

О РАЗДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛ С РАЗЛИЧНЫМ ИЗОТОПНЫМ СОСТАВОМ ПРИ АДСОРБЦИИ

Н. В. Карлов, К. В. Шайтан

Рассмотрен изотопный эффект в скорости физической адсорбции молекул. Для легчайших молекул прямой изотопный эффект приводит к большим коэффициентам разделения в единичном акте адсорбции. Для тяжелых молекул селективное колебательное возбуждение, в принципе, сильно увеличивает коэффициент адсорбционного разделения. Эффективность разделения определяется вероятностью колебательной релаксации в поле адсорбционных сил. Существенное значение имеет выбор системы адсорбент — адсорбат.

1. Введение

Как хорошо известно, задача лазерного разделения молекул различного изотопического состава в значительной мере сводится к проблеме отделения селективно возбужденных молекул требуемого сорта от невозбужденных. Недавно был предложен селективный гетерогенный метод разделения колебательно возбужденных молекул в избирательно протекающих процессах адсорбции [1]. Экспериментальная проверка показала [2], что при лазерном возбуждении молекул BCl_3 различие в скоростях адсорбции для молекул с различной колебательной энергией приводит к изотопическому обогащению. Сильная зависимость скорости конденсации молекулярного газа CO_2 от его колебательной температуры, наблюдавшаяся недавно и использованная для разделения изотопов [3], также свидетельствует о принципиальной реализуемости предложенного ранее [1] селективного гетерогенного метода лазерного разделения изотопов. Этот метод представляет большой интерес прежде всего потому, что для его осуществления достаточно возбуждение только одного первого колебательного уровня молекулы. Это, в свою очередь, приводит в принципе к высокой эффективности обогащения. Вместе с тем даже в простейшем случае физической сорбции остается неясным, в какой степени эффективность разделения зависит от условий проведения эксперимента и выбора системы адсорбент — адсорбат.

В дальнейшем изложении представлены результаты теоретического анализа эффективности элементарного акта адсорбционного разделения молекул с различным изотопным составом, выполненного с целью получения качественных и полуколичественных оценок. К сожалению, детальное описание изучаемых объектов практически невозможно ввиду их сложности.

В бинарной молекулярной смеси эффективность элементарного акта адсорбционного разделения характеризуется коэффициентом разделения за один удар молекул о поверхность адсорбента γ . Величина γ представляет собой отношение коэффициентов отражения молекул первого и второго сортов:

$$\gamma = R_1/R_2, \quad R_1 > R_2. \quad (1)$$

Коэффициент отражения $R = 1 - S$, где S — коэффициент прилипания, определяемый как отношение числа прилипших молекул к общему числу

ударов в единицу времени об единицу поверхности:

$$S = \int P_z(v_z) v_z \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} dv / \int v_z \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} dv = \\ = \frac{1}{kT} \int_0^\infty P_z(E_z) \exp\left\{-\frac{E_z}{kT}\right\} dE_z, \quad (2)$$

где T — температура газа, m — масса молекулы, v — вектор ее скорости, v_z — нормальная составляющая v , $P_z(v_z)$ — вероятность прилипания молекулы, зависящая в основном от v_z , так как адсорбционный потенциал мало меняется вдоль поверхности, т. е. в плоскости xy , $E_z = mv_z^2/2$.

Вероятность прилипания $P_z(E_z)$ по существу является вероятностью того, что энергия молекулы E_z за время ее движения в поле адсорбционных сил диссипирует в решетку адсорбента. В классической механике P_z имеет ступенчатый вид и, как показывают численные расчеты [4-6],

$$P_z(E_z) = \begin{cases} 1, & E_z < E_c \\ 0, & E_z > E_c \end{cases}, \quad (3)$$

где E_c — критическая энергия прилипания, имеющая смысл максимально возможного энергетического обмена молекулы с решеткой. В этом случае коэффициенты прилипания и отражения имеют вид

$$S = 1 - \exp(-E_c/kT), \quad R = \exp(-E_c/kT), \quad (4)$$

что дает значение коэффициента разделения

$$\gamma = \exp\{(E_{c2} - E_{c1})/kT\}. \quad (5)$$

Значение E_c зависит от отношения масс m/M (M — масса атома решетки адсорбента), от энергии адсорбционного взаимодействия и т. д. [4-10]. В грубом приближении, рассматривающем столкновение молекулы с атомом поверхности как упругое соударение свободных частиц [7], величина энергообмена оценивается соотношением

$$\Delta E \approx \kappa(E_z + D), \quad \kappa = 4mM/(m+M)^2, \quad (6)$$

где D — глубина адсорбционного потенциала (теплота адсорбции). Тогда величина E_c определяется уравнением (6), в которое E_c подставлено вместо ΔE и E_z . В результате

$$E_c \approx \frac{\kappa}{1-\kappa} D \approx 4 \frac{m}{M} D \text{ при } \frac{m}{M} \ll 1. \quad (7)$$

Таким образом, критическая энергия прилипания молекул непосредственно определяется их массой (прямой изотопный эффект). В случае легчайших молекул H_2 , HD , D_2 прямой изотопный эффект достаточно велик.

Здесь следует иметь в виду, что при проведении эксперимента по адсорбционному разделению коэффициент отражения более легких молекул должен быть заметно отличен от нуля, так как в противном случае все молекулы будут адсорбированы. Это накладывает условия на температуру газа: $kT \approx E_{c1}$; тогда

$$\gamma \approx \frac{1}{2,7} \exp\left\{\frac{E_{c2}}{E_{c1}}\right\} \approx \frac{1}{2,7} \exp\left\{\frac{m_2}{m_1}\right\}. \quad (8)$$

Если для легчайших молекул γ достаточно велико, то для более тяжелых молекул (N_2 , O_2 , CO , HCl и т. д.) относительное изменение массы в результате изотопного замещения мало и коэффициент разделения, обу-

словленный прямым изотонным эффектом, мало отличается от единицы:

$$\gamma \approx 1 + (m_2 - m_1)/m_1 = 1 + \Delta m/m. \quad (9)$$

Возможный путь увеличения коэффициента разделения состоит в использовании селективного возбуждения колебаний в молекулах требуемого изотопного состава [1, 2]. При движении возбужденной молекулы в поле адсорбционных сил возможна ее колебательная релаксация, приводящая к увеличению энергии поступательного движения молекулы. В свою очередь, это уменьшает вероятность прилипания молекулы, которая в этом случае может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} P_*(E_z) &= P_*(E_z) [1 - p(E_z)] + P_*(E_z + \hbar\omega) p(E_z) = \\ &= P_*(E_z) - p(E_z) [P_*(E_z) - P_*(E_z + \hbar\omega)], \end{aligned} \quad (10)$$

где $p(E_z)$ — вероятность релаксации при одном пролете в поле адсорбционных сил, а $\hbar\omega$ — энергия кванта молекулярных колебаний. Из (3) видно, что разность $P_*(E_z) - P_*(E_z + \hbar\omega)$ резко меняется в области $E_z \approx E_c$.

Переходя от вероятности прилипания $P_*(E_z)$ к коэффициенту отражения и учитывая при этом относительную плавность функции $p(E_z)$, получаем

$$R^* = R \{1 + p(E_c) (\exp [\min(E_c, \hbar\omega)/kT] - 1)\}. \quad (11)$$

Коэффициент разделения при этом

$$\gamma = R^*/R = 1 + p(E_c) (\exp [\min(E_c, \hbar\omega)/kT] - 1). \quad (12)$$

В принципе γ может сильно отличаться от единицы, и в газовой фазе концентрация молекул, которые были предварительно резонансно возбуждены, возрастает. Очевидно, однако, что в реальной постановке эксперимента следует кроме величины γ интересоваться также и массовой производительностью метода. Не рассматривая сейчас этого вопроса, примем требование немалости коэффициента отражения R . Тогда в соответствии с (4) $kT \approx E_c$ и мы имеем

$$\gamma \approx 1 + p(E_c) (\exp [\min(E_c, \hbar\omega)/E_c] - 1). \quad (13)$$

Таким образом, оценка эффективности элементарного акта адсорбционно-го разделения колебательно возбужденных молекул сводится к определению вероятности колебательной релаксации и критической энергии адсорбции.

В дальнейшем изложении более подробно проанализирована адсорбция легчайших молекул без колебательного возбуждения, учтена роль квантовых поправок в зависимости вероятности прилипания молекулы от ее энергии, рассмотрена адсорбция тяжелых молекул при колебательном возбуждении.

2. Адсорбция молекул H_2 , HD , D_2

Так как внутримолекулярные силы много жестче межмолекулярных сил, то определить величину энергообмена при соударении легких молекул адсорбата с решеткой адсорбента можно, пренебрегая возбуждением внутримолекулярных колебаний адсорбата и учитывая в основном возбуждение колебаний атомов (или молекул) адсорбента. При этом атом поверхности, с которым происходит соударение, считается атомом, входящим в состав некоторого невозбужденного гармонического осциллятора, собственная частота которого равна дебаевской частоте ω_D , и принимается во внимание его связь с другими атомами адсорбента и вызванная этим быстрая диссипация энергии колебательного возбуждения в решетку.

Исходя из этих предположений, критическая энергия прилипания может быть определена как максимальная энергия, которую может получить осциллятор при действии вынуждающей силы со стороны налетающей молекулы за время одного соударения [11]. Вынуждающая сила равна $-\partial U[z(t)]/\partial z$, где $U(z)$ — адсорбционный потенциал. Этот потенциал аппроксимируется потенциалом Морзе

$$U(z) = D \{ \exp [-2(z-b)/\lambda] - 2 \exp [-(z-b)/\lambda] \}, \quad (14)$$

где λ — ширина потенциальной кривой вблизи границы диссоциации ($\lambda \approx 10^{-8}$ см), b — положение минимума кривой $U(z)$, z — расстояние от поверхности по нормали, $z(t)$ — траектория молекулы в поле адсорбционных сил.

В так называемом приближении равенства отключающих расстояний [4, 5], предполагающем приблизительно одинаковость постоянных λ для адсорбционного потенциала и потенциала взаимодействия решеточных атомов, в рамках изложенных выше предположений и для $m/M \ll 1$ удается получить [9, 10, 12] выражение для критической энергии прилипания в виде

$$E_c \approx 4\pi^2 (m/M)^2 Q \exp \{ -2(mQ/MD)^{1/2} \}, \quad (15)$$

где Q — теплота сублимации адсорбента. Оценки E_c по формуле (15) хорошо согласуются с результатами численных расчетов [4, 5] и экспериментальных исследований адсорбции атомов [12].

Данные по теплоте адсорбции водорода на замороженных газах редки. Приблизительно их можно оценить как среднее между теплотой сублимации водорода и адсорбента [13]. Тогда мы получаем возможность выполнить оценку критической энергии прилипания молекул водорода разного изотопного состава на различных адсорбентах. Результаты сведены в таблицу.

Из данных таблицы видно, что критические энергии прилипания для всех рассмотренных адсорбентов много меньше энергии сублимации адсорбента Q и, следовательно, модель гармонического осциллятора для поверхностного атома вполне применима. Видно также, что критические энергии прилипания молекул H_2 и HD , а также HD и D_2 различаются в 2—1,5 раза, что практически совпадает с простейшей оценкой (7). Тогда при $kT \approx E_c$ в соответствии с (8) коэффициенты разделения $\gamma(H_2 \rightarrow HD) \approx 1,65$ и $\gamma(H_2 \rightarrow D_2) \approx 7,4$, т. е. достаточно велики даже при одном ударе о поверхность. При N ударах о поверхность результирующий коэффициент разделения равен γ^N . Очевидно, однако, что число N нельзя

Критические энергии прилипания E_c молекул водорода (в К)

Адсорбат	Адсорбент (Q, К)				
	Ag (900)	He (1750)	CO ₂ * (3000)	N ₂ (750)	H ₂ O* (8000)
H ₂	50	11,5	103	74	475
HD	100	17	200	145	710
D ₂	154	40	310	226	910

* $D \approx 800$ К [14].

делать очень большим, так как в результате все молекулы будут адсорбированы и массовый выход будет мал. Разделение изотопов водорода представляет большой интерес. Поэтому целесообразно проведение дальнейшего анализа адсорбционного способа разделения этих изотопов.

3. Вероятность прилипания при энергии, близкой к критической

В классической механике вероятность прилипания имеет ступенчатый вид (3). При анализе движения таких относительно тяжелых частиц, как молекулы, квантовые поправки к (3), вообще говоря, должны быть невелики и могут оказаться существенными лишь в области разрывного поведения классической вероятности, т. е. при $E_z \approx E_c$. Вместе с тем именно эта область энергий представляет для нас основной интерес, так как для получения заметного различия в коэффициентах отражения колебательно возбужденных и невозбужденных молекул должно выполняться условие $E_z < E_c < E_z + \hbar\omega$.

В модели, представляющей поверхностный атом невозбужденным гармоническим осциллятором с частотой ω_D , в полуклассическом приближении получено [12]

$$\frac{dP_s(E)}{dE} = -(2\pi E_c \hbar \omega_D)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(E - E_c)^2}{2E_c \hbar \omega_D} \right\}. \quad (16)$$

При $\hbar \rightarrow 0$ (16) переходит в $-\delta(E - E_c)$, что соответствует чисто классическому предельному случаю ступенчатой зависимости (3). Таким образом, квантовые поправки приводят к тому, что вероятность прилипания $P_s(E)$ непрерывно изменяется от значений порядка единицы до значений, близких к нулю, на интервале энергий $2(2E_c \hbar \omega_D)^{1/2}$ с центром E_c . При больших E_c размытие края зависимости $P_s(E)$ может заметно превышать величину колебательного кванта молекулы и тем самым уменьшать эффективность разделения. Следовательно, при использовании моноэнергетического пучка молекул желательно, чтобы при начальной поступательной энергии $E_z = E_c - (2E_c \hbar \omega_D)^{1/2}$ увеличение поступательной энергии налетающих молекул выбранного типа за счет колебательной релаксации в поле адсорбционных сил составило $2(2E_c \hbar \omega_D)^{1/2}$. Использование пучка молекул с максвелловским распределением по скоростям сглаживает влияние квантовых поправок. При $kT \approx E_c$ ширина распределения молекул по скоростям такова, что квантовые поправки не играют роли. Именно этот случай представляет наибольший интерес (см. формулу (13)).

4. Адсорбция тяжелых молекул

Теоретическое описание физической адсорбции тяжелых молекул наталкивается на ряд существенных трудностей. Прежде всего, оценки критической энергии прилипания на основе приближения гармонического осциллятора для поверхностного атома приводят к значениям E_c , намного превышающим энергию связи поверхностных атомов. Следовательно, это приближение неприемлемо. При больших передачах энергии узким местом может стать отвод энергии возбуждения поверхностных атомов в решетку адсорбента. В этих случаях возрастает роль дефектов решетки адсорбента, сильно уменьшающих эффективность прилипания ввиду ухудшения условий отвода энергии [15]. Количественный учет роли дефектов сложен. Вместе с тем величина критической энергии прилипания может быть получена из экспериментальных данных по криогенной откачке [16].

Прямой изотопный эффект для тяжелых молекул мал. Поэтому можно считать, что E_c входит в формулы как постоянный эмпирический параметр, и для оценки коэффициента разделения колебательно возбужденных и невозбужденных молекул необходимо знать вероятность колебательной релаксации в поле адсорбционных сил. Естественно ожидать,

что эта вероятность в какой-то мере соответствует вероятности $V-T$ -релаксации рассматриваемых молекул в газе молекул (атомов) адсорбента [17]. Заметим, что $V-T$ -релаксация хорошо изучена для большого числа молекулярных газов [18, 19] и соответствующие экспериментальные данные могут быть полезными при оценке вероятности релаксации в поле адсорбционных сил при столкновении со стенкой.

Если при столкновении молекулы с какой-либо другой частицей не происходит изменения электронного состояния, то для оценки вероятности колебательной релаксации можно пользоваться моделью гармонического осциллятора, сталкивающегося с частицей. При этом потенциал взаимодействия частицы и испытывающего соударение атома налетающей на частицу молекулы удобно представлять в виде потенциала Морзе. Тогда, используя квазиклассическую асимптотику формул, полученных Ленард-Джонсом и др. [20], можно показать [9, 10], что вероятность колебательной релаксации молекулы, испытывающей столкновение со стенкой или с бесконечно тяжелой частицей,

$$p_{1,2}(E_1) \approx 2\pi^2 m \frac{m_{2,1}}{m_{1,2}} \frac{\omega \lambda^2}{\hbar} \exp \left\{ -2 \frac{\omega}{\omega_0} \left(\frac{D}{E_1} \right)^{1/2} \arcsin \left(\frac{E_1}{D+E_1} \right)^{1/2} \right\}, \quad (17)$$

где индексы 1 и 2 определяют ориентацию молекулы при соударении (атом 1 или атом 2 к адсорбенту), m_1 и m_2 — массы соответствующих атомов молекулы $m = m_1 + m_2$, ω — частота молекулярных колебаний, $\omega_0 = \lambda^{-1} (2D/m)^{1/2}$.

В случае коллинеарного столкновения молекулы с частицей, имеющей массу M , вероятность релаксации вычисляется аналогично:

$$\tilde{p}_{1,2}(E_1) \approx 2\pi^2 m \left(\frac{M}{m+M} \right)^2 \frac{m_{2,1}}{m_{1,2}} \frac{\omega \lambda^2}{\hbar} \exp \left\{ -2 \frac{\omega}{\tilde{\omega}_0} \left(\frac{\tilde{D}}{E_1} \right)^{1/2} \arcsin \left(\frac{E_1}{\tilde{D}+E_1} \right)^{1/2} \right\}, \quad (18)$$

где $\tilde{\omega}_0 = \lambda^{-1} [2\tilde{D}(m+M)/mM]^{1/2}$, E_1 имеет смысл энергии относительного движения, а $\tilde{D}$ — глубина потенциала взаимодействия. Следует заметить, что параметры D и $\tilde{D}$ зависят от ориентации, но в большинстве случаев эта зависимость неизвестна. При $E_1 \gg \tilde{D}$ роль потенциальной ямы несущественна и (18) переходит в формулу Ландау — Теллера [18, 21].

Отношение $p/\tilde{p}$ при $E_1 \gg \tilde{D}$, $\tilde{D}$ зависит лишь от массы M и при $M \gg m$ практически равно единице. Значения D и $\tilde{D}$ связаны между собой, и, как показывают оценки [22], теплота адсорбции $\tilde{D}$ может превосходить энергию парного взаимодействия в 5—7 раз. Поэтому при $E_1 \ll \tilde{D}$ вероятность p может превышать $\tilde{p}$ при $M \gg m$ в $\exp[(D/\tilde{D})^{1/2}] \approx 10$ раз. При $M \ll m$ значение $\tilde{\omega}_0$ может быть значительно больше ω_0 , и величина $\tilde{p}$ может превосходить p .

Вероятность колебательной релаксации в газовой фазе может быть оценена из измерений константы скорости колебательной релаксации.

Результаты выполненного выше анализа и экспериментальные данные по $\tilde{p}$ приводят к выводу, что при физической адсорбции вероятность p , как правило, не сильно отличается от $\tilde{p}$ и мала. Однако для ряда систем, например для галоидоводородов, релаксирующих на атомах благородных газов, вероятность $\tilde{p} = 0,1-0,01$ [19], и вероятность релаксации при соударении с поверхностью может достигать 1—0,1. Полагая далее, что критическая энергия прилипания для этих систем составляет величину порядка энергии сублимации решетки ($\sim 0,1$ эв), получим, что в ряду HI—HF величина γ в соответствии с формулой (13) может быть равна 1,2—3. Использование же молекул галогенов вместо галоидоводородов на

тех же адсорбентах приведет к ничтожно малым коэффициентам разделения за один удар. Это указывает на необходимость тщательного подбора системы адсорбент — адсорбат.

Отметим в заключение этого раздела, что увеличение степени колебательного возбуждения молекулы способствует увеличению коэффициента разделения при адсорбции.

Результаты проведенного анализа в совокупности с соответствующими экспериментальными данными по $V-T$ -релаксации могут быть использованы для оценок эффективности адсорбционного лазерного метода разделения многоатомных молекул.

5. Заключение

Скорость физической адсорбции зависит от массы налетающей молекулы. Для легчайших молекул (H_2 , HD , D_2) прямой изотопный эффект при $\Delta m/m \approx 1$ приводит к значительным коэффициентам разделения в единичном акте адсорбции. Для тяжелых молекул $\Delta m/m \ll 1$ и коэффициент разделения в единичном акте мал. Коэффициент разделения увеличивается с уменьшением температуры газа. Однако при очень низкой температуре абсолютный выход смеси, хотя и сильно обогащенной молекулами одного сорта, мал.

Колебательное возбуждение молекул требуемого изотопического состава в принципе существенно увеличивает коэффициент адсорбционного разделения, что особенно важно для тяжелых молекул. Эффективность разделения определяется вероятностью колебательной релаксации в поле адсорбционных сил. Поэтому важное значение имеет выбор пары адсорбат — адсорбент. Увеличение сродства молекул адсорбата и атомов адсорбента увеличивает вероятность релаксации. Возможным способом повышения коэффициента адсорбционного разделения является увеличение степени колебательного возбуждения молекул. Повышению эффективности разделения способствует также сужение распределения молекул по скорости.

Таким образом, при надлежащем выборе адсорбционной системы можно достаточно эффективным образом реализовать селективный гетерогенный метод лазерного разделения изотопов. Представляется целесообразным проведение более тщательного теоретического анализа адсорбции колебательно возбужденных многоатомных молекул, обладающих достаточно богатым спектром нормальных колебаний, а также исследование и сопоставление различных схем реализации обсуждаемого метода.

Авторы благодарны А. М. Прохорову за поддержку и обсуждение этой работы.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР
Московский государственный
университет

Поступила в редакцию
19 января 1976 г.

Литература

- [1] К. С. Гочелашвили, Н. В. Карлов, А. Н. Орлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров. Письма в ЖЭТФ, 21, 640, 1975.
- [2] К. С. Гочелашвили, Н. В. Карлов, А. И. Овченков, А. Н. Орлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров. ЖЭТФ, 70, 531, 1976.
- [3] Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Ю. С. Леонов, Е. П. Маркин, А. Н. Оравский, В. И. Романенко, Н. Б. Ферапонтов. Письма в ЖЭТФ, 22, 221, 1975.
- [4] В. McCarroll, G. Ehrlich, J. Chem. Phys., 38, 523, 1963.

- [5] В. Б. Леонас. ПМТФ, 6, 124, 1963.
- [6] А. А. Пяррипуу. Инж. ж., 5, 854, 1965.
- [7] И. Я. Френкель. УФН, 20, 84, 1938.
- [8] М. Каминский. Атомные и ионные столкновения на поверхности металлов, «Мир», 1967.
- [9] К. В. Шайтан. Кандидатская диссертация, МГУ, 1974.
- [10] К. В. Шайтан. ЖФХ, 50, 12, 1976.
- [11] C. Zener. Proc. Cambr. Phil. Soc., 29, 136, 1932.
- [12] К. В. Шайтан. Вестник МГУ, химия, 17, 42, 1976.
- [13] Справочник химика, т. 1, Государственное научно-техническое издательство, 1963.
- [14] D. Hollenbach, E. E. Salpeter. J. Chem. Phys., 53, 79, 1970.
- [15] B. McCarrol. J. Chem. Phys., 39, 1317, 1963.
- [16] J. Dawson, J. Haggood. Cryogenics, 5, 57, 1965.
- [17] В. К. Конюхов, В. Н. Файзулаев. Квантовая электроника, 1, 2623, 1974.
- [18] Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах, «Наука», 1965.
- [19] А. В. Елецкий, Л. А. Палкина, Б. М. Смирнов. Явления переноса в слабо ионизированной плазме, Атомиздат, 1975.
- [20] J. E. Lennard-Jones, A. E. Devonshire. Proc. Roy. Soc., A156, 6, 1936.
- [21] L. Landau, E. Teller. Phys. Zs. Sow., 10, 34, 1936.
- [22] F. O. Goodman. Phys. Rev., 164, 1113, 1967.

ON SEPARATION OF MOLECULES WITH DIFFERENT ISOTOPIC COMPOSITION UNDER ADSORPTION

N. V. Karlov, K. V. Shaitan

The isotopic effect for the rate of molecular adsorption is considered. The direct isotopic effect leads to high separation coefficients in a single adsorption act of the lighter molecules. In principle selective vibrational excitation strongly enhances the adsorption separation coefficient for heavy molecules. The separation efficiency depends on the probability for vibrational relaxation in the adsorption force field. Of great importance is the choice of the adsorbent – adsorbate system.