

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Ушаков И.А., Ижойкин Д.А.

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск,
пр. Ленина, 30

E-mail: izhoykinda@tpu.ru

Нами проводятся исследования влияния магнитного поля на изотопный состав углерода в продуктах реакции окисления атомарного углерода в низкотемпературной плазме Ar и He с примесями кислорода.

В магнитном поле происходит прецессия спина неспаренного электрона. С точки зрения динамики спина валентных электронов C и O существенны: напряженность внешнего магнитного поля, частоты столкновений между собой ^3He , ^{13}C , ^{12}C , O, O₂ концентрации которых в ВЧФ-разряде в Ar–He плазмообразующей смеси в условиях проведения экспериментальных исследований сопоставимы.

Согласно молекулярно-кинетической теории газов частота столкновения одной пробной частицы типа 1 с частицами типа 2 с концентрацией n_{02} (радиусами r_{01} и r_{02}) [1]:

$$v_{12} = \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} (r_{01} + r_{02})^2 n_{02}. \quad (1)$$

В плазменной кинетике необходимо учитывать вклад различных возбужденных состояний реагентов. Уравнение Больцмана для распределения атомов по возбужденным электронным состояниям:

$$N_j = \frac{\gamma_j}{\gamma_i} N_i \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right). \quad (2)$$

В результате теплового движения атомы и молекулы сталкиваются хаотично. В плазменных процессах в магнитном поле, при каждом столкновении из газовой фазы будет исчезать часть атомов углерода и кислорода (с образованием молекулы угарного газа), образующих синглетные пары валентных электронов. При первичном столкновении с равномерным распределением фаз прецессии спинов в пространстве исчезает часть радикалов, обладающих разными скоростями теплового движения, всех возможных энергетических состояний с равной вероятностью. При следующем столкновении реагенты, частота столкновения которых кратна разности частот парамагнитных резонансов радикалов, будут меньше образовывать синглетные пары спинов валентных электронов. Такие радикалы будут реже образовывать химическую связь.

Восстановление равновесного пространственного распределения радикалов по фазам прецессии спинов их электронов происходит, например, из-за столкновения с атомами инертного газа по закону [2]:

$$S(t) = S(0) \exp(-t/\tau_2), \quad (3)$$

где τ_2 – время релаксации фаз прецессии спинов (спин-спиновая релаксация).

Энергетический сдвиг в магнитном поле между спиновыми состояниями валентного электрона радикала, определяющий частоту прецессии спина ω :

$$\Delta E = \hbar\omega = g\mu_B(H + a), \quad (4)$$

где ω – частота прецессии спина валентного электрона, \hbar – постоянная Планка, H – напряженность магнитного поля, a – постоянная сверхтонкого взаимодействия, g – фактор спектроскопического расщепления, $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл – электронный магнетон Бора.

Необходимо учитывать столкновения радикалов O и C, участвующих в процессе окисления, в возбужденных состояниях выше энергии активации реакции. В модели сепарации изотопов предполагали следующее: для преимущественного выделения ^{12}C в конденсированную фазу необходимо, чтобы средняя частота столкновений (O + O₂) и ^{12}C была кратна разности парамагнитных частот наиболее химически активных возбужденных состояний указанных реагентов, с учетом их концентраций. При этом скорость процесса окисления изотопа ^{12}C уменьшается, что при охлаждении плазмы приводит к его преимущественной конденсации.

Изотоп ^{13}C имеет парамагнитное ядро со спином 0,5. Поэтому частоты прецессии во внешнем магнитном поле спинов валентных электронов ^{12}C и ^{13}C отличаются. ^{13}C также будет частично окисляться из-за максвелловского распределения по скоростям, обеспечивающего части радикалов благоприятные условия, с точки зрения динамики спина валентного электрона между столкновениями, для образования химической связи. Для химической кинетики вклад радикалов ^{17}O и ^{18}O в окисление незначителен из-за малого их количества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебное пособие. –М.: Высшая школа, 1981. – 400 с.
2. Myshkin V.F., Vlasov V.A., Izhoikin D.A., Ushakov I.A., Khan V.A. The Investigation of Carbon Oxidation in Gas–Discharge Plasma under External Magnetic Field, Proceedings of 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2012), Tomsk, 2012. – pp. 389-393.