

УДК 535.375.56

Исследование кинетики изотопного обмена в газовой смеси изотопов водорода при давлениях до 200 МПа с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света

Описывается аппаратура, регистрирующая спектры комбинационного рассеяния газов при давлениях до 400 МПа. Представлены экспериментальные данные по определению констант скорости изотопного обмена в протий-дейтериевой смеси при давлениях до 200 МПа.

**В. В. Тихонов, А. А. Юхимчук,
Р. К. Мусяев, А. И. Гуркин**

Введение

В настоящее время проблема теоретического расчета и экспериментального определения скорости изотопного обмена в смесях изотопов водорода остается открытой. Экспериментальных данных по константам скорости обмена в смесях изотопов водорода немного, и они носят противоречивый характер. Интересны экспериментальные данные о скорости изотопного обмена в газовой смеси изотопов водорода при высоких давлениях (тысячи атмосфер).

Спектроскопия комбинационного рассеяния света является подходящим методом для получения объективных данных о скорости изотопного обмена в газовой смеси изотопов водорода, поскольку позволяет определять состав газовой смеси без отбора проб в режиме реального времени.

Метод газового анализа, основанный на спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), является наиболее подходящим методом для исследования кинетики изотопного обмена в газовых смесях изотопов водорода. Этот метод не оказывает аппаратурного влияния на объект исследования и не требует отбора проб, что может привести к потере части газа и, следовательно, вызвать смещение равновесных концентраций компонентов.

Ранее уже проводились исследования по определению методом КРС концентраций изотопов водорода в их смесях [1, 2] при давлениях ниже 0,1 МПа [1] и при 0,7 МПа [3].

Одним из затруднений, возникающих при использовании оптических методов для исследования газов при высоких давлениях, является реализация ввода и вывода излучения в исследуемом объеме. В рамках данной работы был разработан оптоволоконный зонд высокого давления, с помощью которого были получены спектры КРС протяя при давлениях до 400 МПа. С использованием такого оптоволоконного зонда были проведены эксперименты по исследованию кинетики изотопного обмена в газовой смеси изотопов водорода (протий-дейтерий) при давлении до 200 МПа. В перспективе планируется постановка подобных экспериментов с использованием всех трех изотопов водорода.

Экспериментальная часть

Регистрация спектров КРС протяя при давлении до 400 МПа с использованием оптоволоконного зонда высокого давления

Оптоволоконный зонд высокого давления имеет корпус длиной 35 мм и диаметр (по самой широкой части) 15 мм, изготовленный из нержавеющей стали (рис. 1). В корпусе выполнены два отверстия, в которых герметично установлены оптические волокна диаметром 600 мкм (диаметр световодной части 400 мкм), на свободных концах волокон установлены оптические разъемы для подключения к источнику возбуждающего излучения и монохроматору-спектрографу. По одному из оптических волокон в объем с исследуемым газом подается излучение лазера, возбуждающее в молекулах среды комбинационное рассеяние света; по другому оптическому волокну результирующее излучение КРС передается на монохроматор-спектрограф для дальнейшего анализа.



Рис. 1. Оптоволоконный зонд высокого давления: а – общий вид, б – торцевая поверхность

С помощью оптоволоконного зонда были получены колебательно-вращательные спектры КРС протяя при давлениях до 400 МПа. На рис. 2 показана зависимость площади и высоты пика $587,1 \text{ см}^{-1}$ S_1 -ветви протяя в зависимости от концентрации (для удобства площадь и высота пика нормированы на свое минимальное значение). Известно, что интенсивность излучения КРС (а значит, и интенсивность пика в спектре КРС) прямо пропорциональна концентрации молекул [4]. Однако из рис. 2 видно, что начиная со значения ~ 42 МПа зависимость площади пика перестает быть линейной. В тоже время зависимость высоты пика сохраняет линейную зависимость во всем диапазоне давлений, при которых были получены спектры КРС. Это связано с тем, что при увеличении концентрации молекул происходит уширение спектральных линий в результате столкновений частицы с окружающими ее частицами (штарковское уширение спектральных линий) [4, 5]. Чтобы наглядно продемонстрировать уширение спектральной линии с ростом концентрации, воспользуемся таким параметром, как полуширина пика (FWHM). На рис. 3 представлена зависимость полуширины пика $4155,21 \text{ см}^{-1}$ Q_1 -ветви протяя от концентрации.

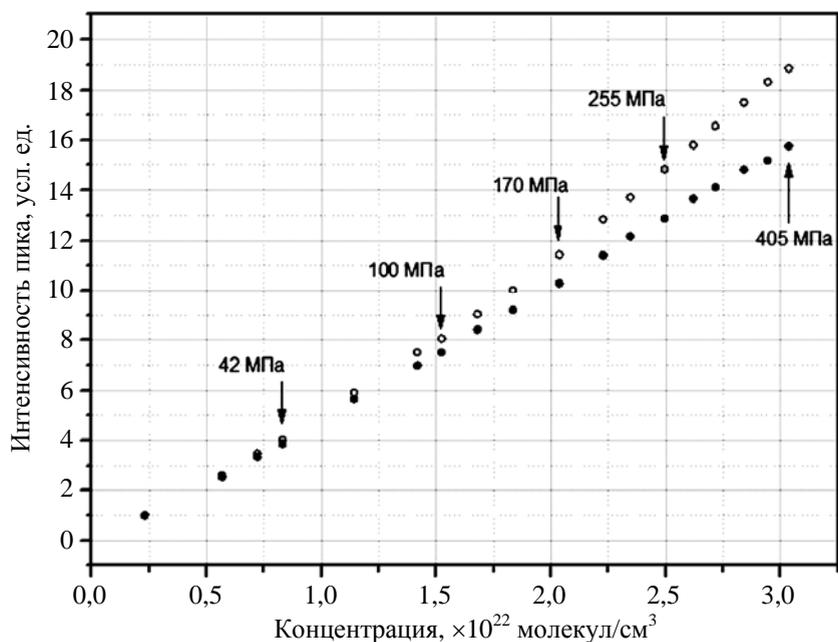


Рис. 2. Зависимость площади и высоты пика $4155,21 \text{ см}^{-1}$ Q_1 -ветви протия в зависимости от концентрации: ○ – площадь пика; ● – высота пика

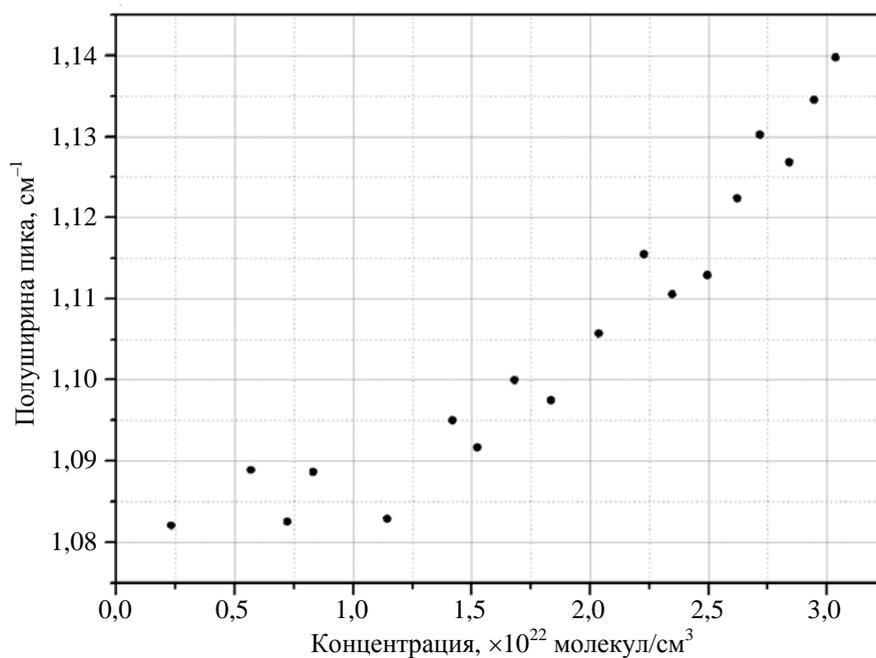


Рис. 3. Зависимость полуширины пика $4155,21 \text{ см}^{-1}$ Q_1 -ветви протия в зависимости от концентрации

Следует отметить, что уширение пиков с повышением концентрации характерно и для остальных пиков спектра КРС протия – как колебательных, так и вращательных.

Исследование кинетики изотопного обмена в протий-дейтериевой газовой смеси при давлениях до 200 МПа

Для экспериментов по исследованию кинетики изотопного обмена были изготовлены три одинаковые сборки, включающие в себя измерительную ячейку (объем ячейки $\sim 1 \text{ см}^3$), модифицированный оптоволоконный зонд высокого давления (концы оптических волокон выведены за пределы корпуса на некоторое расстояние и оканчивались в полости измерительной ячейки), вентиль, соединительные трубки и заглушку (рис. 4).

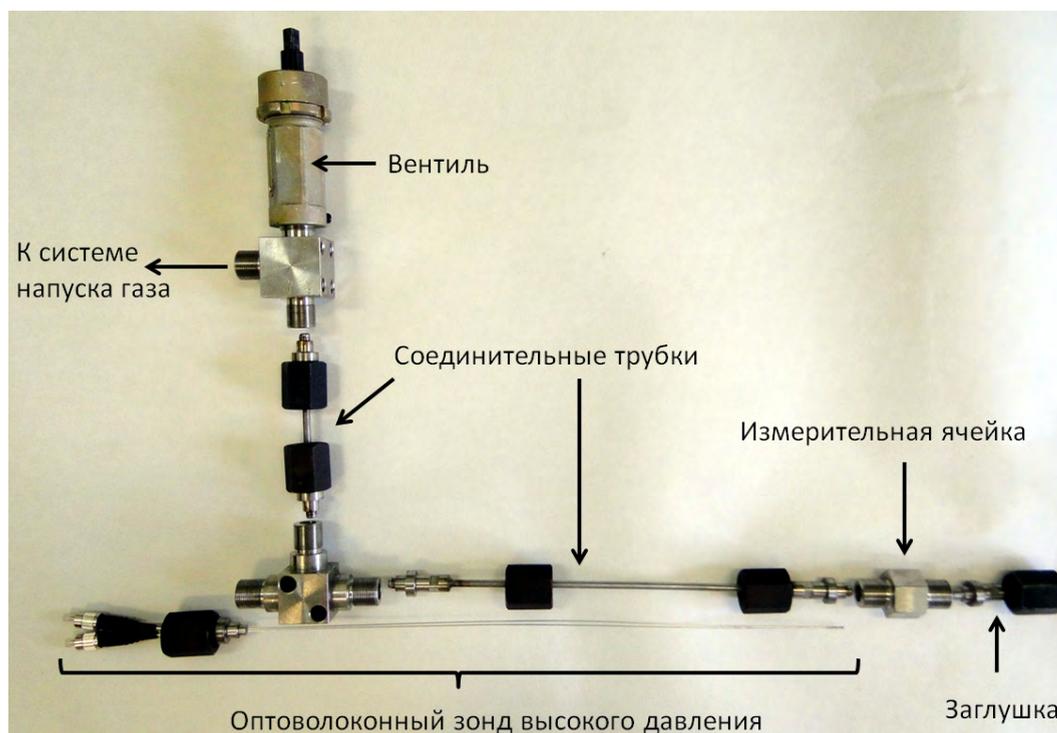


Рис. 4. Сборка для исследования кинетики изотопного обмена в протий-дейтериевой газовой смеси

Для экспериментов была приготовлена протий-дейтериевая смесь: объемная доля H_2 0,45 (45 %), D_2 – 0,55 (55 %). Эта смесь компримировалась в измерительные ячейки, которые последовательно отсекались от газовых коммуникаций с ростом давления. В результате в трех ячейках было создано давление протий-дейтериевой смеси 50, 103 и 152 МПа. Все ячейки в процессе эксперимента находились при комнатной температуре. Первое измерение состава газовой смеси в ячейках было проведено через 22 ч после их наполнения (погрешность измерения концентрации составляла примерно ± 1 % абс.). Значения первоначальных концентраций молекул водорода в ячейках и соответствующие им равновесные концентрации представлены в таблице. Изменение концентраций компонентов газовой смеси с течением времени показано на рис. 5. Как видно

из рисунка, за 55 дней объемная доля смеси в ячейках увеличилась с ~3 до ~20 %. При этом скорость образования протий-дейтериевой смеси (HD) в разных ячейках не одинакова; изменение ее концентрации в каждой из трех ячеек представлено на рис. 6.

Значения начальных концентраций в измерительных ячейках и соответствующие им равновесные концентрации молекул водорода

Номер ячейки	Начальная концентрация, %			Равновесная концентрация (теоретический расчет согласно [6]), %		
	H ₂	D ₂	HD	H ₂	D ₂	HD
1 (50 МПа)	45,4	51,7	2,9	22,0	28,2	49,8
2 (103 МПа)	43,5	53,3	3,2	20,3	30,1	49,6
3 (152 МПа)	43,4	53,4	3,2	20,3	30,3	49,4

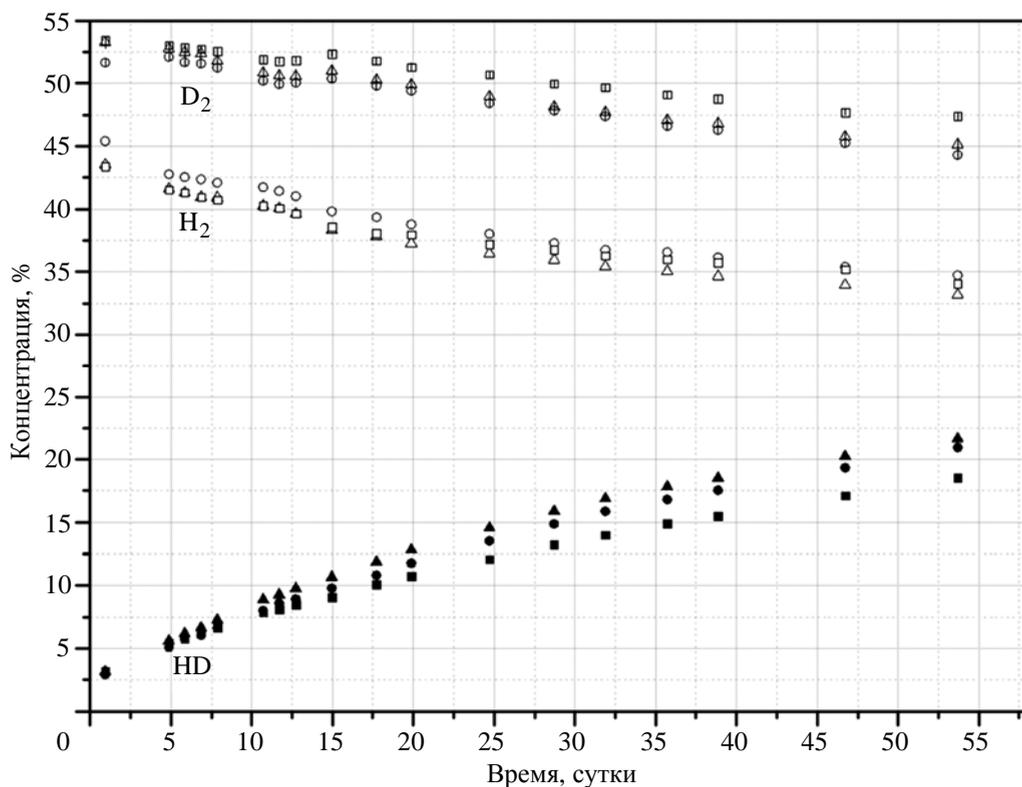


Рис. 5. Изменение концентраций компонентов газовой смеси в трех ячейках со временем: ○ – 50 МПа, △ – 103 МПа, □ – 152 МПа

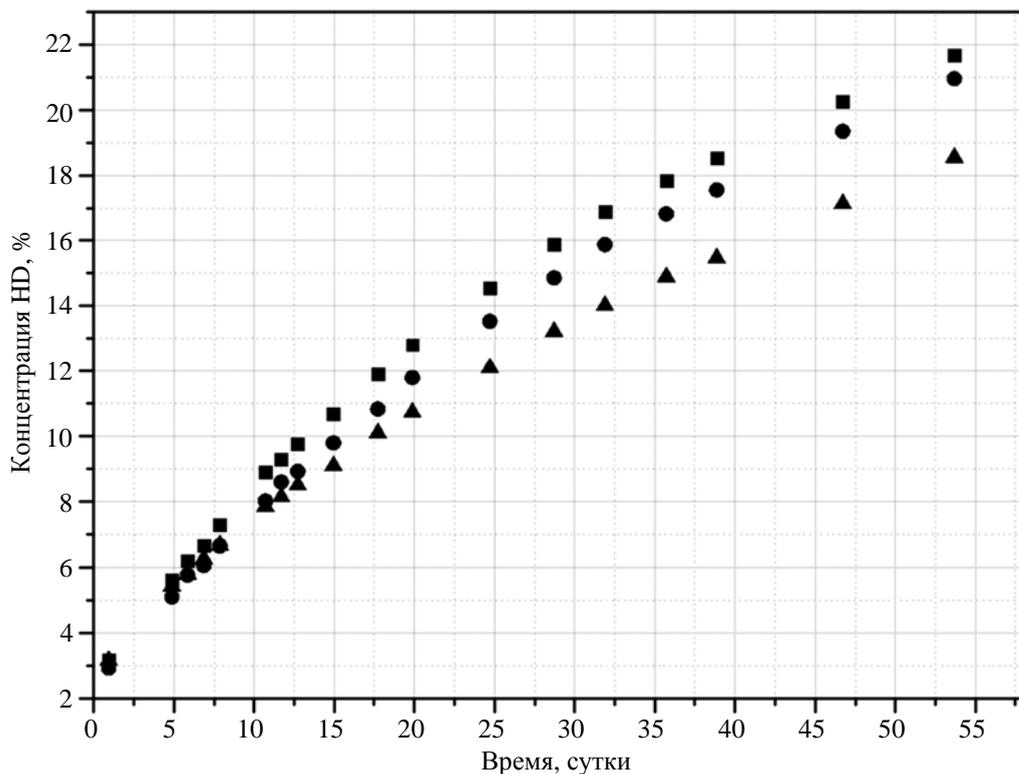


Рис. 6. Изменение концентраций HD в ячейках с различным давлением, МПа: ● – 50, ■ – 103, ▲ – 152

Согласно [7] средняя скорость реакции $v_{\text{ср}}$ в интервале времени от t_1 до t_2 определяется соотношением

$$v_{\text{ср}} = \pm(c_1 - c_2)/(t_2 - t_1) = \pm \Delta c / \Delta t,$$

где c_1 и c_2 – концентрация любого участника реакции в моменты времени t_1 и t_2 . В соответствии с этой формулой была получена зависимость средней скорости реакции на начальном участке кинетической кривой от давления газовой смеси по данным на рис. 6. Из этой зависимости (по трем точкам), которая здесь не приводится, следует, что она носит экстремальный характер и проходит через максимум. Пока авторы не могут дать разумного объяснения приведенным выше результатам.

Заключение

Разработан оптоволоконный зонд, позволяющий проводить спектроскопические исследования газов при высоких давлениях. С помощью зонда были получены спектры комбинационного рассеяния протия при давлениях до 400 МПа. Зафиксировано уширение спектральных линий начиная с давления ~40 МПа, вызванное столкновением молекул друг с другом.

Первоначальные результаты исследования кинетики изотопного обмена в протий-дейтериевой газовой смеси при давлениях до 200 МПа показывают, что зависимость средней скорости реакции на начальном участке кинетической кривой от давления носит экстремальный характер и проходит через максимум. Пока авторы не могут разумно объяснить приведенные выше результаты.

Очевидно, что для более точного определения зависимости скорости реакции необходимо продолжение эксперимента до установления равновесных концентраций в исследуемых газовых смесях, а также повторение эксперимента с другими значениями начальных концентраций компонентов, давления и температуры.

Список литературы

1. Sherman R. H., Bartlit J. R., Viers D. K. // *Fusion Technol.* 1984. Vol. 6. P. 625.
2. Carstens D. H. W. // *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge.* 1989. Vol. 164. P. 1185.
3. Carstens D. H. W., Encinias P. D. // *J. Less-Common Met.* 1991. Vol. 172–174. P. 1331.
4. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е. – М.: Эдиториал УРСС, 2001.
5. Koster W. D., Schouten J. A. // *Int. J. of Thermophysics.* 1995. Vol. 16. P. 965.
6. Kreknin D. A., Ganchuk N. S., Golubkov A. N. et al. // *Hyperfine Interactions.* 1999. Vol. 119. P. 357.
7. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984.

The Use of Raman Spectroscopy in the Study of Isotopic Exchange Kinetics in a Gaseous Mix of Hydrogen Isotopes at Pressures up to 200 MPa

V. V. Tikhonov, A. A. Yukhimchuk, R. K. Musyaev, A. I. Gurkin

The paper describes equipment which allows registration of Raman spectra for gases under pressure up to 400 MPa and experimental data determining the constants of isotopic exchange rate in a protium-deuterium mix at pressures up to 200 MPa.