Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ан. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. И. ЛОЗГАЧЕВ и Н. Ф. ЛЕБЕДЕВ

МЕТОД ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 14 XII 1954)

Если в замкнутый сосуд в вакууме поместить исследуемое вещество в виде двух образцов, один из которых содержит радиоактивный изотоп, то в результате испарения и конденсации будут происходить изотопный обмен и диффузия. Второй образец будет активироваться за счет первого. Процесс активирования будет идти до полного выравнивания концентраций радиоактивного изотопа в образцах. О скорости этого процесса при данной температуре можно судить по величине наведенной удельной активности второго образца α_2, которая, очевидно, будет зависеть от начальной удельной активности первого образца α_1, скорости испарения n исследуемого вещества, коэффициента самодиффузии D и газовой диффузии D', коэффициента конденсации H и времени опыта t. Таким образом, в общем виде

$$\alpha_2 = f(\alpha_1, n, D, D', H, t).$$

Решение этого уравнения относительно n дает возможность определить давление насыщенного пара по найденной из опыта величине активности второго образца при известных D, D', H и t или определить коэффициент диффузии D по известной скорости испарения, а также найти обе величины одновременно.

Ограничимся рассмотрением случая низких давлений (ниже 10^{-1} мм рт. ст.), когда можно пренебречь диффузией в газовой фазе. Примем коэффициент конденсации равным 1. Активирование II образца идет как обмен на поверхности и проникновение атомов внутрь образца в результате диффузии. Образцы представляют собой плоские диски, открытые с одной стороны.

Выведем сначала уравнения, пренебрегая влиянием самодиффузии, т. е. положим, что в процессе активирования участвуют лишь поверхностные слои образцов. По определению имеем:

$$\alpha_1 = \frac{N_1^*}{N} = \frac{n_1^*}{n}; \qquad \alpha_2 = \frac{N_2^*}{N} = \frac{n_2^*}{n}. \tag{1}$$

Здесь N_1^* и N_2^* — числа радиоактивных атомов, соответственно, образцов I и II в обменивающемся слое площадью 1 см^2; n_1^* и n_2^* — числа атомов, испаряющихся с 1 см^2 поверхности I и II образцов в секунду, соответственно; N — общее число атомов (молекул) в слое площадью 1 см^2; n — скорость испарения вещества (см$^{-2}\cdot$сек$^{-1}$).

Рассмотрим два варианта расположения образцов относительно друг друга.

1. Образцы равной площади расположены лицом к лицу в двух параллельных плоскостях с бесконечно малым промежутком. Подсчитаем баланс радиоактивных атомов в слоях I и II. За время dt $\alpha_2 n\ dt$ активных атомов из слоя II сконденсируются в слое I,

а $\alpha_1 n\,dt$ активных атомов слоя I перейдут в слой II, так что $dN_1^* = n(\alpha_2 - \alpha_1)\,dt$, $dN_2^* = n(\alpha_1 - \alpha_2)\,dt$ или, используя (1),

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = \frac{n}{N}(\alpha_2 - \alpha_1); \qquad \frac{d\alpha_2}{dt} = \frac{n}{N}(\alpha_1 - \alpha_2). \tag{2}$$

Решение системы совместных уравнений (2) есть

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_0}{2}(1 + e^{-2nt/N}); \qquad \alpha_2 = \frac{\alpha_0}{2}(1 - e^{-2nt/N}), \tag{3}$$

где положено $\alpha_1 = \alpha_0$ и $\alpha_2 = 0$ при $t = 0$.

2. Диски расположены в одной плоскости открытыми сторонами кверху. Площади их S_1 и S_2 могут быть различны. В идеализированном случае их центры как бы расположены в одной точке. Рассуждая аналогично 1, получим:

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = \frac{n}{N}\frac{s_2}{s_1 + s_2}(\alpha_2 - \alpha_1); \qquad \frac{d\alpha_2}{dt} = \frac{n}{N}\frac{s_1}{s_1 + s_2}(\alpha_1 - \alpha_2). \tag{4}$$

Решение системы уравнений (4) получается в виде:

$$\alpha_1 = \alpha_0 \frac{1}{s_1 + s_2}(s_1 + s_2 e^{-nt/N}); \quad \alpha_2 = \alpha_0 \frac{s_1}{s_1 + s_2}(1 - e^{-nt/N}), \tag{5}$$

где положено $\alpha_1 = \alpha_0$ и $\alpha_2 = 0$ при $t = 0$.

На практике образцы обычно помещаются на некотором расстоянии друг от друга, поэтому в экспоненту уравнений (3) и (5) в качестве множителя необходимо вводить поправочный коэффициент Клаузинга. Уравнения (5) применимы и к жидкостям, хорошо перемешиваемым во время опыта, если толщина слоев обоих образцов жидкости одинакова. Тогда N будет числом молекул в слое жидкости площадью 1 см^2. Если толщины слоев жидкостей I и II различны и равны, соответственно, l_1 и l_2, а через L обозначено число молекул в 1 см^3, то, решив систему уравнений, аналогичную (4), найдем:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{\alpha_0}{l_1 s_1 + l_2 s_2}\left\{s_1 l_1 + \varepsilon_2 l_2 \exp\left[-\frac{n(l_1 s_1 + l_2 s_2)}{L l_1 l_2 (s_1 + s_2)}\,t\right]\right\}, \\ \alpha_2 &= \frac{l_1 s_1 \alpha_0}{l_1 s_1 + l_2 s_2}\left\{1 - \exp\left[-\frac{n(l_1 s_1 + l_2 s_2)}{L l_1 l_2 (s_1 + s_2)}\,t\right]\right\}. \end{aligned} \tag{6}$$

Перейдем к решению задачи с учетом влияния самодиффузии на процесс активирования. Сначала будем исходить из расположения образцов друг против друга. Уравнения диффузии для этого случая будут одномерными

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}; \qquad \frac{\partial c_2}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}, \tag{7}$$

где c_1 и c_2 — концентрации радиоактивных атомов (см$^{-3}$), соответственно, в образцах I и II. Ось x направлена перпендикулярно к плоскостям образцов.

Диффузия изменит баланс радиоактивных атомов на поверхности, и вместо (2) мы должны написать для $x = 0$

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = \frac{n(\alpha_2 - \alpha_1) + D\,|\,\partial c_1/\partial x\,|}{N}, \qquad \frac{d\alpha_2}{dt} = \frac{n(\alpha_1 - \alpha_2) + D\,|\,\partial c_2/\partial x\,|}{N}, \tag{8}$$

где $D|\partial c_1/\partial x|$ и $D|\partial c_2/\partial x|$ — диффузионные потоки, выраженные числом активных атомов, проходящих сквозь площадку 1 см^2 поперечного сечения в 1 сек.

Система уравнений (8) является граничным условием для (7). Из (2) следует, что производные функций α_1 и α_2 по времени равны и обратны по знаку, что указывает на симметричность процессов, идущих на по-

верхностях образцов I и II. Самодиффузия, накладывающаяся на процесс обмена, очевидно не может нарушить этой симметричности при условии, что коэффициенты самодиффузии в образцах I и II одинаковы, поэтому можно считать, что градиенты концентрации в образцах I и II равны по величине и обратны по знаку, т. е.

$$\frac{\partial c_1}{\partial x} = -\frac{\partial c_2}{\partial x}. \tag{9}$$

На основании уравнения (9) получим из (8) $d\alpha_1/dt = -d\alpha_2/dt$. Следовательно, $\alpha_1 + \alpha_2 = \alpha_0 = \text{const}$.

Решим задачу диффузии для II образца, считая его изолированным стержнем длины l. При $s_1 = s_2$ находим $\alpha_1 = \alpha_0 - \alpha_2$, и в этом случае граничное условие, согласно уравнению (8); получится в виде:

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = \frac{2n(\alpha_0/2 - \alpha_2) + D\,|\,\partial c_2/\partial x\,|}{N}. \tag{10}$$

Перейдем от удельных активностей к концентрациям c:

$$\alpha = \frac{M}{\rho N_A} c, \tag{11}$$

где N_A — число Авогадро; M — молекулярный вес; ρ — плотность. Если в обмене участвует ν молекулярных слоев (можно считать $\nu = 1$), то $(N/\nu)^{1/2}$ есть число частиц, укладывающихся на 1 см длины. Следовательно, число частиц в 1 см^3 $L = (N/\nu)^{3/2} = N_A\rho/M$, откуда

$$N = \nu\left(\frac{N_A\rho}{M}\right)^{2/3}. \tag{12}$$

Подставляя значения (11) и (12) в уравнение (10) и опуская индексы при c, получим:

$$\nu g \frac{\partial c}{\partial t} = h\left(\frac{c_0}{2} - c\right) + D\frac{\partial c}{\partial x}, \tag{13}$$

где $g = (M/N_A\rho)^{1/3}$; $h = 2ng^3$; c_0 — начальная концентрация радиоактивного изотопа в I образце.

Для расположения образцов, соответствующего коэффициенту Клаузинга K, следует брать $h' = hK$. Далее полагаем:

$$\frac{\partial c}{\partial x}(l,\ t) = 0, \quad c(x,\ 0) = 0. \tag{14}$$

Решение уравнения (7) при краевых условиях (13), (14) имеет вид ([2]):

$$c(x,\ t) = \frac{c_0}{2} + \sum_1^\infty a_n \cos\frac{\gamma_n}{\sqrt{D}}(x - l)\, e^{-\gamma_n^2 t}, \tag{15}$$

где

$$a_n = -\frac{c_0}{2B}\left(\frac{\sqrt{D}}{\gamma_n}\sin\frac{\gamma_n}{\sqrt{D}} l + \nu g \cos\frac{\gamma_n}{\sqrt{D}} l\right), \tag{16}$$

$$B = \frac{l}{2} - \frac{1}{4}\frac{\sqrt{D}}{\gamma_n}\sin^2\frac{\gamma_n}{\sqrt{D}} l + g\cos^2\frac{\gamma_n}{\sqrt{D}} l. \tag{17}$$

Связь γ с искомой величиной n дается трансцендентным уравнением $h = \nu g\gamma^2 + \gamma\sqrt{D}\ \text{tg}\ \frac{\gamma}{\sqrt{D}} l$, которое имеет n действительных корней, каждому из которых отвечает собственная функция, входящая в уравнение (15).

Легко убедиться соответствующей подстановкой, что выражение для α_2 из уравнения (3) является предельным значением из (15), когда длина образца l стремится к нулю, так как только при этом условии диффузия не будет сказываться на процессе активирования.

Аналогично можно получить решение уравнения диффузии для одноплоскостного расположения образцов с поверхностями S_1 и S_2:

$$c(x, t) = \frac{s_1}{s_1+s_2}\left[c_0 + \sum_1^{\infty} a_n \cos\frac{\gamma_n}{\sqrt{D}}(x-l)\, e^{-\gamma_n^2 t}\right], \qquad (18)$$

где a_n и B определяются формулами (16) и (17), а $h = ng^3$. Трансцендентное уравнение не меняется. Выражение (18) также имеет своим пределом (7), когда $l \to 0$.

Если принять, что $\nu = 0$ (обмен происходит в математической плоскости) и $S_1 \neq S_2$, то мы получим из (13) новое краевое условие нашей задачи

$$h\left(\frac{s_1}{s_1+s_2}c_0 - c\right) + D\frac{\partial c}{\partial x} = 0. \qquad (19)$$

Это краевое условие показывает, что все атомы радиоактивного изотопа, осевшие на поверхность и не испарившиеся с нее, диффундируют внутрь образца, распределяясь в нем по закону диффузии.

Решение уравнения (7) при краевых условиях, даваемых выражениями (19) и (12), для полубесконечного стержня имеет вид

$$c(x, t) = \frac{s_1 c_0}{s_1+s_2}\left\{1 + \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - e^{hx/D + h^2 t/D}\left[1 - \Phi\left(\frac{x+2ht}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]\right\}, \qquad (20)$$

где $\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-y^2} dy$ — интеграл Гаусса. В случае расположения образцов друг против друга вместо n надо брать $2n$.

Скорость перехода радиоактивного изотопа с I образца во II может при высоких температурах оказаться слишком большой. В этом случае целесообразно вместо I образца взять эффузионную камеру с веществом, содержащим радиоактивный изотоп, и собирать молекулярный пучок испаряющегося вещества на II образце в виде пластинки, расположенной напротив отверстия в вакуумной камере. В этом случае концентрация радиоактивного изотопа во II образце будет также определяться выражениями (15) и (20), но вместо прежнего значения h следует брать соответственно $h' = Ah$ и $h'' = 2Ah$, где A — площадь эффузионного отверстия. Кроме того в выражении (20) пропадает множитель $s_1/(s_1+s_2)$.

Полученные уравнения (3), (5), (6), (15) (18) и (20) позволяют найти скорость испарения, выразив ее через изменение активности II образца со временем. Эти уравнения могут быть применены к исследованию скоростей испарения чистых металлов и сплавов в твердом и жидком состояниях, а также определению коэффициентов диффузии. Особенно это важно для сплавов, так как при процессе обмена поверхностный состав сплава не меняется.

Авторы выражают большую признательность за консультацию Б. М. Будаку.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. С. Карслоу, Теория теплопроводности, 1947. [2] А. А. Самарский, Вестн. Московск. университета, № 3, 85 (1947).