. Очевидно, что тогда $K \equiv f_H/f_D$. Рассмотрим роль этих процессов.

Рекомбинация. Как следует из решения уравнения баланса для процессов диссоциации и рекомбинации



в интервале $f_H = 0 \div 1$ из-за изотопного различия скоростей реакций объемной рекомбинации f_H/f_D изменяется от $\sqrt[4]{\mu_H/\mu_D}$ до 1, а при рекомбинации на стенке от $\sqrt{\mu_H/\mu_D}$ до 1 (рис. 3).

Изотопный обмен. Различия в отношении констант скоростей K_1/K_3 и K_2/K_4 реакций



приводят к тому, что при изменении f_H от 1 до 0 отношение f_H/f_D изменяется от 1 до $f_H/f_D = F \left(\frac{k_1/k_3}{k_2/k_4}; \frac{[H]_0}{[D]_0}; f_H \right) > 1$ (рис. 3) ($[H]_0$ и $[D]_0$ — соответственно полные количества атомов водорода и дейтерия, введенные в разряд).

Таким образом, величины изотопного эффекта как при рекомбинации, так и изотопном обмене в первую очередь зависят от степени диссоциации водорода в разряде, но их знак различен: в первом случае всегда $f_H/f_D \leq 1$, во втором — $f_H/f_D \geq 1$.

Результатирующий изотопный эффект в величине f_H/f_D создается в разряде совокупным действием процессов рекомбинации и изотопного обмена, хотя очевидно, что в зависимости от величины f_H каждый из этих процессов обладает различным удельным весом: при $f_H \ll 1$ велика роль изотопного обмена, по мере увеличения f_H — воз-

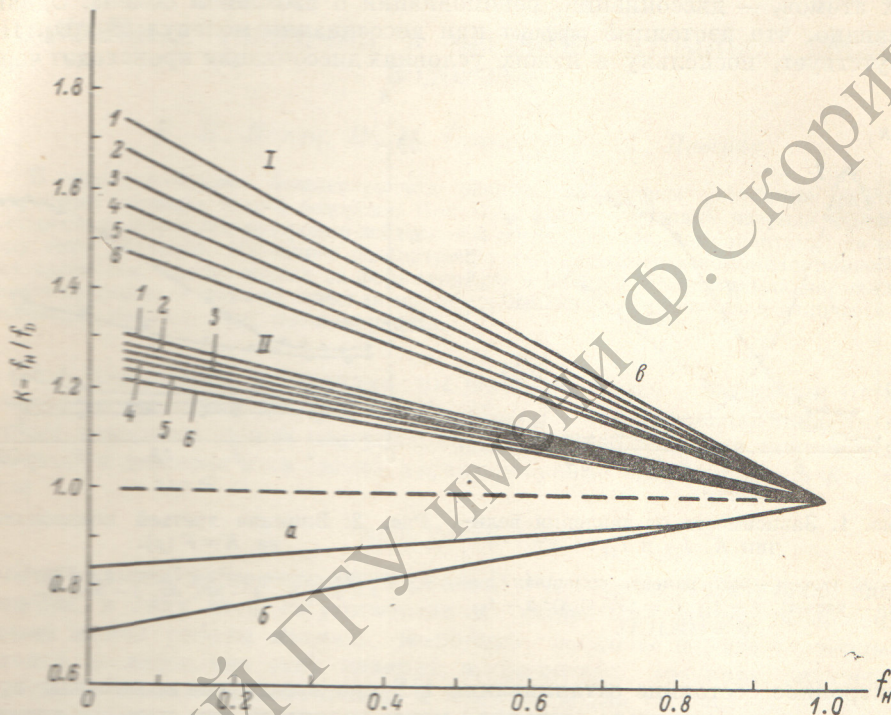


Рис. 3. Зависимость $K \equiv f_H/f_D$ от степени диссоциации f_H .

а — обмен; б — стеночная рекомбинация; в — изотопный обмен; $[H]_0/[D]_0 = 0.1$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 2.0 (4), 4.0 (5); 10 (6); $T_{гид} = 700^\circ \text{ K}$ (I); 1000° K (II).

растает роль рекомбинации, а следовательно, и отношения f_H/f_D . Очевидно, что степень диссоциации изотопов в разряде является функцией давления. Рассмотрим его действие на f_H/f_D .

Запишем уравнение баланса при диссоциации, рекомбинации и изотопном обмене для одного из изотопов, например, водорода

$$\begin{aligned}
 & K_{H_2} [H_2] [e] + K_{HD} [HD] [e] + K_3 [D] [HD] + K_2 [D] [H_2] = \\
 & = K_c [H] + \sum_{n=1}^5 K_{nM} [H]^2 [M] + \sum_{n=1}^5 K'_{nM} [H] [D] [M] + K_1 [H] [D_2] + K_4 [HD] [H], \quad (2)
 \end{aligned}$$

где K_{H_2} , K_{HD} — константы скорости диссоциации молекул H_2 , HD ; K_1 , K_2 , K_3 , K_4 — константы скорости обменных реакций; K_{1M} , ... K_{5M} ; K'_{1M} , ... K'_{5M} — константы скорости объемной рекомбинации при M (третья частица) — H , D , H_2 , D_2 , HD ; K_c — константа скорости стеночной рекомбинации атомов водорода; $[e]$ — электронная концентрация; $[H]$, $[D]$, $[H_2]$, $[D_2]$, $[HD]$ — стационарные атомные и молекулярные концентрации водорода и дейтерия в разряде. Последние выражаются через

$f_H, f_D, [H]_0, [D]_0$ следующим образом:

$$[H] = f_H [H]_0, [D] = f_D [D]_0, \quad (3)$$

$$[H_2] = \frac{(1-f_H)^2 [H]_0}{2(2-f_H-f_D)}; [D_2] = \frac{(1-f_D)^2 [D]_0}{2(2-f_H-f_D)};$$

$$[HD] = \frac{(1-f_H)(1-f_D)([H]_0 + [D]_0)}{4(2-f_H-f_D)}. \quad (4)$$

Соотношения (3) являются определением степени диссоциации; соотношения (4) вытекают из закона действующих масс.

Привлекая аналогичное уравнение баланса для дейтерия и учитывая, что $K_{H_2} = K_{D_2} = K_{HD}$, нетрудно получить

$$\frac{[H_2] + [HD]}{[D_2] + [HD]} = \frac{K_c^H [H] + \sum_{n=1}^5 K_{nM} [H]^2 [M] +}{K_c^D [D] + \sum_{n=1}^5 K_{nM} [D]^2 [M] +}$$

$$\frac{+ \sum_{n=1}^5 K'_{nM} [H] [D] [M] + K_1 [H] [D_2] + K_4 [HD] [H] - K_3 [D] [HD] - K_2 [D] [H_2]}{+ \sum_{n=1}^5 K'_{nM} [D] [H] [M] + K_3 [D] [HD] + K_2 [D] [H_2] - K_1 [H] [D_2] - K_4 [HD] [H]} \quad (5)$$

Решая уравнения (3)–(5) относительно f_H/f_D при разных значениях f_H от 0 до 1, можно получить зависимость $f_H/f_D = F_1(f_H)$. Задаваясь далее определенным законом изменения f_H с давлением $f_H = F_2(p)$, можно построить зависимость $f_H/f_D = F_3(p)$ и сравнить ее с получаемой в эксперименте зависимостью $K = F(p)$. Степень соответствия расчетной и экспериментальной зависимостей может служить критерием правильности предполагаемой физической модели.

Расчет велся для интервала давлений от 1 до 25 тор при $[H]_0/[D]_0 = 1$. Константы скоростей рекомбинации и обменных реакций рассчитывались с учетом изменения температуры газа [15–17].

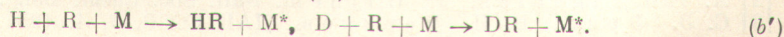
Для перехода от рассчитанной зависимости $f_H/f_D = F_1(f_H)$ к $f_H/f_D = F_3(p)$ использовалась функция $f_H = F_2(p)$, показанная на рис. 4. Такой ее вид согласуется как с литературными данными [18–20], так и с видом измеренной нами зависимостью относительной яркости атомных и молекулярных линий водорода от давления (рис. 1).

Рассчитанная таким образом зависимость $f_H/f_D = F_3(p)$ представлена на рис. 1. Из этого рисунка видно, что она во всем интервале давлений совпадает с экспериментальной зависимостью $K = F(p)$. Степень совпадения определяется здесь выбором вида функции $f_H = F_2(p)$.

Таким образом, можно утверждать, что изотопный эффект в относительной яркости I_H/I_D формируется в процессах диссоциации, рекомбинации и изотопного обмена, а его величина и знак определяются абсолютной величиной степени диссоциации, реализуемой в данных условиях разряда.

На этой основе легко объяснить и влияние третьих компонент. Разбавление водородно-дейтериевой смеси посторонними газами может отразиться на I_H/I_D двояким образом. Во-первых, при разбавлении изменяются параметры разряда ($T_e, n_e, T_{газ}$), определяющие относительную роль процессов рекомбинации и изотопного обмена. Во-вторых, и это является главным, при разбавлении изменяется сам механизм этих реакций. В разбавленной водородно-дейтериевой смеси по мере роста концентрации $[R]$ газа-разбавителя увеличивается число смешанных молекул RH и RD , а число молекул H_2, D_2, HD уменьшается.

Очевидно, что в этом случае реакции объемной рекомбинации типа (b) постепенно заменяются на реакции (b').



Для этих реакций при изменении степени диссоциации f_H от 1 до 0 величина коэффициента $K = f_H/f_D$ изменяется от 1 до $\sqrt{0.5}$ (а не до $\sqrt[4]{0.5}$). Вместо реакций изотопного обмена типа (с) основными становятся реакции типа (с')



для которых величина K в зависимости от степени диссоциации изменяется также в пределах от 1 до $\sqrt{0.5}$. Величина $K = 0.7$ является предельной и соответствует случаю, когда в разряде $[H_2] \ll [HR]$ и $[H] \ll [HR]$.

Таким образом, коэффициент K по мере роста концентрации и активности третьих компонент должен стремиться к величине 0.7 при любых давлениях, и это подтверждает опыт (рис. 2). Следует подчеркнуть, что в присутствии инертных газов также наблюдается занижение I_H/I_D , что

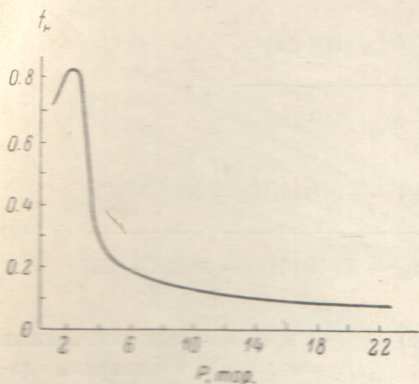
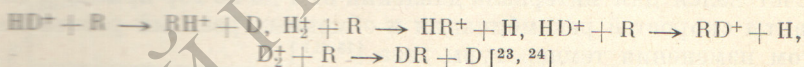


Рис. 4. Зависимость f_H от давления.

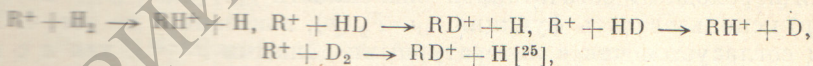
указывает на эффективное образование радикалов RH , где R — атом инертного газа. Возможность существования таких радикалов показана в ряде работ, в том числе в [21–26]. Увеличение влияния в ряду He, Ne, Ar согласуется, например, с тем фактом, что сечение образования ArH^+ на порядок больше образования HeH^+ [22].

Вообще говоря, в разряде возможны различные реакции, приводящие к образованию радикалов типа RH . Однако для нас существенны только реакции рекомбинации (b') и изотопного обмена (с'), в которых участвуют лишь атомы H и D , так как только в этих реакциях $K = f_H/f_D < 1$. Любые же реакции

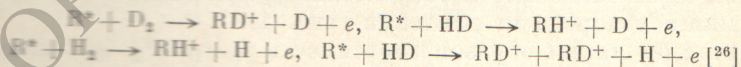
с участием молекул H_2 , HD и D_2 обладают изотопным эффектом обратного знака. Так, например, реакции типа



или



или



приводят к $K = f_H/f_D > 1$ и, следовательно, не могут объяснить экспериментальные результаты.

Таким образом, в работе показано, что наблюдаемые изотопные различия в яркостях линий водорода и дейтерия и их изменение в зависимости от условий опыта могут быть объяснены на основе процессов, формирующих стационарную концентрацию атомных и молекулярных частиц в зоне разряда, причем расчет на основе предложенной схемы этих процессов хорошо согласуется с экспериментом.

В работе [13] исследовано изменение I_H/I_D в зависимости от ряда других условий опыта — диаметра разрядного капилляра, степени его охлаждения, мощности возбуждающего ВЧ генератора и т. д. — и показано, что оно также может быть объяснено в рамках изложенной здесь модели атомно-молекулярных процессов.

Литература

- [1] A. van Tiggelen. Bull. Soc. Chem. Belg., 55, 133, 1946.
- [2] A. van Tiggelen, J. Wijhem. Bull. Soc. Chem. Belg., 56, 312, 1974.
- [3] С. Э. Фриш, В. И. Черняев. ДАН СССР, 3, 4, 1934.

- [4] В. И. Черняев. ДАН СССР, 19, 245, 1938.
- [5] R. Carpenter, M. Donough, H. Hargood. J. Opt. Am., 44, 348, 1954.
- [6] M. Fred, F. S. Tomkins. Metallurg. Projekt Reports, 2467, 1944.
- [7] А. Р. Стриганов, Ю. П. Донцов. ЖАХ, 12, 5, 1957.
- [8] М. Н. Оганов, А. Р. Стриганов. Атомная энергия, 3, 112, 1957.
- [9] Н. Р. Broida, J. W. Moyer. J. Opt. Soc. Am., 42, 37, 1952.
- [10] Н. Р. Broida, G. H. Morgan. Anal. Chem., 24, 799, 1952.
- [11] Н. Р. Broida, M. Sedgin, H. J. Horowitz. J. Res. Nat. Bur. Stand., 52, 293, 1954.
- [12] В. И. Мосичев. Автореф. канд. дисс., ЛГУ, 1966.
- [13] Н. М. Орлова, А. А. Петров. Вестн. ЛГУ, 1975.
- [14] Н. М. Орлова, А. А. Петров. Вестн. ЛГУ, № 22, 1975.
- [15] F. S. Larkin. Canad. J. Chem., 46, 1005, 1968.
- [16] J. E. Bennett, D. R. Blackmore. Proc. Roy. Soc., 305, 553, 1968.
- [17] G. Dixon-Lewis, M. H. Satton, A. Williams. Disc. Farad. Soc., 33, 205, 1962.
- [18] H. Schlütter. Zs. Naturforsch., 16a, 10, 1961.
- [19] G. M. Shaw. J. Chem. Phys., 30, 1366, 1959.
- [20] C. C. Goodyear, A. von Engel. Proc. Phys. Soc., 79, 733, 1962.
- [21] М. В. Тихомиров, Г. Е. Снежанова, Н. Н. Туницкий. Сб. «Низкотемпературная плазма», 78. Изд. «Мир», М., 1967.
- [22] F. Clayton, Giese, B. Williams, Maier. J. Chem. Phys., 39, 739, 1963.
- [23] F. S. Klien, L. Friedmann. J. Chem. Phys., 41, 1789, 1964.
- [24] H. von Koch, L. Friedmann. J. Chem. Phys., 38, 1115, 1963.
- [25] D. P. Stevenson, D. O. Schissler. J. Chem. Phys., 23, 1353, 1955.
- [26] Н. Н. Туницкий, С. Е. Куприянов. Сб. «Низкотемпературная плазма», 84, Изд. «Мир», М., 1967.

Поступило в Редакцию 24 июля 1974 г.