

УДК 541.141.5+546.027

UDC 541.141.5+546.027

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА РАЗДЕЛЕНИЯ  
ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА С МАГНИТНЫМИ И  
НЕМАГНИТНЫМИ ЯДРАМИ**

**DEVELOPMENT OF A METHOD FOR  
DIVIDING CARBON ISOTOPES WITH  
MAGNETIC AND NON-MAGNETIC NUCLEI**

Мышкин Вячеслав Федорович  
д.ф.-м.н., доцент

Mishkin Viacheslav Fedorovich  
Dr.Sci.Phys.-Math, professor

Борисов Валентин Александрович  
*Томский национальный исследовательский  
политехнический университет, Томск, Россия*

Borisov Valentin Alecsandrovich  
*National Research Tomsk Polytechnic University,  
Tomsk, Russia*

Хан Валерий Алексеевич  
д т. н.  
*Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск,  
Россия*

Khan Valery Alekseevich  
Dr.Sc.(Tech.), professor  
*Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Tomsk, Russia*

Кемельбеков Бекен Жасымбаевич  
*Академия транспорта и коммуникаций им. М.  
Тынышпаева, Алматы, Казахстан*

Kemelbekov Beken Zasimbaevitch, Dr.Sc.(Tech.), Prof.  
*The Kazakh academy of transport and communications  
by. M. Tinishpaeva, Almati, Kazakhstan*

Рассмотрена динамика состояния спинов  
радикальной пары кислород - углерод. Путем  
математического моделирования установлены  
оптимальные условия проведения экспериментов  
для получения максимального значения  
коэффициента разделения изотопов углерода

The dynamics of the state of spin of the radical oxygen-  
carbon pair are observed. By way of mathematical  
modeling, optimal conditions for conducting  
experiments to obtain the maximum meaningful  
coefficient of division of carbon isotopes was  
established

Ключевые слова: РАДИКАЛ, ПАРАМАГНИТНЫЙ  
РЕЗОНАНС, УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ, ВОДНЫЙ  
РАСТВОР, РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

Keywords: RADICAL, PARAMAGNETIC  
RESONANCE, CARBON DIOXIDE, WATER  
SOLUTION, DIVISION OF ISOTOPES

Природный углерод, в основном, представлен двумя стабильными изотопами. В результате облучения графита нейтронами, например в ядерном реакторе или космической радиацией в верхних слоях атмосферы, образуется радиоактивный изотоп  $^{14}\text{C}$ . После выделения радиоактивного углерода графит можно использовать повторно. При этом изотоп  $^{14}\text{C}$  также является важным продуктом, востребованным в технологии, медицине. Это обуславливает актуальность разработки эффективной технологии сепарации изотопов углерода, требующей малых энергетических затрат.

Оптимизированные по изотопному составу материалы имеют лучшие потребительские свойства, чем их природные смеси. Например, коэффициент ослабления лазерного излучения световодом [1],

теплопроводность полупроводниковых кристаллов, стойкость против радиации конструкционных материалов. Поэтому применение материалов с измененным изотопным составом будет расширяться. Необходимость разработки эффективных методов формирования заданных изотопных композиций делает актуальной задачу разработки новых экспресс-методов изотопного анализа жидких и твердых веществ [2].

Магнитный изотопный эффект, требующий незначительных затрат энергии, был открыт ещё в 70-х годах 20 века [3]. Однако метод сепарации магнитных и немагнитных ядер до сих пор не находит практического применения. Нами исследуется эффективность сепарации изотопов углерода в результате низкотемпературной реакции окисления радикалами кислорода во внешнем магнитном поле.

Экспериментальная установка содержала источник вакуумного ультрафиолетового излучения, постоянный магнит, источник газообразного кислорода, кювету с водой для сбора образующегося

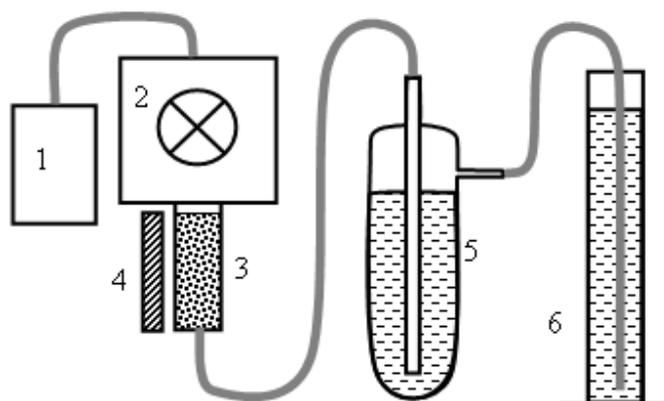


Рис. 1. Схема установки для фотохимического окисления углерода. 1 – источник кислорода, 2 – атоизатор, 3 – кювета с древесным углем, 4 – магнит, 5 – ловушка Петри, 6 – клапан

углекислого газа. Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рисунке 1.

Для получения радикалов кислорода в воздушной смеси использовали лампу на эксимерах ксенона, генерирующей излучение длиной волны 172 нм [4, 5]. ВУФ-лампа и углерод в виде древесного угля или порошка графита, располагали в герметичной фотохимической ячейке из стекла. При разработке технологии газообразный молекулярный кислород прокачивали через фотохимическую ячейку с разными скоростями. Постоянное магнитное поле, необходимое для формирования

условий сепарации изотопов  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  в результате радикальной реакции, изменяли в диапазоне 0,5 – 1,4 Тл путем перемещения магнитов относительно зоны химической реакции. Газообразные продукты реакции проходили по стеклянным трубочкам и распылялись в ловушке Петри, заполненной дистиллированной водой.

В фотохимической ячейке и над дистиллятом поддерживали избыточное давление.

При составлении математической модели физико-химических процессов в фотохимической ячейке считали, что:

- происходит гомолитическая диссоциация молекул кислорода;
- средняя скорость теплового движения молекул (атомов) газа зависит от их массы  $u_{ap} = (8kT)^{0,5} (p M)^{-0,5}$ ;
- средняя длина свободного пробега частиц в газе определяется усредненными параметрами  $l = 0,63 / p$ ;
- во внешнем магнитном поле происходит прецессия спинов неспаренных электронов радикалов с частотой  $h\nu = g\beta H + AM_i$  где  $A$  — постоянная сверхтонкого взаимодействия и  $M_i$  — магнитное квантовое число, которое может принимать  $2I+1$  разрешенных значений,  $\beta = 9,27 \cdot 10^{-21}$  эрг/Гс - константа, называемая магнетоном Бора (сверхтонкие взаимодействия - взаимодействие спиновых магнитных моментов атомных ядер с магнитным полем электронов, а также взаимодействие квадрупольных моментов ядер с электрическим полем электронов) [6].
- в момент столкновения двух частиц газа их спины “теряют” свое старое состояние, а на начальном участке свободного движения прецессия спина начинается со случайной фазы;
- спины валентных электронов поверхностных атомов углерода также участвуют в прецессии, а изменение начальной фазы динамики спина

происходит в результате столкновения с частицами из газовой фазы;

- средняя частота столкновения частиц газовой фазы с атомами углерода на поверхности древесного угля определяется уравнением  $N = 0,25(n u_{ap})$  ( $n$  – концентрация газовых частиц);
- окисление атомов углерода происходит лишь при антипараллельном состоянии спинов сталкивающихся атомов (радикалов) углерода и кислорода (синглетная радикальная пара).

Свойства изотопов, участвующих в процессе разделения изотопов, приведены в таблице 1. Ядра природных изотопов углерода имеют разные спины. Поэтому частоты прецессии спинов валентных электронов  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  имеют разные значения. Сепарация изотопов обусловлена прецессией спинов валентных электронов углерода и их динамикой после столкновениями с атомами кислорода из газовой фазы.

Таб.1. Параметры ядер, участвующих в физико-химических процессах

|                 | Масса     | Распространенность | Ядерн. спин | частота ЯМР, 1 Тл | магнитный момент ядер | g- гиромагнитное отношение, $10^8 \text{ рад Т}^{-1} \text{ с}^{-1}$ |
|-----------------|-----------|--------------------|-------------|-------------------|-----------------------|--|
| $^{12}\text{C}$ | 12,000000 | 98,90%             | 0           | -                 | -                     | -  |
| $^{13}\text{C}$ | 13,003355 | 1,10%              | 1/2         | 10,705 МГц        | +0,70241              | 0,673  |
| $^{16}\text{O}$ | 15,994915 | 99,76%             | 0           | -                 | -                     | -  |
| $^{17}\text{O}$ | 16,999311 | 0,048%             | 5/2         | 5,772 МГц         | -1,89379              | -0,363   |
| $^{18}\text{O}$ | 17,999160 | 0,20%              | 0           | -                 | -                     | -  |

Для описания эволюции радикальной пары (РП) используют уравнение Лиувилля для спиновой матрицы плотности  $\rho(t)$ , которое может быть записано в виде [7, 8]

$$i \mathbf{h} \frac{\partial r_{mn}}{\partial t} = \sum_k (H_{mk} r_{kn} - r_{mk} H_{kn}^*), \quad (1)$$

где  $i$  - мнимая единица,  $\mathbf{h}$  - постоянная Планка,  $H_{mn}$  - матричные элементы спин-гамильтониана системы,  $H_{kn}^*$  - комплексно-сопряженные матричные элементы,  $\rho_{mn}(t)$  - элементы матрицы плотности различных спиновых

состояний РП [7].

Гамильтониан задачи для случая взаимодействия электрона РП с магнитным ядром может быть записан в виде [9]

$$\hat{H} = g_1 b \hat{S}_1^z H_0 + g_2 b \hat{S}_2^z H_0 - i H_s \hat{P}_s - i / 2 H_d + J(\hat{S}_1 \hat{S}_2) + A_1(\hat{S}_1 \hat{I}_1), \quad (2)$$

где  $g_1, g_2$  - гиромагнитные факторы валентных электронов радикальной пары,  $b$  - магнетон Бора,  $\hat{S}_1, \hat{S}_2$  - операторы спинов электронов ( $\hat{S}_1 = (\hat{S}_1^x, \hat{S}_1^y, \hat{S}_1^z)$ ),  $H_0$  -  $z$ -компонента внешнего магнитного поля (может быть переменной),  $J$  - параметр обменных взаимодействий,  $\hat{I}_1$  - оператор ядерного спина,  $A_1$  - константа сверхтонкого взаимодействия первого электрона с ядерными спинами,  $H_s$  - константа рекомбинации РП в синглетное состояние,  $\hat{P}_s$  - оператор проектирования на синглетное состояние,  $H_d$  - константа диссоциации РП.

Слагаемые  $g_1 b \hat{S}_1^z H_0, g_2 b \hat{S}_2^z H_0$  в (2) учитывают взаимодействие каждого электрона РП с внешним магнитным полем. Слагаемые  $i H_s \hat{P}_s$  и  $i / 2 H_d$  учитывают процессы рекомбинации пары в синглетное состояние и диссоциации соответственно. Слагаемое  $J(\hat{S}_1 \hat{S}_2)$  учитывает обмен между электронами РП, а  $A_1(\hat{S}_1 \hat{I}_1)$  описывает взаимодействие спина первого электрона РП с ядерным спином [7].

Кроме изотропных (не зависящих от пространственной ориентации радикала) могут быть и анизотропные взаимодействия, которые играют важную роль в случае радикалов, адсорбированных на поверхности твердых тел или находящихся в вязких средах [6].

Сверхтонкое расщепление в случае радикала, который не является сферически, симметричным (например, поверхностных атомов), будет зависеть от ориентации радикала по отношению к направлению

магнитного поля. В случае радикала с аксиально-симметричным распределением электронного заряда по отношению к оси симметрии радикала (что характерно для большинства радикалов) частоты ЭПР для одного ядра даются выражением

$$h\nu = gbH + AM_1 + BM_1(3 \cos^2 \theta - 1), \quad (3)$$

где  $A$  — константа изотропного сверхтонкого взаимодействия,  $B$  — константа анизотропного сверхтонкого взаимодействия и  $\theta$  — угол между направлением магнитного поля и осью симметрии молекулы.

В случае радикалов в газах или жидкостях радикалы могут усреднять анизотропный член быстрой переориентацией (например, поворотом). Поэтому наблюдаются спектры ЭПР с резкими линиями. Сферически симметричные атомы и малые радикалы, которые могут испытывать свободное вращение в твердых телах, имеют относительно простые изотропные спектры. В случае многоатомных радикалов, беспорядочно ориентированных в твердых телах, анизотропия линий отдельных радикалов часто приводит к значительному расширению резонансных линий (иногда превышающее расщепление линий).

Парамагнитные примеси (спин-катализатор), присутствующие в системе, также влияют на спиновую динамику радикальной пары. Содержание парамагнитного изотопа  $^{17}\text{O}$  в природной смеси составляет 0,048%. Хотя содержания парамагнитных ядер кислорода мизерно, необходимо оценить их вклад в эволюцию радикальных пар. В работе [10] исследовалось влияние парамагнитной примеси (спинового катализатора) на динамику спинов ядер. Кинетическое уравнение для матрицы плотности радикальной пары  $\rho(r, t)$  для подансамбля радикальной пары с расстоянием  $r$  между радикалами удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \hat{\rho}(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \frac{\partial \hat{\rho}(r, t)}{\partial r} \right\} - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}(r), \hat{\rho}(r, t)], \quad (4)$$

где первое слагаемое описывает взаимную диффузию радикалов в паре, а

второе – описывает динамику спинов в радикальной паре.

Спин-гамильтониан содержит слагаемые, описывающие Зеемановское взаимодействие неспаренных электронов, магнитного ядра и спин-катализатора с внешним постоянным магнитным полем  $B_0$ , сверхтонкое взаимодействие неспаренных электронов с магнитным ядром и обменное взаимодействие неспаренных электронов между собой и с спин-катализатором. При этом спин-гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}(r) = g_a \mathbf{b} B_0 \hat{S}_{az} + g_b \mathbf{b} B_0 \hat{S}_{bz} + g_k \mathbf{b} B_0 \hat{S}_{kz} - \mathbf{h} g_n B_0 \hat{I}_z + \mathbf{h} g A \hat{S}_a \hat{I} - \\ - \mathbf{h} J_1(r) (1/2 + 2\hat{S}_a \hat{S}_b) - \mathbf{h} J_2(r) (1/2 + 2\hat{S}_a \hat{S}_k) - \mathbf{h} J_3 (1/2 + 2\hat{S}_b \hat{S}_k), \quad (5)$$

где  $I_z$  – оператор проекции ядерного спина на ось z, параметры обменных взаимодействий  $J_1(r)$ ,  $J_2(r)$ ,  $J_3$  и g-факторы  $g_a$ ,  $g_b$ ,  $g_k$

Воздействуя на РП с помощью резонансного потока СВЧ излучения можно управлять ее реакционной способностью [11]. При этом первичная радикальная пара образуется в синглетном состоянии. Среднее время жизни первичной пары  $t_0$ . Последующая (вторая) пара имеет спин-гамильтониан такого же вида, как и первичная пара (5), но с другими значениями магнитно-резонансных параметров. При включении СВЧ-поля в спин-гамильтониане появляется дополнительное слагаемое вида [12]

$$\hat{H}_1 = \mathbf{h} \omega_1 (\hat{S}_A + \hat{S}_B), \quad (6)$$

где  $\omega_1 = \gamma B_1$ ,  $B_1$  - индукция СВЧ-поля,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение электрона.

Значение g-фактора для различных форм углерода приведено в работе [13]. Спектр ЭПР графита представляет собой синглетную слабо асимметричную линию с шириной между экстремумами производной 12-14 Гс с g-фактором 2,010. Такой вид спектра типичен для поликристаллических графитов, которые имеют несовершенную структуру, содержащую ловушки  $\pi$ -электронов в валентной зоне. Для углерода в различном состоянии (черные угли, сажа, активированный

уголь, тонкие аморфные пленки а-С, полученные разными методами) спектры ЭПР также представляют собой синглетные слабо асимметричные линии, обладающие меньшей шириной (3-4 Гс) и другим значением  $g$ -фактора  $2,0027 \pm 0,0002$  [14].

Линия ЭПР в кристаллическом графите обусловлена электронами проводимости и характеризуется сильно анизотропным  $g$ -фактором. Согласно работе [15], при комнатной температуре,  $g_{\parallel} = 2,0050$  и  $g_{\perp} = 2,0026$ , при этом  $g_{\parallel}$  сильно зависит от температуры и примесей. Линию с  $g = 2,0052$ , обнаруженную авторами работы [13], можно приписать наличию в осажденной пленке микрокристаллитов графита с некоторым усредненным  $g$ -фактором. Узкая линия с  $g = 2,0030$  обусловлена диспергированными частицами углерода и соответствует линиям ЭПР аморфных пленок углерода, получаемым различными методами осаждения углерода на недостаточно нагретые подложки.

Проводилось моделирование динамики радикальных пар, содержащих по три изотопа углерода и кислорода. Определены условия (давление газовой среды, температура, концентрация радикалов кислорода), обеспечивающих максимальное значение магнитного изотопного эффекта [16]. Дальнейшие исследования связаны с проведением экспериментов. Полученные на этапе моделирования данные использованы при уточнении параметров экспериментальной установки.

Определение относительного содержания изотопных модификаций  $^{13}\text{CO}_2$  и  $^{12}\text{CO}_2$  с высокой точностью возможно при использовании двух методик: масс-спектрометрии в сочетании с газовой хроматографией (МС-ГХ) и спектрофотометрии. В первом случае используется различие масс молекулярных изотопмеров  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$ , а второй основан на изменении спектров молекулы  $\text{CO}_2$ , содержащих разные изотопы углерода. МС-ГХ в настоящее время применяется в коммерчески доступных анализаторах изотопов углерода в  $\text{CO}_2$ . Перспективны анализаторы, основанные на <http://ej.kubagro.ru/2010/07/pdf/09.pdf>

принципах спектрофотометрии, а также с использованием лазеров. Точность и чувствительность определения соотношения изотопов спектральными методами являются факторами, определяющими актуальность разработки подобных систем и необходимость исследования их аналитических возможностей.

Спектрофотометрия может быть реализована для изотопного анализа газов с использованием методов диодной лазерной спектроскопии. Перестраиваемые полупроводниковые каскадные лазеры позволяют регистрировать колебательно-вращательные спектры поглощения молекул, расположенные в ИК-диапазоне с достаточно высокими разрешением и чувствительностью. Это позволяет различить спектры поглощения ИК-излучения различными изотопными модификациями молекул и точно измерить отношение их концентрации в исследуемой пробе. Одним из недостатков ИК-спектроскопии является применение оптических деталей из гигроскопичных материалов.

Центр полосы перехода 00011-00001 изотопной модификации  $^{12}\text{CO}_2$  расположен в области  $2349\text{см}^{-1}$ , а для изотомера  $^{13}\text{CO}_2$  сдвинут в сторону меньших частот на  $\sim 65,5\text{ см}^{-1}$ . Близкие по интенсивности поглощения линии  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  наблюдаются в зоне перекрытия *P*-ветви  $^{12}\text{CO}_2$  и *R*-ветви  $^{13}\text{CO}_2$  в диапазоне спектра  $2290\text{-}2305\text{ см}^{-1}$ . В этих условиях могут перекрываться линии  $^{12}\text{CO}_2$ , имеющие достаточно высокие значения *J* (50-70), и линии  $^{13}\text{CO}_2$  со значениями *J* = 10-30. В этой же области спектра расположены сравнимые по интенсивности линии колебательно-вращательные полосы разностного колебания 01111-01101  $^{12}\text{CO}_2$ . Ее центр смещён относительно центра полосы основного перехода в область низких частот на  $\sim 12\text{ см}^{-1}$ . Поэтому в область перекрытия с полосой 00011-00001 молекулы  $^{13}\text{CO}_2$  попадают линии *P*-ветви с *J* = 39-48 [17].

Для спектрального анализа содержания изотопов требуется монохроматор с высокой разрешающей силой. Спектры спонтанного <http://ej.kubagro.ru/2010/07/pdf/09.pdf>

комбинационного рассеяния (СКР) лазерного излучения могут быть зарегистрированы с помощью приборов с невысокой дисперсией. Нами разрабатывается методика анализа содержания изотопных модификаций углекислого газа по спектрам СКР.

Мощность излучения СКР из облучаемого лазером объема, при введении приемного световода в исследуемый раствор, составляет [18]

$$P = N_i \left( \frac{dS}{d\Omega} \right)^{KP} \Omega I, \quad (7)$$

где  $N_i$  - концентрация молекул, совершающих  $i$ -е колебание;  $I$  - интенсивность лазерного луча,  $\sigma$  - интегральное сечение СКР-процесса,  $(d\sigma/d\Omega)^{KP}$  - дифференциальное сечение СКР-процесса,  $\Omega$  - телесный угол.

Для кюветы произвольной формы предполагаем, что отраженное от стенок кюветы излучение не попадает в зону контроля. При комбинационном рассеянии излучение из объема  $Q$  будет перехватываться в телесном угле  $\Omega$ . Выражение для мощности оптического потока, поступающего в спектральный прибор

$$P = b N \left( \frac{dS}{d\Omega} \right)^{sp} \iiint_Q I T \Omega dQ, \quad (8)$$

где  $\beta$  - индикатриса рассеяния.  $T$ - функция ослабления излучения в пробе.

Метод СКР позволяет определить концентрацию исследуемого ингредиента раствора относительно какой-либо известной составляющей. В качестве компоненты сравнения может быть использована вода. Наиболее сильная линия СКР воды имеет частотный сдвиг  $3440 \text{ см}^{-1}$  ( $^{12}\text{CO}_2$  -  $1389$  и  $1285 \text{ см}^{-1}$ ,  $^{13}\text{CO}_2$  -  $1365 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{O}_2$  -  $1380 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  -  $2330 \text{ см}^{-1}$  [19]) и дифференциальное сечение порядка  $10^{-29} \text{ см}^2/\text{стер}$  [18]. Линии  $1389 \text{ см}^{-1}$   $1365 \text{ см}^{-1}$  изотопных модификаций  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  имеют выраженные пики и в значительной степени перекрываются. При этом дифференциальные сечения комбинационного рассеяния  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  сравнимы по величине.

Если приняты меры по стабилизации источника зондирующего

излучения, и преломление рассеянного излучения отсутствует, расстояние от зоны контроля до световода невелико, то потери энергии в световоде и в пробе на длинах волн СКР исследуемых ингредиентов и воды примерно равны [18]. Тогда имеем:  $Q_B = Q_x$ ,  $I_B = I_x$ ,  $\Omega_B = \Omega_x$ ,  $T_B = T_x$

Запишем уравнение (8) для молекул углекислого газа и воды. Поделив одно уравнение на другое, получим

$$\frac{P_x}{P_e} = N_x \left( \frac{dS}{d\Omega} \right)_x^{kp} / N_e \left( \frac{dS}{d\Omega} \right)_e^{kp}. \quad (9)$$

Из (9) видно, что введение приемника рассеянного излучения в пробу существенно упрощает необходимые расчеты, методику и время проведения эксперимента.

Экспериментальное исследование спектров комбинационного рассеяния сопряжено с трудностями, которые при изучении эмиссионных спектров возникают лишь в редких случаях [20].

Поток рамановского рассеяния на несколько порядков величины меньше зондирующего лазерного излучения. Как правило, для увеличения рассеянного потока увеличивают мощность зондирующего излучения. Трудности при регистрации потока СКР связаны прежде всего с тем, что линии комбинационного рассеяния очень слабы и находятся, как правило, на сплошном фоне, интенсивность которого значительна по сравнению с интенсивностью самих линий. Вторая особенность линий СКР состоит в том, что эти линии имеют значительную собственную ширину, даже для наиболее узких линий в несколько раз превосходящую нормальную ширину щели применяемых спектрографов. Поскольку ширина линий СКР разных молекул отличаются в 10-20 раз, то затруднительно подобрать условия, в которых для всех линий при измерениях в пике линий, получалась бы интенсивность в максимуме линии или интегральная интенсивность на всей полосе СКР. На измеряемую интенсивность линий СКР влияют, кроме спектрального прибора, и другие факторы — ширина и

форма возбуждающей линии, степень деполяризации изучаемой линии, температура исследуемого образца. Эти факторы нужно учитывать для получения сопоставимых результатов. Спектр комбинационного рассеяния для разных молекул располагается в спектральном интервале от 0 до 4000 см<sup>-1</sup>. Поэтому линии некоторых веществ, при анализе их смесей, могут взаимно перекрываться [20].

Регистрация спектров СКР осуществляется, как правило, в строго фиксированных геометрических условиях (одна и та же кювета, заданная длина освещенной части сосуда, неизменное расстояние осветителя и конденсора от щели спектрографа). Благодаря этому при данных условиях измерения, рассеивающий объем изучаемого вещества сохраняется постоянным. Число рассеивающих молекул зависит от плотности  $d$  и молекулярного веса  $M$  изучаемого вещества. Нужно учесть, что величина потока рассеянного света, попадающего на щель спектрографа, зависит от показателя преломления изучаемого вещества. С учетом этих факторов, выражение для интенсивности  $I'$  линии СКР, отнесенная к 1 грамм-молекуле изучаемого вещества имеет вид [20]

$$I' = c \frac{I M n^2}{d} F(n, \nu, \rho, \nu_B, T). \quad (10)$$

Здесь  $I$  - измеренное значение интенсивности, исправленное на искажающее влияние спектрального прибора и возбуждающей линии, а также спектральной чувствительности аппаратуры;  $F(n, \nu, \rho, \nu_B, T)$  - множитель, учитывающий влияние показателя преломления вещества, частоты  $\nu$  и степени деполяризации  $\rho$  изучаемой линии, частоты  $\nu_B$  возбуждающей линии и температуры  $T$ ;  $c$  - константа, зависящая от выбора единиц измерения.

Во множителе  $F$  можно выделить следующие составляющие

$$F(n, \nu, \rho, \nu_B, T) = f_1(n) f_2(\rho) f_3(\nu, T) f_4(\nu, \nu_B). \quad (11)$$

Рассмотрим влияние каждого из сомножителей на величину потока

СКР. Влияние показателя преломления на интенсивность связано со множителем  $n^2$  в формуле (10), а также изменением коэффициент отражения света на границе “вещество-стекло” и, следовательно, на световой поток, облучающий счетный объем. Роль потерь возбуждающего излучения за счет отражения на стенках сосуда сильно зависит от соотношения величин показателей преломления изучаемого вещества и стенок кюветы [21]. В работе [22] приведены результаты изучения интенсивности СКР в условиях, когда сосуд с исследуемым веществом помещался поочередно в емкость из жидкостей с разными показателями преломления. По оценкам, поправка к интенсивности комбинационных линий за счет отражения не превышала 1% [20].

Влияние показателя преломления на интенсивности линий СКР может быть связано также с фокусирующим действием кюветы с исследуемым веществом и с изменением условий отображения рассеивающего объема на щель спектрографа. При фотоэлектрической регистрации спектров неопределенность оценки фактора  $f_1(n)$  можно устранить, используя кюветы для образцов специальной формы.

Анализ влияния различия степени деполяризации  $\rho$  линий комбинационного рассеяния на измеряемые значения интенсивностей приводит к следующему выражению [20]

$$f_2(r) = \left\{ 1 + g \frac{1-r}{1+r} + (k-1) \left[ \frac{r}{1+r} + \frac{1-r}{1+r} (b+g-\Delta) \right] \right\}^{-1}. \quad (12)$$

Здесь  $k$  учитывает поляризующее действие спектрографа.

Форма спектра комбинационного рассеяния зависят от температуры. При этом температурная зависимость интенсивности линии СКР не согласуется с формулой, вытекающей из теории явления [20]

$$I^{-1} \sim \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h c \nu}{k T}\right) \right]. \quad (13)$$

Множитель, учитывающий зависимость интенсивности комбинационных линий от частоты, может быть записан в виде

$$f_4(v, v_B) = (v_B - v)^{-4}. \quad (14)$$

Геометрия рассеянного пучка требует введения поправок. К этому вопросу можно подойти с двух точек зрения. В первой из них учитывается скачок яркости пучка при выходе в воздух фотометрической величины, существенной для регистрируемого спектра. Этот коэффициент равен  $n_{\text{жс}}^{-2}$ . Следовательно, для получения сопоставимых данных об интенсивности полос измеряемые величины нужно умножить на  $n_{\text{жс}}^{-2}$  [22]. Другой подход к вопросу основан на рассмотрении эффективного объема кюветы, т.е. объема, видимого спектральным прибором. Расчеты показывают, что прибор пропускает лишь  $n_{\text{жс}}^{-2}$  часть излучаемого светового потока [23].

При ограниченном количестве исследуемого вещества выгодно применять длинные и узкие кюветы. В этих условиях в спектральный прибор, помимо прямых, попадают и пучки, претерпевающие одно или несколько полных внутренних отражений внутри кюветы с исследуемым раствором. Необходимо оценить этот вклад. Соответствующий расчет для отражения на границе с воздухом меридиональных лучей (т.е. лежащих в диаметральном сечении) приведен в работе [23].

При реально осуществимых размерах кюветы использование отраженного света может увеличить поток излучения на приемник в несколько раз. Если рассматривать меридиональные и косые пучки (т.е. не пересекающие ось кюветы), то эффективность переноса энергии вдоль кюветы будет значительно больше. Теория этого процесса разработана для распространения оптического излучения в световоде [23, 24].

Из закона Снеллиуса, для геометрии полного внутреннего отражения на границе двух сред, получается

$$I \sim (n_1^2 - n_2^2) n_1^{-2}, \quad (15)$$

дающее приблизительную меру переносимой энергии. Видно, что при увеличении  $n_1$  (при фиксированном значении  $n_2$ ) увеличивается доля света, отраженного в более плотную среду. Зависимость очень сильна для сопоставимых значений  $n_1$  и  $n_2$ .

Анализируя условия рассеяния лазерного излучения в оптической жидкостной кювете, необходимо учитывать, что световой поток полного отражения в том случае, когда  $n_{ж} > n_{ст}$ , будет складываться из двух частей. Одна обусловлена отражением на границе “жидкость-стекло”, другая — на границе “стекло-воздух”. Первая часть зависит от показателя преломления жидкости в соответствии с выражением (15). Эта часть потока может быть соизмерима с потоком, попадающим в спектральный прибор.

Для оценки влияния показателя преломления жидкости на результаты измерения суммарного светового потока полагаем, что вклады отраженного и прямого лучей равны. Поэтому

$$\Phi \sim \frac{1}{n_{ж}^2} \frac{n_{ж}^2 - n_{ст}^2}{n_{ж}^2} + \frac{1}{n_{ж}^2} = \frac{1}{n_{ж}^2} \frac{2n_{ж}^2 - n_{ст}^2}{n_{ж}^2}. \quad (16)$$

Дополнительный множитель  $n_{ж}^{-2}$  перед первым членом учитывает скачок яркости отраженного пучка при выходе из кюветы. Легко убедиться, что для типичного случая  $n_{ст} = 1,5$ ,  $n'_{ж} = 1,6$  и  $n''_{ж} = 1,7$  множитель, определяющий влияние показателя преломления на величину  $\Phi$ , практически сохраняется постоянным. Взаимная компенсация, разумеется, может нарушаться при работе с очень узкими кюветами. В таких случаях, за счет оптических эффектов, при увеличении  $n_{ж}$  будут регистрироваться завышенные значения интенсивностей [23].

Фактором, накладывающих предел разрешающей способности метода СКР, является доплеровское уширение линий. Оно зависит от направления наблюдения и минимально в направлении “вперед”. Измеряли ширину вращательной линии  $S(1)$  водорода при наблюдении в

направлениях вперед и под углом  $90^\circ$ . При этом эффективное разрешение аппаратуры составляло около  $0,02 \text{ см}^{-1}$ . Оказалось, что в первом случае ширина линии равна  $0,04 \text{ см}^{-1}$ , а во втором —  $0,15 \text{ см}^{-1}$ . Однако значение  $0,04 \text{ см}^{-1}$  включает в себя аппаратные искажения. В условиях рассматриваемого эксперимента контур линии должен определяться ударным уширением, величина которого на порядок меньше [25].

Применение лазера позволяет достигать предельного разрешения, определяемого шириной спектральных линий СКР. Для газов лазерное возбуждение позволяет в значительной мере устранить ограничение разрешающей способности метода диагностики по линиям СКР, обусловленное доплеровским уширением. Это возможно при использовании не только монохроматичности, но и направленности лазерного излучения. Смещение частоты комбинационного рассеяния  $\omega_s$  относительно частоты лазера  $\omega_L$  зависит от скорости рассеивающей частицы  $v$  следующим образом [26]

$$\omega_L - \omega_s = \omega_{12} + (k_L - k_s)u, \quad (17)$$

где  $k_L$  и  $k_s$  — волновые векторы лазерного и рассеянного излучения,  $\omega_{12}$  — частота молекулярного колебания. Поэтому ширина линии СКР “вперед” определяется однородной (столкновительной) шириной линии рассеяния  $2\Gamma$  и небольшой некомпенсированной частью доплеровской ширины

$$\Delta\omega_{sc}^+ = 2\Gamma + \omega_{12} / \omega_L \Delta\omega_D. \quad (18)$$

Ширина линии рассеяния в обратном направлении содержит удвоенное значение доплеровской ширины линии

$$\Delta\omega_{sc}^- = 2\Gamma + \left(1 + \omega_s / \omega_L\right) \Delta\omega_D. \quad (19)$$

Эффект уменьшения доплеровской ширины имеет ту же природу, что и отсутствие доплеровского уширения при двухквантовом переходе. Если двухфотонный переход происходит при разных частотах фотонов  $\omega_1$

и  $\omega_2$ , то доплеровский сдвиг составляет  $(k_1 + k_2) \nu$ . Поэтому для минимизации доплеровского сдвига необходимо, чтобы фотоны распространялись навстречу друг другу. В случае комбинационного рассеяния виртуальный промежуточный уровень энергии расположен вне уровней начального и конечного состояний. Поэтому энергия перехода равна разности, а не сумме энергий фотонов, а остаточный доплеровский сдвиг составляет  $(k_1 - k_2) \nu$  [26].

Контроль изотопного состава углекислого газа проводили по соотношению интенсивностей линий СКР. В природной смеси содержание  $^{13}\text{C}$  составляет 1,1%. В воздухе содержится незначительное количество (0,032%) углекислого газа. При пропускании воздуха через фотохимическую ячейку увеличивается содержание оксида углерода. При этом образующийся вновь оксид углерода обогащен углеродом с магнитным ядром. Путем пропускания образующегося при окислении углерода газа через кювету с водой увеличивали содержание  $\text{CO}_2$  в анализируемой смеси. При этом увеличивается поток излучения СКР.

Растворимость атмосферных газов в воде (в мл растворенного вещества) на 100 г воды при 20С и при их парциальном давлении, равном нормальному давлению:  $\text{N}_2$  - 1,5,  $\text{O}_2$  - 3,1,  $\text{CO}_2$ - 88,0. Диоксид углерода находится в воде главным образом в виде растворенных молекул газа  $\text{CO}_2$ . Около 1% молекул вступает в химическое взаимодействие с водой, образуя угольную кислоту. Это означает, что предельное содержание  $\text{CO}_2$  в воде при нормальных условиях составляет 0,88 часть от его содержания в чистом газе при атмосферном давлении. При избыточном давлении газосодержание будет выше. Растворимость основных составляющих воздуха в воде в 28 и более раз меньше. Поэтому в воде, при прокачке атмосферного воздуха, в основном накапливается углекислый газ.

Для отбора пробы из установки для фотохимической сепарации

изотопов углерода продукты реакции под избыточным давлением, изменяемым в диапазоне 10-200 мм водн.столба, пропускали через ловушку Петри, заполненной дистиллятом. Ловушка объемом 100 см<sup>3</sup> снабжена вентилями [27].

Для регистрации потока СКР дистиллят с растворенным газом наливали в оптическую прямоугольную кювету. При измерениях анализируемый раствор меняли на новый через каждые 20 мин.

Изотопный анализ проводили по интенсивности полос рамановского рассеяния растворенных в воде изотопных модификаций молекул <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> и <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>. Поток СКР в воде возбуждали с помощью неодимового лазера LF117, генерирующего на длине волны 0,53 мкм. В используемом лазере поток основного излучения подавляется и на выход подается лишь вторая гармоника излучения стекла с неодимом. Рассеянный поток с помощью объектива концентрировали на входе в световод и передавали на монохроматор MSDD100.

**ВЫВОД.** Рассмотрена динамика радикальных пар кислород-углерод, участвующих в формировании различных изотопных модификаций оксида углерода. Проведены экспериментальные исследования по фотохимическому окислению древесного угля в магнитном поле.

Концентрацию CO<sub>2</sub> в анализируемой смеси увеличивали путем пропускания образующегося при окислении углерода газа через кювету с водой, контроль содержания изотопных модификаций проводили по интенсивностям линий СКР. Результаты измерений показали, что метод изотопного анализа CO<sub>2</sub> по интенсивности СКР эффективен при сравнимых значениях концентрациях изотопов <sup>13</sup>C и <sup>12</sup>C.

1. Хан В.А., Мышкин В.Ф., Бурдовицын А.Н., Серебренников В.С. О влиянии изотопного состава на коэффициент затухания сигнала в кварцевом волокне // Электросвязь. - 2008. - №4. - С.57-59.
2. Мышкин В.Ф., Власов В.А., Чернов Д.Г. Разработка дистанционного

- метода анализа изотопных модификаций / Сб. тр. трудов II межд. конф. “Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека”. Томск, 2004. С.114-115.
3. Лешина Т.В., Сагдеев Рен.З., Молин Ю.Н. и др. Применение магнитного изотопного эффекта для разделения тяжелых изотопов на примере олова // ПЖТФ. – 1979. - Т.29. – Вып.7. – С.419-421.
  4. Хан В.А., Мышкин В.Ф., Власов В.А. и др. Особенности фотохимических процессов при разделении изотопов в водном растворе // Научный журнал КубГАУ, 2007. - №32(8), <http://ej.kubagro.ru/2007/08/pdf/03.pdf>.
  5. Мышкин В.Ф., Власов В.А., Серебренников В.С. и др. Исследование процесса селективной фотодиссоциации ацетата лития для ионообменного выделения изотопов из водного раствора // Техника и технология. 2006. №3. С80-82.
  6. Фонер С. Свободные радикалы и нестабильные молекулы // Успехи физических наук, 1966. – Т. 89, вып. 3. – С.467-482.
  7. Иванова О.А., Иванков Ю.В., Иванкова Е.Ю. и др. Влияние периодически зависящих от времени магнитных полей на заселенности спиновых состояний радикальных пар // Вестник ВГУ, Серия: Физика. Математика, 2008. - №2. - С.16-19.
  8. Ермакова Е.А., Кубарев С.И. Магнитные эффекты и спектры РИДМР для промежуточных короткоживущих радикальных пар, не содержащих магнитных ядер // Химическая физика. — 1992. — Т.11, №1. — С.73-84.
  9. Иванков Ю.В., Иванова О.А., Иванкова Е.Ю. и др. Влияние слабых магнитных полей на заселенность спиновых состояний радикальных пар // Вестник ВГУ, Серия: Физика. Математика, 2008. - № 1. - С.35-38.
  10. Мурсалимов Л.Р., Салихов К.М. Теоретическое исследование особенностей спиновой динамики спин-коррелированных радикальных пар в присутствии дополнительной парамагнитной добавки и магнитного ядра // Структура и динамика молекулярных систем, 2003. - Часть 1. - С. 305-306.
  11. Хан В.А., Власов В.А., Мышкин В.Ф. и др. О возможности использования микроволнового и лазерного излучений для интенсификации плазмохимических реакций // Научный журнал КубГАУ, №41(07), 2008 (15.09.08), <http://ej.kubagro.ru/2008/07/pdf/19.pdf>.
  12. Салихов К.М., Кандрашкин Ю.Е. Эффекты когерентности в спектроскопии ЭПР разделенных зарядов в реакционном центре при фотосинтезе // Успехи физических наук, 1996.– Т.166.- №2.- С.207-209.
  13. Богомоллова Л.Д., Немов А.С., Бородулина Н.В. и др. Исследование углеродных пленок, получаемых с помощью вакуумно-дугового ионного источника с графитовым катодом // Прикладная физика. –

2006. - № 3. - С.94-97.
14. Barklie R.C. // *Diamond Relat. Mater.* - 2001. - V.10. - P.174.
  15. Wagoner G. // *Phys. Rev.* 1960. - V.118. - P.647.
  16. Мышкин В.Ф., Хан В.А., Гамов Д.Л. и др. О возможности изотопного анализа по рамановскому рассеянию растворенного в воде углекислого газа / Сб.тр. V межд.научн.практ.конф. “Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности”. - Томск. – 2010. – С.160.
  17. Степанов Е.В. Определение изотопического отношения углерода  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  в выдыхаемой двуокиси углерода методами диодной лазерной спектроскопии// Тр. ИОФ им.А.М.Прохорова.– 2005.– Т.61.– С.211-253.
  18. Потапов А.Н., Черкасов В.Н. Лазерные методы дистанционного контроля атмосферы. / Учеб. пособие. - СПб: СЗПИ. – 1992.
  19. Бажулин П.А. Исследование вращательных и вращательно-колебательных спектров газов методом комбинационного рассеяния света // *Успехи физических наук.* - 1962. - Т.77, Вып. 4. - С.639-648.
  20. Бажулин П.А., Сущинский М.М. Методы измерения интенсивностей линии комбинационного рассеяния света // *Успехи физических наук.* – 1959. - Т.68. - Вып. 1. – С.135-146.
  21. Bernstein H.I., Allen G. // *J. Opt. Soc. Am.* – 1955. – V.45. – P.237.
  22. Соколовская А.И., Раутиан С.Г. // *Оптика и спектроскопия.* – 1959. - №6. – С.51.
  23. Бобович Я.С. Современные технические средства и методы исследования спектров комбинационного рассеяния света // *Успехи физических наук.* – 1964. - Т. 84, Вып. 1. - С.37-74.
  24. Вейнберг В.Б., Сатаров Д.К. // *Оптико-механическая промышленность.* – 1963. - № 2. – С.19.
  25. Бобович Я.С. Лазерная спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния слабо взаимодействующих молекул и ее приложения // *Успехи физических наук.* – 1972. - Т.108, вып. 3. - С.401-422.
  26. Летохов В. С. Проблемы лазерной спектроскопии // *Успехи физических наук.* – 1976. – Т. 118, Вып. 2. - С.199-250.
  27. Мышкин В.Ф., Хромяк М.И., Ленский В.Н. и др. Разработка фотохимического метода разделения изотопов углерода / Сб.тр. V межд. научн. практ.конф. “Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности”. - Томск. – 2010. – С.161.