

УДК 533.15

## ПРЕКУРСОРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ДИФФУЗИИ ВОДЯНОГО ПАРА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

В. Г. Артемов, А. А. Лескин, П. О. Капралов, В. И. Тихонов, А. А. Волков

*В водяном паре, диффундирующем через слой гранулированного адсорбента в вакуум, обнаружены молекулы воды, преодолевающие адсорбционную колонку без заметной временной задержки, в виде импульсов-прекурсоров основного фронта. Эффект связывается с инерционностью процесса диффузии молекул воды внутрь гранул адсорбента и зависимостью адсорбционной способности молекул от их вращательных состояний через штарк-эффект в приповерхностном электрическом поле адсорбента.*

**Ключевые слова:** прекурсор, адсорбция, штарк-эффект, диффузия, пористые среды.

При изучении сорбционных свойств молекул используется метод, состоящий в исследовании временных характеристик концентрационных кривых избранного газа, пропущенного через слой адсорбента [1]. Поданный на вход откачиваемой адсорбционной колонки исследуемый газ выходит из неё временным концентрационным фронтом с плавно нарастающей крутизной. Временная задержка появления фронта на выходе колонки по отношению к моменту пуска пробы и временная форма фронта помимо газодинамических условий эксперимента определяются характером межмолекулярных взаимодействий в системе газ-адсорбент.

Особенность прохождения молекул воды сквозь адсорбент связана с их полярностью и состоит в замедленном распространении водяного фронта в адсорбенте по сравнению с другими газами. В то время, как неполярные азот, аргон, гелий, например, при комнатной температуре преодолевают адсорбционную колонку метровой длины за доли секунды, задержка выхода фронта водяного пара в этих условиях может достигать десятков минут. Длительность пребывания молекул воды в адсорбенте диктуется сравнительно сильной связью их с твердой поверхностью в силу реализации в этом случае прямого дипольного притяжения [2].

---

Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им А. М. Прохорова, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: vartemov@bk.ru

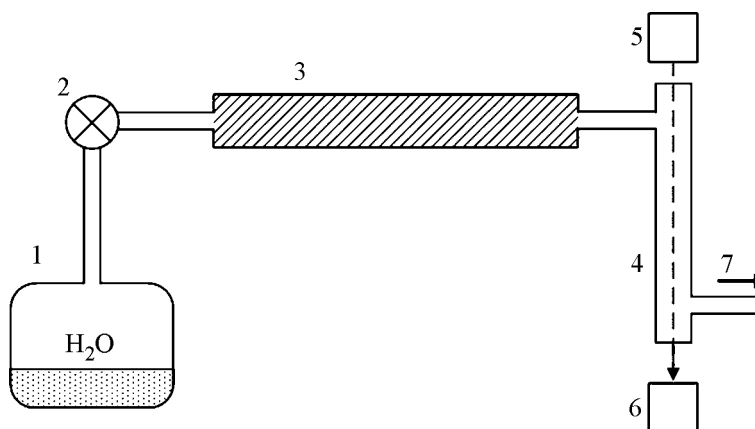


Рис. 1: Схема экспериментальной установки. 1 – кювета с водой, 2 – вакуумный кран, 3 – адсорбционная колонка, 4 – диагностическая оптическая кювета, штриховая стрелка – зондирующее излучение, 5 – генератор излучения (диодный лазер), 6 – фотоприемник, 7 – к насосу (откачка).

В настоящей работе при исследовании распространения водяного пара в пористо-гранулированных средах зарегистрирована аномалия фронта выходной кривой в виде пика, предшествующего по времени фазе основного нарастания фронта.

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Кювета с дистиллированной водой (1), вакуумно-изолированная краном (2), последовательно соединена с адсорбционной колонкой (3) и оптической диагностической кюветой (4). Колонка (3) – стеклянная трубка длиной 0.1–0.7 м, диаметром 4 см, термостатируемая водяной рубашкой, плотно наполнена 1 миллиметровыми гранулами адсорбента (ФАС, MN-200 и MN-500 [3]). Кювета (4) – труба из нержавеющей стали длиной 1.2 м, диаметром 4 см, с прозрачными для излучения стеклянными окошками на всю длину просвечивается пучком излучения диодного лазера (5), селективно настроенного на регистрацию молекул воды [4]. Наличие в кювете (4) молекул воды регистрируется в виде сигнала поглощения рабочего излучения на фотоприемнике (6). В системе колонка-кювета (3)–(4) форвакуумным насосом (7) может создаваться разрежение до уровня  $10^{-3}$  Торр по молекулам воды. Оно достигается предварительным прогревом адсорбента при температуре 90 °С под откачкой в течение часа. Кювета с водой предварительно откачивается с помощью дополнительной вакуумной линии, не указанной на рисунке.

Основные измерения эксперимента проводятся при комнатной температуре. Открытием крана (2) насыщенный водяной пар кюветы (1) приводится в контакт с адсорбен-

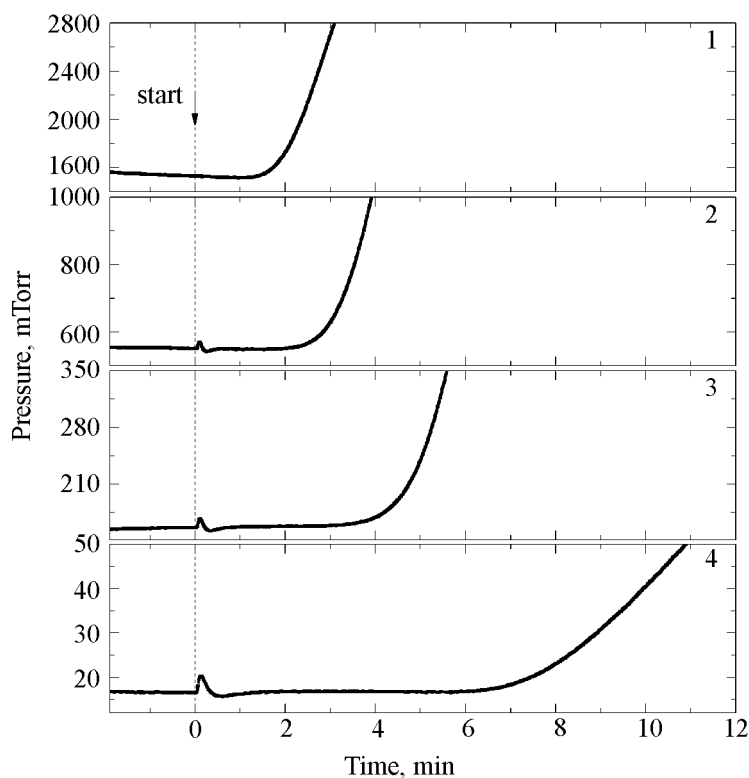


Рис. 2: Выходные концентрационные кривые для пористого полимера MN-500 при разных начальных давлениях в колонке: 1–4, соответственно, 1.6, 0.6, 0.15 и 0.017 Торр (длина колонки 12 см).

том в колонке (3). Молекулы воды постоянно подаются на вход колонки под давлением 18 Торр, диффундируют в колонке от входа в сторону разрежения и, переходя из колонки в диагностическую кювету (4), регистрируются приемником (6) в виде временной концентрационной кривой. Кривые записываются при разных значениях начального давления в кювете (7), которое поддерживается в условиях квазиравновесия двух конкурирующих процессов – десорбции молекул воды из адсорбента и откачки. В эксперименте интенсивность откачки остается неизменной, а десорбционный поток регулируется температурой предварительного прогрева колонки и временем предварительной откачки адсорбента.

Результаты измерений – временные зависимости концентрации молекул воды, выходящих из адсорбционной колонки, представлены на рис. 2 и 3. Во всех случаях кривые демонстрируют стандартную картину нарастания давления, которое происходит с за-

держкой по отношению к моменту пуска молекул воды (рис. 2, кривая 1). Длительность задержки зависит от начального квазиравновесного давления воды в колонке, которое, в свою очередь, определяется степенью насыщенности адсорбента водой.

Неожиданно, при давлениях в колонке ниже 1 Торра, приемник даёт сигнал нарушения равновесия давления в диагностической кювете в первые же мгновения пуска водяного пара в колонку (рис. 2, кривые 2–4). Наблюдается небольшой узкий пик давления (прекурсор), с максимумом через 1–30 секунд после открытия крана, возникающий задолго до появления основного фонта. По интенсивности, ширине и форме пик различается для разных адсорбентов и условий измерений. Рис. 3 демонстрирует преобразование прекурсора при двукратном изменении длины колонки, и переходе от сравнительно слабого адсорбента ФАС к более сильному MN-200. В главных же чертах прекурсор хорошо воспроизводится и общие закономерности его появления состоят в следующем. По величине прекурсорный пик на порядки величины уступает значениям давления выходной кривой в режиме насыщения. При этом его интенсивность слабо зависит от длины адсорбционной колонки. При увеличении давления на входе колонки (подогревом воды в кювете 1 на рис. 1) пропорционально растёт интенсивность прекурсорного пика. Похожий рост наблюдается при повышении температуры адсорбента.

Во всех случаях прекурсор образуется при низких давлениях, в режиме бесстолкновительного (кнудсеновского) движения молекул, когда длина свободного пробега молекул превосходит размер пустот колонки. Для нашего случая – в районе давлений ниже 1 Торра. При увеличении размера гранул или увеличении исходного давления в колонке прекурсор пропадает. Прекурсор исчезает и при совсем низких давлениях – ниже  $10^{-3}$  Торра.

Быстрое появление молекул воды в диагностической кювете в условиях бесстолкновительного движения и слабая зависимость от длины колонки предполагают прямой баллистический пролет молекул через колонку путём зеркальных отражений от поверхности адсорбента. Действительно, если для случая зеркальных отражений хаотическое движение баллистических молекул между гранулами адсорбента характеризовать эффективным коэффициентом диффузии  $D = 1/3\lambda v$ , где  $\lambda \sim 0.1$  мм в пустотах колонки и  $v \sim 300$  м/с – средняя тепловая скорость молекул воды при комнатной температуре, то время пролета молекулой колонки длиной, например,  $L = 12$  см составляет  $t = 1/2 \cdot L^2 D \sim 1$  с. С учетом адсорбции молекул на поверхности гранул это время увеличивается многократно. Из наших измерений изотерм адсорбции значения энергий сорбции используемых адсорбентов лежат в диапазоне 35–45 кДж/моль, что даёт для

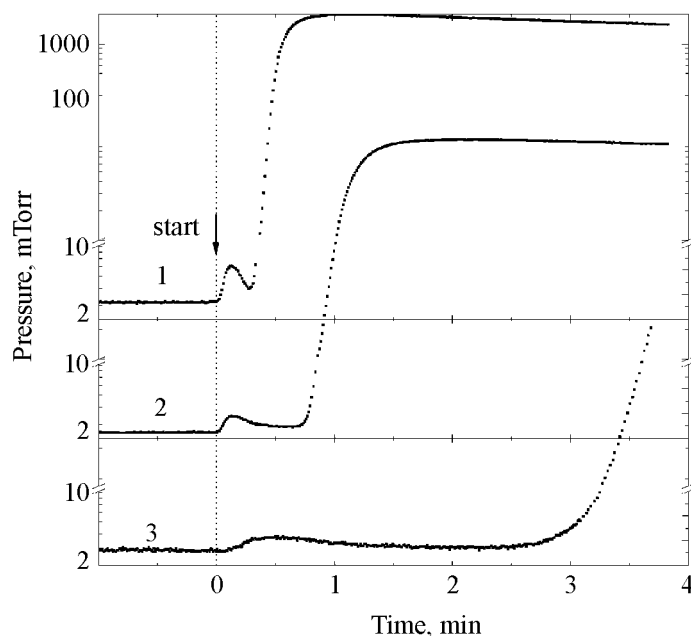


Рис. 3: Выходные кривые для разных адсорбентов и длин колонки: 1 – адсорбент ФАС, длина колонки  $L = 26$  см; 2 – МН-200,  $L = 26$  см; 3 – ФАС,  $L = 50$  см. Масштаб давлений в области прекурсора (нижняя декада по вертикальной оси) линейный, выше – логарифмический.

времени задержки молекулы на поверхности гранул  $\tau = \tau_0 \exp(Q/RT)$ , где  $\tau_0 \sim 10^{-12}$  с – период фоновых колебаний и  $R$  – газовая постоянная, значения  $\tau$  порядка  $10^{-4}$  с. Это время на два порядка превышает время свободного полета и даёт для времени преодоления молекулой воды колонки значение порядка минуты. При этом принципиально важно, что адсорбирующиеся молекулы вместе с временной задержкой приобретают возможность диффундировать внутрь гранул. По мере распространения вдоль колонки они при каждом соударении с поверхностью имеют вероятность полного захвата адсорбентом и невыхода из колонки. Поскольку общая поверхность гранул адсорбента и, соответственно, поток молекул на поверхность гранул на порядки превышают величины поперечного сечения пустот между гранулами колонки и, соответственно, потока молекул вдоль оси колонки, вероятность быстрого проскока колонки среднестатистической адсорбирующейся молекулой исчезающе мала. Получаем, что прекурсор образуется молекулами из состава молекул фронта водяного пара на входе в колонку, но имеющими сильно заниженную по сравнению с остальными энергию связи с твердой

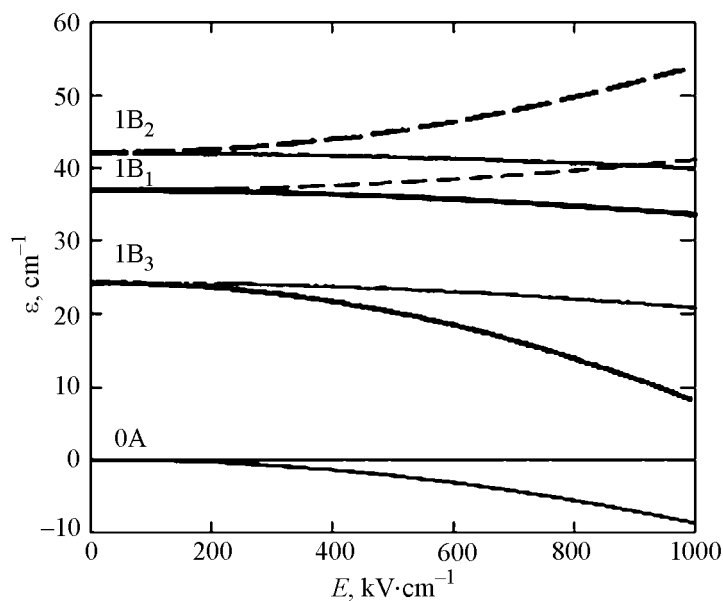


Рис. 4: Смещение вращательных энергетических уровней молекулы воды в электрическом поле (эффект Штарка) [8]. Тонкие и толстые линии соответствуют невырожденным и двукратно вырожденным уровням. Сплошные линии и штриховые соответствуют  $h$ - и  $l$ -состояниям.

поверхностью. Ответа требуют два главных вопроса – каким образом молекулы беспрепятственно проходят сквозь слой адсорбента и какими специальными свойствами для этого они обладают.

По расположению на временной оси и продолжительности прекурсорный процесс сопутствует процессу формирования на входе колонки медленно движущегося фронта концентрации молекул воды в адсорбенте [5]. В первый момент входящие в колонку молекулы воды летят в вакуумное полупространство в баллистическом режиме. Поток расходится по двум каналам – на поверхность гранул адсорбента и в вакуумное пространство между гранулами. Концентрации газовых и адсорбируемых молекул находятся в динамическом равновесии и единообразно пространственно распределены в глубь колонки, образуя размытый фронт. Часть газовых молекул при этом находятся в кнудсеновской зоне (при разрежении меньше 1 Торра) и являются баллистическими. Одновременно с началом распространения по колонке размытого фронта включается более медленный процесс диффузии молекул воды внутрь гранул, что создаёт повышение концентрации молекул в гранулах и нарастающий встречный поток. В пределах

минуты прямой и встречный потоки выравниваются. Установление нового межфазного равновесия резко сужает фронт и нивелирует кнудсеновскую зону. Интенсивность потока баллистических молекул падает так, что при интенсивном поглощении их адсорбентом по всей длине колонки заметное их количество выхода больше не достигает. В приведенной интерпретации прекурсор – неравновесный газодинамический эффект, существующий при низких давлениях в условиях бесстокновительного движения молекул и обусловленный инерционностью сорбционных процессов в адсорбенте.

Происхождение слабо взаимодействующих с адсорбентом молекул, концентрация которых в прекурсорном потоке в некоторых случаях достигает 10 процентов интенсивности максимума выходной кривой, находит объяснение в рамках предположения о существовании зависимости адсорбционной способности молекул от их вращательных состояний. Предполагается, что молекулы воды, находясь в разных вращательных состояниях, по-разному реагируют на приповерхностное электрическое поле пор адсорбента и имеют по этой причине разные коэффициенты аккомодации. Эта идея, первоначально высказанная нами в [6], основывается на результатах работы [7], в которой были выполнены эксперименты с молекулярными пучками молекул воды по наблюдению штарковской сортировки молекул по вращательным состояниям в сильных неоднородных электрических полях. Картина штарк-эффекта для нескольких наинизших уровней представлена на рис. 4 [8]. Похожие более ранние и развернутые данные на эту тему приводятся в работах [7, 9]. Энергетические смещения сильно разнятся для разных уровней и, что важно, могут быть как отрицательными, так и положительными. Как видно, пять ветвей на рис. 4 идут вниз, а две – вверх. В первом случае молекулы втягиваются полем в область повышенной напряженности (принятое название *high field seeking molecules* [10], *h*-молекулы), во втором молекулы отталкиваются полем (*low field seeking molecules*, *l*-молекулы). В полном соответствии с теорией штарк-эффекта, в неоднородном поле квадрупольного конденсатора в работе [7] наблюдалась выраженная зависимость траекторий полета молекул от их вращательных состояний: прошедшие через конденсатор молекулы на выходе разлетались веером, состоящим из *l*- и *h*-молекул.

Экстраполяция эффекта *l-h*-сортировки в квадрупольном конденсаторе на случай адсорбции предопределяет для молекул воды существование распределения энергии взаимодействия со стенками по типу отражения – от преимущественно зеркального типа *l* до диффузного *h*. Действительно, при адсорбции акты прилипания молекул к твердой поверхности происходят в присутствии приповерхностных электрических по-

лей, величины которых (до  $10^7$  В/см [11]) и градиенты не уступают параметрам пучковых экспериментов [7]. Молекулы в этих условиях с необходимостью претерпевают штарк-эффект и, подобно тому, как это происходит в квадрупольном конденсаторе, можно предположить, подвергаются *l-h*-сортировке. При одинаковых условиях подлета к поверхности притягивающиеся полем *h*-молекулы, очевидно, аккомодируются предпочтительнее. Молекулы в *l*-состояниях, наоборот, оказываются более летучими. В соответствии с этим, дрейф молекул в адсорбционной колонке в *l*-состояниях оказывается более быстрым, чем в *h*-состояниях. При низкой усредненной скорости дрейфа молекул скорость в *l*-состояниях высока и позволяет *l*-молекулам преодолевать колонку без задержки. Упрощенно, нахождение молекул воды в *l*-состояниях изолирует их от стенок и ускоряет процесс диффузии вдоль колонки.

Неравновесный характер прекурсорного эффекта и многопараметричность условий его формирования (геометрия измерений, свойства адсорбента, газодинамические условия) делают эффект сложным для строгой количественной обработки. Важный на качественном уровне результат – сам факт регистрации прекурсора, свидетельствующий о существовании быстрых в отношении диффузии молекул. В рамках гипотезы *l-h*-сортировки молекул воды в адсорбенте, прекурсорный эффект обнаруживает более общее явление – разделение молекул воды при низких давлениях на быстрые и медленные в отношении диффузии в пористых средах. С учетом многообразия и важности явлений в природных и технологических процессах, связанных с протеканием водяного пара через пористые среды, новым обстоятельством, требующим внимания, становится возможность разного поведения при диффузии быстрых и медленных молекул.

Авторы благодарны В. А. Даванкову за предоставление адсорбентов и полезные советы, С. Н. Андрееву и В. П. Макарову за плодотворные дискуссии.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз, *Введение в газовую хроматографию* (М., Химия, 1990).
- [2] А. А. Лопаткин, *Теоретические основы физической адсорбции* (М., Изд. МГУ, 1983).
- [3] V. Davankov, M. Tsyurupa, M. Ilyin, L. Pavlova, *J. Chromatography A* **5**, 965 (2002).
- [4] П. О. Капралов, В. Г. Артёмов, А. М. Макуренков и др., Приборы и техника эксперимента N 6, 123 (2008).
- [5] П. О. Капралов, В. Г. Артёмов, А. М. Макуренков и др., Журнал физической химии **83**(4), 1 (2009).



- [6] П. О. Капралов, В. Г. Артёмов, А. А. Лескин и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **35**(7), 43 (2008).
- [7] R. Moro, J. Bulthuis, J. Heinrich, and V. V. Kresin, Phys. Rev. A **75**, 013415 (2007).
- [8] S. N. Andreev, V. P. Makarov, V. I. Tikhonov, and A. A. Volkov, arXivphysics, 0703038v1 (2008).
- [9] M. Mengel, P. Jensen, J. Molecular Spectroscopy **169**, 73 (1995).
- [10] H. J. Loesch and B. Scheel, Phys. Rev. Lett. **85**, 2709 (2000).
- [11] А. Цеттлемойер, К. Нарайан, в сб.: *Межфазовая граница газ–твердое тело*, под ред. Э. Флада (М., Мир, 1970), стр. 146.

Поступила в редакцию 13 ноября 2009 г.