

УДК 541.141.5+546.027

UDC 541.141.5+546.027

01.00.00 Физико-математические науки

Physics and mathematical sciences

**ВЫВОД УРАВНЕНИЙ КИНЕТИКИ
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С
УЧАСТИЕМ ИЗОТОПОВ В МАГНИТНОМ
ПОЛЕ**

**DERIVATION OF THE EQUATIONS OF THE
KINETICS OF PLASMA CHEMICAL
PROCESSES INVOLVING ISOTOPES IN A
MAGNETIC FIELD**

Мышкин Вячеслав Федорович
д.ф.-м.н., доцент
SPIN-код: 9675-3222
*Томский национальный исследовательский
политехнический университет, Томск, Россия*

Mishkin Viacheslav Fedorovich
Dr.Sci.Phys.-Math., Professor
RSCI SPIN-code: 4567-6016
*National Research Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia*

Хан Валерий Алексеевич
д.т.н.
SPIN-код: 4567-6016
*Томский национальный исследовательский
политехнический университет, Институт оптики
атмосферы СО РАН, Томск, Россия*

Khan Valery Alekseevich
Dr.Sci.Tech., Professor
RSCI SPIN-code: 4567-6016
*National Research Tomsk Polytechnic University,
Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Tomsk, Russia*

Беспала Евгений Владимирович
к. ф. м. н., инженер-физик
SPIN-код: 1653-1058
АО «ОДЦ УГР»

Bespala Evgeny Vladimirovich
Cand.Phys.-Math.Sci., Engineer-physicist
RSCI SPIN-code: 1653-1058
JSC DNRC

Ленский Владимир Николаевич
старший преподаватель
*Томский национальный исследовательский
политехнический университет, Томск, Россия*

Lenskiy Vladimir Nikolaevich
senior lecturer
*National Research Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia*

Задорожный Валерий Николаевич
к.ф.-м.н., доцент
*Томский национальный исследовательский
политехнический университет, Томск, Россия*

Zadorozhnyy Valeriy Nikolaevich
Cand.Phys.-Math.Sci., associate professor
*National Research Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia*

Макаревич Семен Васильевич
*Томский национальный исследовательский
политехнический университет, Томск, Россия*

Makarevich Semen Vasilevich
*National Research Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia*

Семченко Игорь Сергеевич
Бакалавр
*Томский национальный исследовательский
политехнический университет, Томск, Россия*

Semchenko Igor Sergeevich
bachelor
*National Research Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia*

Цхе Анна Александровна
Магистрантка
*Томский национальный исследовательский
политехнический университет, Томск, Россия*

Tshe Anna Aleksandrovna
undergraduate
*National Research Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia*

Специально формируемые смеси изотопов химических элементов обладают лучшими потребительскими параметрами, чем их природные аналоги. Поэтому актуальна разработка методов повышения эффективности известных методов получения изотопных материалов. Известно, что

Specially formed mixtures of isotopes of chemical elements have better consumer properties than their natural counterparts. Therefore, the development of methods for increasing the efficiency of the known methods for producing of isotope materials is relevant. It is known that the chemical bond is formed only in the

химическая связь формируется лишь при синглетном состоянии спинов валентных электронов реагентов. На основе известных представлений о дисперсии проекций спина на оси координат и молекулярно-кинетической теории газов получено выражение для константы химической реакции между радикалами, протекающем во магнитном поле. Это выражение позволяет также рассчитывать реакционную способность изотопных модификаций радикалов. Плазма позволяет переводить многие соединения в газовую фазу. В низкотемпературной плазме значительная часть частиц находится в радикальной форме. Написаны уравнения химической кинетики для описания процесса окисления изотопов углерода в аргон-кислородной плазме, протекающей во внешнем постоянном магнитном поле. Показано, что может быть увеличена эффективность плазменных процессов сепарации изотопов лишь при недостатке кислорода, относительно стехиометрического значения. Приведенные уравнения химической кинетики процессов, протекающих при плазменных процессах неполного окисления изотопов углерода необходимы для поиска условий эксперимента, обеспечивающих максимальный изотопный эффект в магнитном поле

Ключевые слова: ИЗОТОП, СПИН, ПАРАМАГНИТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ, НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА, ЧАСТОТА СТОЛКНОВЕНИЙ, МАГНИТНОЕ ПОЛЕ, КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА, ТЕМПЕРАТУРА

singlet state of the spins of valence electrons of the reagents. On the basis of the known representations about dispersion of spin projections on the coordinate axes and the molecular-kinetic theory of gases was obtained an expression for the constant of the chemical reaction between the radicals occurring in the magnetic field. This expression allows calculating the reactivity of the isotopic modifications of radicals. Plasma allows to transfer many of the compounds in the gas phase. It is known that a significant part of particles in low temperature plasma is in a radical form. The equations of chemical kinetics for describing the process of oxidation of the carbon isotopes in argon-oxygen plasma occurring in an external permanent magnetic field were written in the work. It was shown that the efficiency of plasma process of isotopes separation can be increased only under insufficient oxygen relative to the stoichiometric value. These equations of chemical kinetics of processes occurring in the plasma process of incomplete oxidation of carbon isotopes needed to find experimental conditions that provide the maximum isotope effect in a magnetic field

Keywords: ISOTOPES, SPIN, PARAMAGNETIC PHENOMENA, LOW-TEMPERATURE PLASMA, COLLISION FREQUENCY, MAGNETIC FIELD, QUANTUM MECHANICS, TEMPERATURE

Doi: 10.21515/1990-4665-123-123

Введение

Более чем 70 химических элементов, из 92 стабильных, представлены двумя и более изотопами. Изотопы одного элемента могут отличаться спином ядра. Это явление используется в магнитном изотопном эффекте (МИЭ) – сепарация изотопов со спиновыми и безспиновыми ядрами в жидкофазных химических реакциях между радикалами, протекающими во внешнем магнитном поле [1]. Проводятся исследования, связанные с действием магнитного поля спиновых ядер ионов изотопов ^{25}Mg , ^{57}Fe , ^{67}Zn на скорость биохимических процессов [2].

Без магнитного поля пространственная ориентация спина не определена и все направления ориентации спинов равновероятны. В магнитном поле наблюдается прецессия спина валентного электрона

относительно направления поля - «перемещение конца вектора спина по окружности». Поэтому в магнитном поле уменьшается количество возможных комбинаций взаимных пространственных ориентаций сталкивающихся радикалов и наблюдается изменение скорости различных физико-химических процессов [3, 4].

Условия формирования химической связи двух радикалов включают два фактора: энергия и спин [5]. Также все химические процессы, а также сорбция и фазовые переходы связаны с преобразованием атомных (молекулярных) орбиталей. В настоящее время влиянию магнитного поля на газофазные химические реакции уделяется мало внимания.

Плазменные процессы широко распространены в технике и технологии. Для моделирования селективных по изотопам плазменных процессов можно использовать уравнений химической кинетики. При этом, необходимо знать константы химических реакций изотопных модификаций молекул. Однако, таких данных в справочниках нет.

Цель: анализ парамагнитных явлений в низкотемпературной плазме, помещенной во внешнее постоянное магнитное поле, для анализа химической кинетики изотопных модификаций молекул.

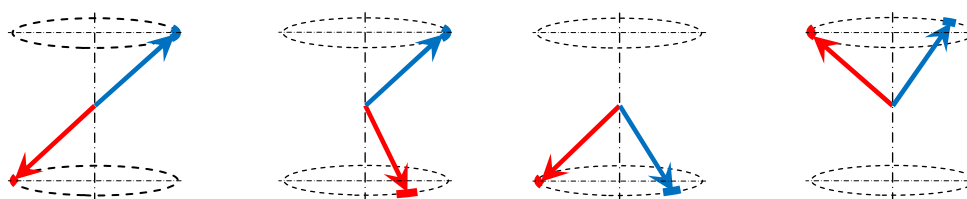
Парамагнитные явления в газовой системе

При диффузии радикалов в жидкостях, находящейся в магнитном поле, возможен захват радикалов в «клетку». При этом возможны 4 состояний: одно синглетное и три триплетных. Спиновые пары мультиплета могут формироваться 3 способами: противонаправленно, сонаправленно «вниз» или «вверх». Возможные комбинации спинов приведены на рисунке 1. Из-за клеточного эффекта в жидкости основным фактором, управляющим химической активностью радикалов во внешнем магнитном поле является динамика спиновых пар и скорость диффузии радикалов, определяющая время нахождения радикалов в клетке.

В настоящее время возможности влияния парамагнитных явлений на газофазные химические реакции, из-за значительно большего значения времени конверсии спиновых пар по сравнению со временем контакта исходных радикалов, не рассматриваются.

Принято считать, что из-за статистической независимости пространственной ориентации спинов сталкивающихся радикалов диффузионных пар (не коррелированы) вероятность появления разных состояний спинового мультиплета одинакова и равна 25% [6]. Это связано с неразличимостью разных фазовых состояний прецессии по энергиям спинов, имеющих направления $+1/2$ или $-1/2$ относительно внешнего магнитного поля, например, в опытах Герлаха и Штерна. При этом взаимодействующие спины мультиплета рассматриваются в параллельных плоскостях или в одной плоскости.

В квантовой механике состояние электрона, например, со спином «вверх» $+1/2$ обозначается как вектор состояния $|+1/2\rangle$, что подразумевает вырожденность этого состояния. Состояния мультиплета могут быть сформированы спинами электронов, находящихся в разных плоскостях (имеющих разные фазы прецессии спина валентного электрона) (см. рисунок). При этом синглетное состояние может возникнуть только в случае совпадения плоскостей двух спинов, а триплетные состояния – для любой комбинации таких плоскостей спинов. Очевидно, что вероятность формирования различных состояний мультиплета в газофазных реакциях зависит от общего количества участвующих в формировании спиновых пар векторов состояний ($|+1/2\rangle$, $|+1/2\rangle$) каждого из спинов.



При постоянном значении ΔS_z соотношение неопределенности для проекций S_x и S_y оператора спина может быть записано в виде выражения $\Delta S_x \Delta S_y \geq \hbar/2 |\langle S_z \rangle|$. Поэтому при условии $\langle S_z \rangle = \hbar/2$ с дисперсией $\Delta S_z = 0$ получаем $\Delta S_x \Delta S_y \geq (\hbar/2)^2$ [7]. При равных условиях дисперсии проекций оператора спина на оси OX и OY ($\Delta S_y \approx \Delta S_x$) получаем $\Delta S_x \geq \hbar/2$.

Алгоритм оценки значения неопределенности в взаимной угловой ориентации спинов $\Delta\phi$, реагирующих как синглетное состояние, приведен в работе [8]. Поэтому можно выделить $n = 2\pi/\Delta\phi$ диапазонов фазы при прецессии спина валентного электрона радикала, реализующихся при различных физико-химических процессах как «дискретные» состояния. Показано, что среднее значение $\Delta\phi \approx 57^\circ$; а величина $n \approx 6,3$.

С учетом неопределенности фазы прецессии при взаимодействии двух спинов, для одного из радикалов можно регистрировать n синглетных состояний S при его столкновении со вторым радикалом с осесимметричным направлением спина. При этом состояние S можно рассматривать как частный случай состояния T_0 . Триплетные состояния могут быть реализованы: $T_0 - n(n-1)$; а T_{-1} и T_{+1} как комбинации n состояний «вверх» с n состояниями «вниз» – n^2 положениями спинов сталкивающихся радикалов. Вероятность формирования синглетного состояния при очередном столкновении, из всего возможного набора взаимодействующих спинов равна

$$\delta S = \frac{[S]}{[S + T_0 + T_{-1} + T_{+1}]} = \frac{n}{n + n(n-1) + 2n^2} = \frac{1}{3n}. \quad (1)$$

Газофазная радикальная реакция между в магнитном поле

В условиях низкотемпературной плазмы молекулы частично диссоциируют на атомы с образованием радикалов. В кислород-аргоновой плазме, содержащей пары углерода, все исходные частицы находятся в форме радикалов (C, O, O₂). Продукты реакции (CO, CO₂) не имеют

неспаренных электронов.

В газофазных процессах каждое из $3n$ столкновений радикалов со 100% вероятностью заканчивается формированием химической связи (образование продуктов реакции). Частота формирования синглетного состояния при столкновении радикалов во внешнем постоянном магнитном поле, с учетом частоты столкновений частиц в единице объема газа, может быть записана как

$$\nu_s = \frac{1}{3n} \frac{\sqrt{2}}{2} \bar{v} \sigma [R1][R2], \text{ синглет/с см}^3, \quad (2)$$

где $R1$, $R2$ – концентрации радикалов двух типов, \bar{v} – относительная скорость теплового движения, σ – эффективное сечение столкновения.

Однако, уравнение (2) не учитывает возможность распада образующейся в возбужденном состоянии новой молекулы.

Уравнение химической реакции второго порядка пропорциональна произведению концентраций участвующих реагентов. С учетом того, что образование новой молекулы происходит лишь из синглетного состояния сталкивающихся радикалов, можно записать уравнение

$$\frac{d[R1]}{dt} = \nu_s = k [R1][R2]. \quad (3)$$

Из сопоставления выражений (2) и (3) видно, что константу химической реакции в газовой фазе можно записать в виде

$$k = \frac{1}{3n} \frac{\sqrt{2}}{2} \bar{v} \sigma \quad (4)$$

Для оценки константы скорости окисления углерода в низкотемпературной плазме примем относительную скорость при 1500С $\bar{v} \approx 3 \cdot 10^5$ см/с, а эффективное сечение столкновения $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-15}$ см². В результате получаем оценку $k \approx 16,8 \cdot 10^{-11}$ см⁶/с. Эта величина близка к экспериментальному значению ($5,22 \cdot 10^{-11}$ см⁶/с) для реакции окисления углерода при температуре 1500К в диапазоне давлений 0,5-1,2 атм [9].

Отличие в константах реакции может быть связана с протеканием реакции окисления углерода несколькими путями, а также завышенной нами оценкой сечения столкновения реагирующих частиц.

В общем случае изотопный эффект радикальных процессов в газовой фазе определяется кинетической энергией и распределением по возбужденным уровням для реакций с различным тепловым эффектом. Известно, что для эндотермических реакций кинетическая энергия не эффективна для преодоления порога химической реакции, необходима колебательная энергия базисных атомов молекулы. В экзотермических реакциях для преодоления порога реакции необходима кинетическая энергия, а колебательная энергия практически бесполезна [5].

Тепловое движение молекул газа, характеризуемое распределением по скоростям, определяет набор частот столкновений частиц (см. формулу (2)). Распределение частиц по скоростям теплового движения

$$\Delta N = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_{вер}^2} \frac{\Delta v}{v_{вер}} \exp\left[-\frac{v^2}{v_{вер}^2}\right], \quad (5)$$

где v , M - скорость и масса газовых частиц.

При столкновении радикалов с разными комбинациями скоростей v_1 и v_2 лишь одно из $3n$ столкновений синглетно. При превышении порога реакции более быстрые частицы сталкиваются чаще и поэтому имеют большую вероятность образования химической связи. Без магнитного поля оба изотопа имеют одинаковую и постоянную во времени вероятность формирования синглетных пар. Молекулы, образующиеся из более горячих радикалов, обладают большей избыточной энергией, и соответственно имеют большую вероятность самопроизвольного развала.

С учетом теплового движения выражение (2) нужно записать для каждой пары, составленной из радикалов с разными значениями максвелловского распределения по скоростям. Для скоростей протекания

химических реакций с участием разных изотопов, имеющих разные распределения по скоростям теплового движения, можно воспользоваться выражением для концентрации синглетных состояний, составленным для дискретного аналога распределения Максвелла по скоростям

$$v_s = \frac{\sqrt{2}}{6n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sigma^{ij} v_{12}^{ij} N_1^i N_2^{ij}, \quad (6)$$

где m – количество дискретизации максвелловского распределения по скоростям, n – число дискретизации фазы прецессии спинов валентных электронов радикалов, v_{12} – относительная скорость радикалов, N_2^{ij} – концентрация радикала с заданной фазой прецессии спина электрона.

Плазменное окисление изотопов углерода в магнитном поле

В условиях низкотемпературной плазмы для описания химической кинетики используется уравнение Паули, учитывающее распределение атомов реагентов по электронным возбужденным состояниям. Например, для мономолекулярной реакции в инертном газе [10]:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_j \nu(p_{ij} - p_{ji}) N_i(t) - k_i N_i(t) + R_i(t), \quad (7)$$

где N_i – концентрация реагирующих молекул в i -м энергетическом состоянии в момент времени t ; p_{ij} – вероятность (на одно столкновение) перехода при столкновении реагирующей частицы с молекулой термостата из состояния j в состояние i ; p_{ji} – то же для перехода из состояния i в состояние j ; k_i – константа скорости химической реакции для молекул, находящихся в i -м состоянии; R_i – скорость возбуждения i -го уровня; ν – частота столкновений.

При термодинамическом равновесии распределение по электронным возбужденным состояниям можно определить из уравнения Больцмана

$$N_j = \frac{\gamma_j}{\gamma_i} N_i \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right), \quad (8)$$

где γ - статистический вес рассматриваемого уровня энергии электрона.

Однако, в низкотемпературной плазме значительное заселение наблюдается лишь для нижних возбужденных уровней. В таблице 1 приведены данные о распределении атомов углерода по возбужденным электронным состояниям, по данным, взятыми из работ [11, 12]. Аналогичное распределение характерно для атомов и молекул кислорода.

Таблица 1 – Распределение по возбужденным состояниям атома С

Конфигурация	Терм	J	Энергия,		Заселенность, % (при T = 5000 К)
			cm ⁻¹	Дж	
2s ² 2p ²	³ P	0	0.00000	0	100
		1	16.42		
		2	43.41		
2s ² 2p ²	¹ D	2	10192.66	2,02 10 ⁻¹⁹	2,1
2s ² 2p ²	¹ S	0	21648.02	4,3 10 ⁻¹⁹	0,13
2s2p ³	⁵ S ^o	2	33735.22	6,72 10 ⁻¹⁹	0,01
2s ² 2p3s	³ P ^o	0	60333.43	12,0 10 ⁻¹⁹	5,3 10 ⁻⁶
		1	60352.64		
		2	60393.15		

Кинетические уравнения в углерод – кислородной плазме, находящейся во внешнем магнитном поле

При анализе парамагнитных явлений в плазменных условиях необходимо помнить, что величина и знак g-фактора неспаренного электрона зависят от уровня энергии его возбуждения.

Изотопные эффекты окисления паров углерода в низкотемпературной плазме, находящейся во внешнем постоянном магнитном поле, могут быть обусловлены как отличием в массах, так и величиной спина ядра. В отличие от массового, магнитный изотопный эффект в газофазных реакциях может проявляться лишь в сочетании параметров в весьма узком

диапазоне значений. Для определения этих условий запишем уравнения плазмохимических реакций при окислении паров углерода в низкотемпературной плазме.

Используем следующие обозначения. Вероятность формирования синглетного состояния при каждом случайном столкновении реагентов, для « n различных» угловых состояний прецессии спина $\delta_1 = 1/3n$.

Также наблюдается 100% вероятность формирования синглетного состояния в конце «периода биения» между частотами прецессии спина валентного электрона и средней частоты столкновений радикалов реагентов в рассматриваемой паре. При этом вероятность формирования синглетного состояния, например, между атомом углерода и молекулой кислорода, в каждом столкновении может быть истолкована как

$$\delta_{2(O_2-C)}^{ij}(t) = \frac{\left\{ [C^0] - [CO(t)] \right\}^j \times \left\{ [O_2^0] - \frac{[CO(t)]}{2} \right\}^i \times v_{O_2-C}^{ij} \times \sigma_{O_2-C}^{ij} - \sqrt{2} \frac{\mu_B \Delta g}{h} |H + a^C - a^{O_2}|}{\left\{ [C^0] - [CO(t)] \right\}^j \times \left\{ [O_2^0] - 0.5[CO(t)] \right\}^i \times v_{O_2-C}^{ij} \times \sigma_{O_2-C}^{ij}} \quad (9)$$

где $v_{O_2-C}^{ij}$, $\sigma_{O_2-C}^{ij}$ - относительная скорость теплового движения молекулы O_2 с i -ой скоростью и атома C с j -ой и их сечение столкновения; $[C]$, $[O_2]$ – концентрации радикалов, H – величина магнитного поля, a - постоянная сверхтонкого взаимодействия.

Так как δ_1 и δ_2 обусловлены независимыми процессами, то эти вероятности складываются. Текущие концентрации $[C(t)]$, $[O_2(t)]$ для каждого момента времени можно связать с начальными концентрациями

$$[C(t)] = [C^0] - [CO(t)], \quad (10)$$

$$[O_2(t)] = [O_2^0] - 0.5 [CO(t)], \quad (11)$$

при условии $[CO(t)]_{t=0} = 0$, $[C^0] = [C(t)]_{t=0}$, $[O_2^0] = [O_2(t)]_{t=0}$.

С учетом изотопного состава, при окисления углерода, можно записать

$$[^{12}C(t)] = [^{12}C^0] - [^{12}CO(t)], \quad (12)$$

$$[{}^{13}C(t)] = [{}^{13}C^0] - [{}^{13}CO(t)], \quad (13)$$

$$[CO(t)] = [{}^{12}CO(t)] + [{}^{13}CO(t)]. \quad (14)$$

Начальные условия $[{}^{12}CO(t)]_{t=0} = 0$, $[{}^{13}CO(t)]_{t=0} = 0$,
 $[{}^{12}C^0] = [{}^{12}C(t)]_{t=0}$, $[{}^{13}C^0] = [{}^{13}C(t)]_{t=0}$.

Можно записать уравнения химической кинетики, при использовании уравнении Максвелла в дискретной форме, для окисления изотопов ${}^{12}C$, ${}^{13}C$ молекулярным и атомарным кислородом. Эти уравнения позволят отслеживать динамику изменения относительной концентрации изотопов углерода при изменении давления, температуры, магнитного поля и концентрации реагентов и выбрать время начала закалки.

1. Окисление изотопов ${}^{12}C$, ${}^{13}C$ молекулярным и атомарным кислородом

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^{12}CO(t)]}{dt} = & \frac{\delta_1 + \delta_{2({}^{12}C-O)}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} ([O^i(t)][{}^{12}C^j(t)] \sigma_{12C-O}^{ij} \nu_{12C-O}^{ij}) + \\ & + \frac{\delta_1 + \delta_{2({}^{12}C-O_2)}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} ([O_2^i(t)][{}^{12}C^j(t)] \sigma_{12C-O_2}^{ij} \nu_{12C-O_2}^{ij}), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^{13}CO(t)]}{dt} = & \frac{\delta_1 + \delta_{2({}^{13}C-O)}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} ([O^i(t)][{}^{13}C^j(t)] \sigma_{13C-O}^{ij} \nu_{13C-O}^{ij}) + \\ & + \frac{\delta_1 + \delta_{2({}^{13}C-O_2)}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} ([O_2^i(t)][{}^{13}C^j(t)] \sigma_{13C-O_2}^{ij} \nu_{13C-O_2}^{ij}). \end{aligned} \quad (16)$$

Все текущие концентрации могут быть представлены как зависимость от единственной переменной $[CO(t)]$ с учетом известных начальных значений $[{}^{12}C^0]$, $[{}^{13}C^0]$ и $[O^0]$. Поэтому при $[CO(t)] = [{}^{12}CO(t)] + [{}^{13}CO(t)]$

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^{12}CO(t)]}{dt} = & \frac{\delta_1 + \delta_{2({}^{12}C-O)}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} \{ [O^0] - [CO(t)] \}^i \{ [{}^{12}C^0] - [{}^{12}CO(t)] \}^j \sigma_{12C-O}^{ij} \nu_{12C-O}^{ij} + \\ & + \frac{\delta_1 + \delta_{2({}^{12}C-O_2)}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} \{ [O_2^0] - [CO(t)] \}^i \{ [{}^{12}C^0] - [{}^{12}CO(t)] \}^j \sigma_{12C-O_2}^{ij} \nu_{12C-O_2}^{ij} \end{aligned}$$

$$\frac{d[{}^{13}\text{CO}(t)]}{dt} = \frac{\delta_1 + \delta_{2(13\text{C}-o)}^{ij}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} \{[O^0] - [\text{CO}(t)]\}^i \{[{}^{13}\text{C}^0] - [{}^{13}\text{CO}(t)]\}^j \sigma_{13\text{C}-o}^{ij} \nu_{13\text{C}-o}^{ij} +$$

$$+ \frac{\delta_1 + \delta_{2(13\text{C}-o2)}^{ij}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} \{[O_2^0] - [\text{CO}(t)]\}^i \{[{}^{13}\text{C}^0] - [{}^{13}\text{CO}(t)]\}^j \sigma_{13\text{C}-o2}^{ij} \nu_{13\text{C}-o2}^{ij}$$

Учет диссоциации в условиях плазмы $[O^0] = \delta_3(T)[O_2^0]$, где $\delta_3(T)$ - зависимость доли диссоциированных молекул O_2 от температуры. В случае нестехеометрического содержания кислорода $[C^0] \geq 2[O_2^0]$. Окисление CO молекулярным или атомарным кислородом возможно лишь в случае избыточной, относительно стехиометрического содержания, концентрации кислорода. При недостатке кислорода этот процесс можно не учитывать.

2. Расход молекулярного кислорода при окислении изотопов ${}^{12}\text{C}$, ${}^{13}\text{C}$

$$\frac{d[O_2(t)]}{dt} = - \frac{\delta_1 + \delta_{2(12\text{C}-o2)}^{ij}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} \{[O_2^0] - [\text{CO}(t)]\}^i \{[{}^{12}\text{C}^0] - [{}^{12}\text{CO}(t)]\}^j \sigma_{12\text{C}-o2}^{ij} \nu_{12\text{C}-o2}^{ij} -$$

$$- \frac{\delta_1 + \delta_{2(13\text{C}-o2)}^{ij}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} \{[O_2^0] - [\text{CO}(t)]\}^i \{[{}^{13}\text{C}^0] - [{}^{13}\text{CO}(t)]\}^j \sigma_{13\text{C}-o2}^{ij} \nu_{13\text{C}-o2}^{ij}$$

3. Расходование атомарного кислорода при окислении изотопов ${}^{12}\text{C}$, ${}^{13}\text{C}$

$$\frac{d[O(t)]}{dt} = - \frac{\delta_1 + \delta_{2(12\text{C}-o)}^{ij}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} \{[O^0] - [\text{CO}(t)]\}^i \{[{}^{12}\text{C}^0] - [{}^{12}\text{CO}(t)]\}^j \sigma_{12\text{C}-o}^{ij} \nu_{12\text{C}-o}^{ij} -$$

$$- \frac{\delta_1 + \delta_{2(13\text{C}-o)}^{ij}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} \{[O^0] - [\text{CO}(t)]\}^i \{[{}^{13}\text{C}^0] - [{}^{13}\text{CO}(t)]\}^j \sigma_{13\text{C}-o}^{ij} \nu_{13\text{C}-o}^{ij}$$

4. Образование радикалов кислорода при окислении изотопов ${}^{12}\text{C}$, ${}^{13}\text{C}$ молекулярным кислородом

$$\frac{d[O(t)]}{dt} = - \frac{\delta_1 + \delta_{2(12\text{C}-o2)}^{ij}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} \{[O_2^0] - [\text{CO}(t)]\}^i \{[{}^{12}\text{C}^0] - [{}^{12}\text{CO}(t)]\}^j \sigma_{12\text{C}-o2}^{ij} \nu_{12\text{C}-o2}^{ij} -$$

$$- \frac{\delta_1 + \delta_{2(13\text{C}-o2)}^{ij}}{\sqrt{2}} \sum_{i,j=1}^{k,m} \{[O_2^0] - [\text{CO}(t)]\}^i \{[{}^{13}\text{C}^0] - [{}^{13}\text{CO}(t)]\}^j \sigma_{13\text{C}-o2}^{ij} \nu_{13\text{C}-o2}^{ij}$$

Столкновения одинаковых радикалов между собой, а также столкновения реагентов с продуктами приводят к возврату смеси радикалов,

находящейся в магнитном поле, в состояние с равномерным по углам прецессии спина (спин-спиновая релаксация).

При закалке потока низкотемпературной плазмы возможно образование дисперсной фазы продуктов реакции или конденсация остатков исходных веществ при охлаждении реагирующей смеси, например [13]. Этот процесс влияет на процесс сепарации изотопов в газофазных реакциях в магнитном поле. Образование дисперсных частиц позволяет разделять исходные реагенты от продуктов химической реакции с изотопным составом, отличным от изотопного состава реагентов.

ВЫВОД. Проанализированы парамагнитные явления при плазменном неполном окислении изотопов углерода во внешнем постоянном магнитном поле. Получены уравнения химической кинетики, учитывающие химические реакции с учетом изотопов углерода. Константы реакции для указанных процессов, селективных по изотопам, получены из известных соотношений квантовой механики и молекулярно-кинетической теории газов.

Исследования выполнены в рамках гранта РФФИ 16-08-0024616.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Молин Ю.Н. Влияние магнитного поля на процессы с участием радикалов и триплетных молекул в растворах // *Успехи химии*, 1977, Том **46**, № 4, С. 569-601.
2. Бучаченко А.Л. Магнитно-зависимые молекулярные и химические процессы в биологии, генетике и медицине // *Успехи химии* **83** (1) 1-12 (2014)
3. Hans E. Lundager Madsen Theory of electrolyte crystallization in magnetic field // *Journal of Crystal Growth* Volume **305**, Issue 1, 2007, Pages 271-277
4. Myshkin V.F., Khan V.A., Plekhanov V.G., Izhoikin D.A., Bespala E.V. Spin isotope separation under incomplete carbon oxidation in a low-temperature plasma in an external magnetic field // *Russian Physics Journal*. - 2015 - Vol. **57** - №. 10. - p. 1442-1448
5. Бучаченко А.Л. Новая изотопия в химии и биохимии / А.Л.Бучаченко; Ин-т проблем химической физики РАН.- М.: Наука, 2007.- 189 с.
6. Triplet dynamics in fluorescent polymer light-emitting diodes", В. Н. Wallikewitz, D. Kabra, S. Gelinas, and R. H. Friend, *Physical Review B* **85**, 045209 (2012).
7. David H. McIntyre Spin and Quantum Measurement, Oregon State University. - 77p
8. V F Myshkin, E V Bespala, V A Khan, S V Makarevich Laws of the oxidation of carbon isotopes in plasma processes under magnetic field // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **135** (2016) 012029 doi:10.1088/1757-899X/135/1/012029

9. Dean, A.J.; Davidson, D.F.; Hanson, R.K. A shock tube study of reactions of C atoms with H₂ and O₂ using excimer photolysis of C₃O₂ and C atom atomic resonance absorption spectroscopy // *J. Phys. Chem.* – 1991. - V.95. - P.183-191
10. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия М.: «Наука», 1975. — 304 с.
11. S. Yamamoto, S. Saito, *Astrophys. J.* **370**, L103 (1991),
12. E. S. Chang, M. Geller, *Phys. Scr.* **58**, 326 (1998)
13. Мышкин В.Ф., Хан В.А., Беспала Е.В., Тихи Милан, Ижойкин Д.А. Формирование газового потока в плазмохимическом реакторе // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* - 2016. - Т. **327**, № 1. - [С. 91-99]. [Электронный ресурс] - ISSN 2413-1830. Режим доступа: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/2016/v327/i1/11.pdf

References

1. Sagdeev R., Z., Salichov K.M., Molin Yu.N. The influence of magnetic field on processes involving radicals and triplet molecules in solutions // *Uspekhi khimii* **46** (4), 569-601 (1977)
2. Buchachenko A.L. Magnetic-dependent molecular and chemical processes in biology, genetics and medicine // *Uspekhi khimii* **83** (1), 1-12 (2014)
3. Hans E. Lundager Madsen Theory of electrolyte crystallization in magnetic field // *Journal of Crystal Growth* **305** (1), 271-277 (2007)
4. Myshkin V.F., Khan V.A., Plekhanov V.G., Izhoikin D.A., Bepala E.V. Spin isotope separation under incomplete carbon oxidation in a low-temperature plasma in an external magnetic field // *Russian Physics Journal* **57** (10), 1442-1448 (2015)
5. Buchachenko A.L. New isotopy in chemistry and biochemistry / A.L. Buchachenko; Institute of problems of chemical physics RAS.- M.: Nauka, 2007.- 189 p.
6. Wallikewitz B. H., Kabra D., Gelinas S., Friend R. H., Triplet dynamics in fluorescent polymer light-emitting diodes // *Physical Review B* **85**, 045209 (2012).
7. David H. McIntyre Spin and Quantum Measurement, Oregon State University. - 77p
8. Myshkin V.F., Bepala E.V., Khan V.A., Makarevich S.V. Laws of the oxidation of carbon isotopes in plasma processes under magnetic field // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **135** (2016) 012029 doi:10.1088/1757-899X/135/1/012029
9. Dean A.J., Davidson D.F., Hanson R.K. A shock tube study of reactions of C atoms with H₂ and O₂ using excimer photolysis of C₃O₂ and C atom atomic resonance absorption spectroscopy // *J. Phys. Chem.* **95** 183-191 (1991)
10. Polak L.S., Ovsyannikov A.A., Slovezky D.I., Vurzel F.B. Theoretical and applied plasma chemistry, M.: «Наука», 1975. - 304 p.
11. Yamamoto S., Saito S. // *Astrophys. J.* **370**, L103 (1991),
12. Chang E. S., Geller M. // *Phys. Scr.* **58**, 326 (1998)
13. Myshkin V.F., Khan V.A., Bepala E.V., Tichy M., Izhoikin D.A. The formation of gas flow in plasma-chemical reactor // *Izvestia of Tomsk Polytechnic University. Engineering of geo-resources* **327** (1), 91-99 (2016) [electronic resource] - ISSN 2413-1830. access mode: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/2016/v327/i1/11.pdf