

УДК 541.1+548+532.781

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВВ. И. Сачков¹, Т. Д. Малиновская¹, О. С. Андриенко², М. А. Казарян

В работе проведена теоретическая оценка возможности фотокаatalитического разделения изотопов с применением наночастиц полупроводников. Показано, что в условиях селективного электромагнитного возбуждения возможно осуществление эффективного разделения изотопических молекул. Проведенные расчетные данные хорошо согласуются с первыми полученными экспериментальными результатами.

Развитие науки и техники постоянно требует создания новых материалов, обладающих новыми функциональными характеристиками. Такими материалами могут стать материалы с заданным уровнем изотопического беспорядка [1]. В [2] было показано, что теплопроводность монокристалла ^{70}Ge (99.99%) при температуре 15 K превышает аналогичную величину для монокристалла германия природного изотопного состава в 8.1 раз. Однако применение моноизотопной продукции в настоящее время весьма ограничено ввиду ее высокой стоимости, в этой связи разработка новых способов разделения изотопических молекул и изучение свойств моноизотопных веществ представляются весьма актуальными как с научной, так и с технической точки зрения [1].

Одними из наиболее перспективных способов разделения изотопов являются лазерные методы, совмещающие селективное электромагнитное возбуждение изотопических молекул и физико-химические процессы, такие как фотоиндуцируемая реакция, адсорбция, фазовый переход и другие. Ранее проведенные нами исследования [3] позволили продолжить разработки в направлении создания новых технологий разделения изотопов. Ниже приводятся результаты исследований возможности разделения изотопов в условиях фотокаatalитической реакции на поверхности нанополупроводников.

¹Сибирский физико-технический институт (СФТИ), Томск.

²Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск.

Рассмотрим возможность осуществления селекции изотопических молекул в условиях каталитического превращения на поверхности нанополупроводника при внешнем селективном электромагнитном воздействии.

Константа скорости химической реакции может быть описана уравнением Аррениуса:

$$k = Pn e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (1)$$

где n – число соударений; Q – энергия активации; P – специфический для каждой реакции множитель.

Согласно кинетической теории газов, число соударений молекул с массами M_A и M_B пропорциональны выражению: $\sqrt{\frac{M_A+M_B}{M_A M_B}}$ и квадрату их диаметра, который для изотопов будем считать одинаковым.

Если молекула A есть изотопически различаемая молекула, а молекула B – молекула катализатора (много больше по массе), то, например, для окисления CO можно записать:

$$\frac{n_{C^{13}O}}{n_{C^{12}O}} = \sqrt{\frac{29}{28}} = 1.0177. \quad (2)$$

Подставив (2) в (1), можно получить

$$\frac{k_{C^{12}O}}{k_{C^{13}O}} = 1.0177 e^{-\frac{Q_{C^{13}O} - Q_{C^{12}O}}{RT}}, \quad (3)$$

если принять равным $P_{C^{12}O} = P_{C^{13}O}$.

Различие в энергии активации, согласно теории Поляни, равно разности энергетических уровней промежуточного активированного комплекса и начальной системы. Это различие можно принять равным [4]:

$$-\Delta Q = Q_{C^{12}O} - Q_{C^{13}O} = \Delta E_0,$$

$$\text{а } \Delta E_0 = 1.438(\omega_0^{(C^{12}O)} - \omega_0^{(C^{13}O)}) \approx 1.438\bar{\omega}_0 \left(1 - \frac{\mu^{(C^{12}O)}}{\mu^{(C^{13}O)}}\right). \quad (4)$$

При этом, характеристическая частота ω_0 для соответствующих изотопических молекул рассчитывается по формулам:

$$\omega_0^{(C^{12}O)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{6.857}}, \quad (5)$$

$$\omega_0^{(C^{13}O)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{7.172}}, \quad (6)$$

а силовая константа связи по формуле:

$$k = 1.67N \left[\frac{X_A X_B}{d^2} \right]^{3/4} + 0.3 = 1.67 \cdot 3 \left[\frac{2.5 \cdot 3.5}{1.13^2} \right]^{3/4} + 0.3 = 16.198 \text{ мдин/\AA}. \quad (7)$$

Таким образом, подставив численные значения, получаем:

$$\omega_0^{(C^{12}O)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{16.198}{6.857}} = 0.2447 \text{ сек}^{-1},$$

$$\omega_0^{(C^{13}O)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{16.198}{7.172}} = 0.2393 \text{ сек}^{-1},$$

$$\Delta E_0 = 1.438(\omega_0^{(C^{12}O)} - \omega_0^{(C^{13}O)}) = 1.438(0.2447 - 0.2393) = 0.0077652 \text{ ккал/моль}.$$

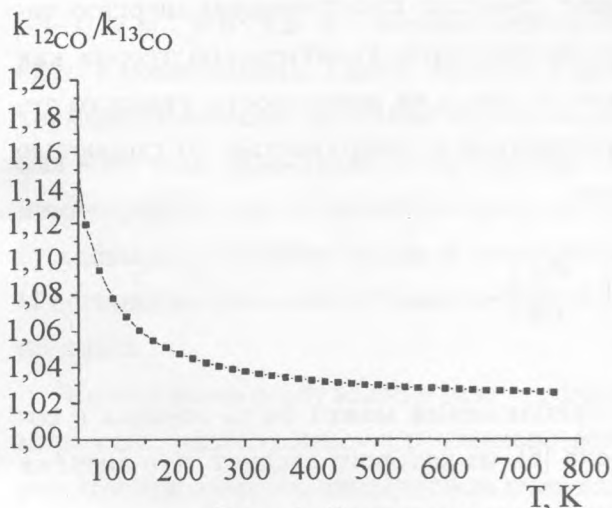


Рис. 1. Температурная зависимость отношения k_{12CO}/k_{13CO} .

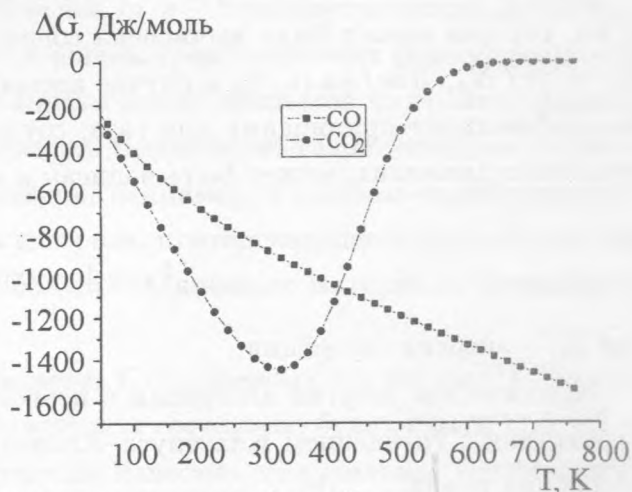


Рис. 2. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса процесса разделения селективно возбужденных молекул в условиях адсорбционного равновесия.

На рис. 1 показана температурная зависимость отношения констант скоростей каталитического окисления изотопических разновидностей молекул CO на поверхности

нанополупроводника, которую можно получить, подставив значение ΔE_0 в (3): $\frac{k_{12CO}}{k_{13CO}} = 1.0177e^{\frac{5.8013}{T}}$.

Такой подход хорошо согласуется с известными экспериментальными данными [5], в которых было показано, что отношение констант скоростей каталитических реакций с участием изотопов углерода ^{12}C и ^{13}C находится в пределах $\frac{k_{12CO}}{k_{13CO}} = 1.034 - 1.037$ при $T \sim 300 K$.

Анализ полученной зависимости показывает, что вклад каталитического окисления в процесс селекции изотопов практически ничтожен и имеет "осязаемые" величины только в области криогенных температур, где осуществление эффективного разделения практически невозможно ввиду значительных технических сложностей, пассивности каталитических систем и конденсации разделяемых газов.

Одной из определяющих стадий гетерогенного катализа является адсорбция газообразных веществ на поверхности. Рассмотрим проявление изотопических эффектов на границе раздела фаз в условиях селективного электромагнитного возбуждения [3]. Такой процесс может быть осуществлен при селективном электромагнитном воздействии, например, на изотопную газовую смесь, находящуюся в сорбционном равновесии с поверхностью нанополупроводника.

Если в системе газ – твердое тело газ имеет среднюю кинетическую энергию частиц, которая может быть вычислена согласно молекулярно-кинетической теории как $E_T = \frac{3}{2}kTN_A$, Дж/моль, то в случае адсорбции молекул на поверхности твердого тела коэффициент прилипания для газа, соударяющегося с поверхностью со скоростью теплового движения, может быть записан в виде:

$$k_A = 1 - \exp\left(-\frac{E_C}{E_T}\right), \quad (8)$$

где E_C – энергия адсорбции.

Критическая энергия адсорбции в первом приближении может быть оценена в соответствии с уравнением Клаузиуса–Клапейрона [6], из которого следует, что энергия адсорбции равна:

$$E_C = E_C^0 + \int_0^T \Delta C_p dT, \quad (9)$$

где E_C^0 – энергия адсорбции при абсолютном нуле температур, а ΔC_p – изменение удельной теплоемкости газа при его переходе в слой сорбента.

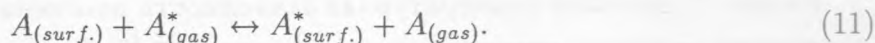
Таким образом, изменение удельной теплоемкости при адсорбции, приближенно, можно принять равным изменению удельной теплоемкости вещества при фазовом переходе: $\Delta C_p = C'_p - C''_p$, где C'_p , C''_p – удельные теплоемкости вещества в газообразном и конденсированном состоянии, соответственно.

Для молекул, находящихся в возбужденном состоянии, соответственно, можно записать:

$$k_A^* = 1 - \exp\left(-\frac{E_C}{E_T + E_V}\right), \quad (10)$$

где E_V – энергия возбуждения.

Рассматривая равновесное распределение возбужденных (A^*) и невозбужденных (A) частиц на границе раздела фаз газ – твердое тело, можно записать общую схему обмена частиц в данном процессе:



Коэффициент обогащения в такой системе может быть вычислен как: $\varepsilon = \frac{k_A - k_A^*}{k_A + k_A^*}$.

Из классической термодинамики [7] для равновесных процессов известно, что $\varepsilon = \alpha - 1$, $\alpha = \sqrt[n]{K}$, где α – коэффициент разделения; m, n – стехиометрические коэффициенты в схеме обмена. Таким образом, с привлечением представленных формул возможно термодинамическое описание молекулярно-кинетических процессов на границе раздела фаз в системе селективно возбужденных молекул. Применение такой методики к описанию термодинамики адсорбционного равновесия, например, в системе селективно возбужденного углекислого газа и монооксида углерода, претерпевающего каталитическое окисление на поверхности нанодисперсного полупроводникового материала, представлено ниже.

Селективное возбуждение газа осуществляется CO_2 -лазером ($\lambda = 947 \text{ см}^{-1}$). Тогда 1 моль газа, находящегося в резонансно возбужденном состоянии, будет иметь 11.5 кДж избыточной энергии, введенной за счет излучения. Известно, что удельная теплоемкость CO_2 в газообразном и конденсированном состояниях описывается, соответственно:

$$C'_p = 27.7 + 0.04T - 10^{-5}T^2,$$

$$C''_p = -8.7 + 0.79T - 0.003T^2.$$

При этом $\Delta C_p = 36.48 - 0.75T + 0.003T^2$. Соответственно температурная зависимость энергии адсорбции, в первом приближении, полагая, что вклад ΔE_C^0 очень мал, может быть выражена как

$$E_C = 36.48T - 0.75\frac{T^2}{2} + 0.003\frac{T^3}{3}. \quad (12)$$

В соответствии с этим, можно записать конечное выражение, описывающее температурную зависимость константы равновесия в данной системе:

$$K_p = 1 + \frac{e^{-\frac{E_C(T)}{E_T(T)+E_V}} - e^{-\frac{E_C(T)}{E_T(T)}}}{2 - e^{-\frac{E_C(T)}{E_T(T)+E_V}} - e^{-\frac{E_C(T)}{E_T(T)}}}. \quad (13)$$

Хорошо известно, что при лазерном воздействии легко осуществляется преимущественное возбуждение одного из изотопов. Поэтому далее предполагается возбуждение одного из изотопов, например, тяжелого.

На рис. 2 показана температурная зависимость изменения энергии Гиббса процесса разделения изотопов углерода в условиях адсорбционного равновесия с учетом селективного электромагнитного возбуждения.

Поскольку суммарную схему каталитической реакции можно представить в виде 3-х последовательно протекающих стадий:

- 1) адсорбция молекул CO на поверхности катализатора $CO + K \leftrightarrow CO \cdot K$;
- 2) каталитическое окисление на поверхности $CO \cdot K + O \leftrightarrow CO_2 \cdot K$;
- 3) десорбция продуктов реакции $CO_2 \cdot K \leftrightarrow CO_2 + K$,

то суммарный эффект разделения может быть оценен произведением констант равновесия всех стадий $K_{P_{\text{сумм.}}} = K_{P_1} K_{P_2} K_{P_3}$. Так, при комнатной температуре эта величина составит: $K_{P_{\text{сумм.}}} = K_{P_1} K_{P_2} K_{P_3} = 1.4238 \cdot 1.7804 \cdot 1.0255 = 1.6123$, а суммарный коэффициент разделения может быть рассчитан как $\alpha = \sqrt{1.6123} = 1.2697$ и коэффициент обогащения $\epsilon = \alpha - 1 = 1.2697 - 1 = 0.2697$.

Температурные зависимости изменения энергии Гиббса и коэффициента обогащения в процессе фотокаталитического разделения изотопов углерода при селективном каталитическом окислении CO на поверхности нанополупроводников показаны на рис. 3. Анализ температурной зависимости изменения энергии Гиббса процесса фотокаталитического разделения изотопов в условиях селективного электромагнитного возбуждения, представленной на рис. 3, показывает, что наибольшей эффективности при нормальном давлении следует ожидать в области комнатных температур, что хорошо согласуется с первичными экспериментами по фотокаталитическому разделению изотопов

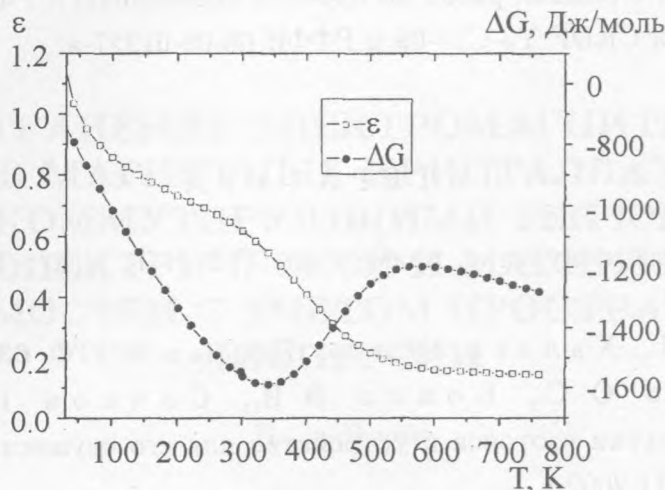


Рис. 3. Зависимость коэффициента обогащения (ϵ) и изменения энергии Гиббса (ΔG) от температуры.

углерода по описанной схеме. В [8] для проверки возможности фотокаталитического разделения по описанной выше схеме был поставлен следующий эксперимент. Система представляла собой спиральную колонку диаметром 1.5 мм и длиной 2.5 м, вырезанную в пластине из оптического кварца. Дисперсность частиц полупроводника 7–15 нм. Наночастицы полупроводника наносили на внутреннюю поверхность колонки, используя золь-гель технологию. Сверху кварцевая пластина закрывалась пластиной KBr на оптическом шлифе для обеспечения вакуумного уплотнения. Длина зоны фотохимической реакции – 1.5 м. Температура реакции: 298 К. Облучение системы производили в областях: 2153 см^{-1} (CO), 932 см^{-1} (CO_2) и 286 нм – фотоактивация нанополупроводника, полученного по методике, описанной в [9]. Общий объем CO , подвергшегося конверсии (10 л, $P = 10 \text{ атм.}$, (113 г.)). Исходные концентрации изотопов в CO : $^{12}C = 98.901 \pm 0.003\% \text{ мас.}$, $^{13}C = 1.12 \pm 0.05\% \text{ мас.}$ Выделение CO_2 из смеси продуктов проводилось химически, путем взаимодействия с $Ca(OH)_2$. Полученный карбонат кальция просушивался в вакууме при $80^\circ C$, концентрация изотопов углерода определялась масс-спектрометрически на приборе Finigan TRACE DSQ. Концентрация изотопов углерода в карбонате кальция составила: $^{12}C = 99.1153 \pm 0.0003\% \text{ мас.}$, $^{13}C = 0.86 \pm 0.05\% \text{ мас.}$ Непрореагировавшие газы улавливались азотной ловушкой и анализировались масс-спектрометрически: $^{12}C = 96.8536 \pm 0.0005\% \text{ мас.}$, $^{13}C = 2.321 \pm 0.004\% \text{ мас.}$

Таким образом, на поверхности полупроводниковых наночастиц возможно осуществление эффективного фотокаталитического разделения изотопических молекул.

Работа выполнена в рамках работ по проекту Минобрнауки РФ РНП.2.2.2.3.6265 и поддержана грантами CRDF Y3-C16-09 и РФФИ 06-08-01227-а.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. Т. 1. п/р В.Ю. Баранова. М., Физматлит, 2005.
- [2] О ж о г и н В. И., Х а л л е р Ю. и др. Письма в ЖЭТФ, **63**, вып. 6, 463 (1996).
- [3] А н д р и е н к о О. С., Б о й к о В. И., С а ч к о в В. И. и др. Способ разделения и очистки изотопов и устройство для его осуществления. Патент РФ N 2192918 от 20.11.2002 г.
- [4] B e l l R. Acid-Base Catalysis. Oxford, 1941.
- [5] Б р о д с к и й А. И. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- [6] К и с е л е в В. Ф., К р ы л о в О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М., Наука, 1978.
- [7] Р о г и н с к и й С. З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- [8] С а ч к о в В. И. Химическое превращение молекул в условиях селективного электромагнитного возбуждения на поверхности нанополупроводников. В: Мат. Международной научно-практической школы-конференции "Физика и химия наноматериалов", Томск, 2005, с. 746.
- [9] С а ч к о в В. И. Изв. Вузов "Физика", **48**, N 6, 48 (2005).

Поступила в редакцию 23 августа 2006 г.