

УДК 533.15

## КАСКАДНАЯ ДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ПОРИСТО-ГРАНУЛИРОВАННОЙ СРЕДЕ

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

*Методом диодно-лазерной спектроскопии исследован процесс натекания водяного пара в пористо-гранулированный адсорбент. Обнаружена ступенчатость временного изменения коэффициента диффузии, связанная, предположительно, с фрактальностью пространства пористой матрицы. Методика  $H_2O$ -молекулярного зондирования предлагается инструментом для экспериментального изучения строения пористых сред и протекающих в них процессов.*

Сложные микроскопические механизмы трансляционного движения молекул в конденсированных средах на макроскопическом уровне проявляют себя очень похоже, в виде диффузионных процессов, описываемых параболическими дифференциальными уравнениями с входящими в них константами  $D$ . Так заданные  $D$  имеют смысл эффективных коэффициентов диффузии, которые обобщенно характеризуют взаимоотношения наблюдаемых молекул со средами, в которых они перемещаются. Феноменологический подход полезен для приложений, но в силу своей универсальности малоэффективен для изучения деталей строения вещества. В работе [1] теоретически и экспериментально показано, что более информативной величиной является временная производная  $D$ . Экспериментально найденная закономерность временного изменения  $D$  позволяет судить о степени неоднородности среды, в которой протекает диффузия.

Большинство экспериментальных работ по кинетике диффузии в неоднородных средах выполняется методом ЯМР-релаксометрии с использованием в качестве подвижных зондов молекул воды, находящихся в жидкой фазе [2, 3]. Общий вывод состоит в том, что коэффициент самодиффузии ( $D$  для термодинамически равновесного случая) зависит от времени наблюдения. На малых временах  $D$  максимален и монотонно спадает со

временем по мере того, как увеличивается вероятность столкновений диффундирующих молекул со стенками матрицы.

Для изучения кинетики проникновения в среду молекул воды из газовой фазы используют более чувствительные в этом случае адсорбционные методы. И в этих экспериментах на начальном этапе наблюдается резкий спад скорости диффузии [4].

В настоящей работе мы сообщаем о наблюдении временной зависимости  $D$  в пористо-гранулированном адсорбенте, отличающейся от изучавшихся ранее выраженным дискретным характером.

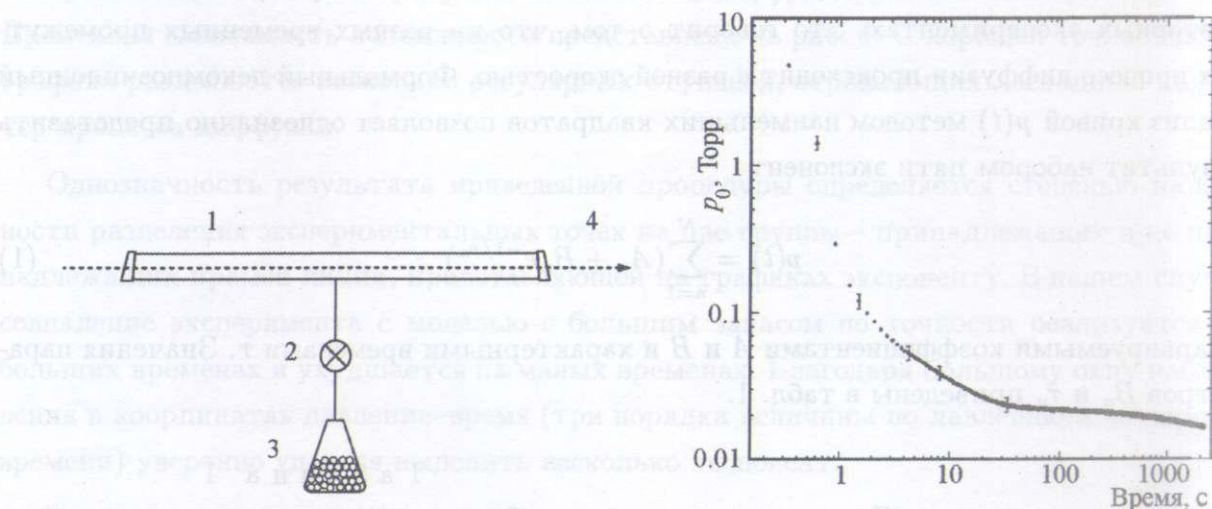


Рис. 1. Схема установки. 1 – кювета с водяным паром, 2 – вакуумно-разделительный кран, 3 – бюкса с адсорбентом, 4 – пучок зондирующего излучения.

Рис. 2. Временная зависимость давления водяного пара в реакторной кювете при контакте с пористо-гранулированным адсорбентом MN-200.

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Два сообщающихся стеклянных сосуда (1) и (3) разделены вакуумным краном (2). Оба находятся при комнатной температуре. Один из них (3) плотно заполнен шариками (0.5 мм диаметром) полимерного адсорбента MN-200 [5] и откачан до давлений ниже  $10^{-3}$  Торр. Второй сосуд (1) наполнен водяным паром при давлениях порядка 10 Торр, близких к давлению насыщения. Давление в этом объеме контролируется бесконтактно методом количественной молекулярной спектроскопии: часть объема просвечивается пучком перестраиваемого по частоте

инфракрасного излучения (4) и по интегральному поглощению энергии излучения рассчитывается концентрация (давление) молекул воды, находящихся в объеме. Процедура осуществляется в реальном масштабе времени с помощью диодно-лазерного спектрометра (ДЛС), описанного в [6]. ДЛС дает возможность с высоким временным разрешением (0.1 с) с точностью лучше нескольких процентов измерять большие и быстрые перепады давления (в диапазоне 0.01–10 Торр по водяному пару).

Измерялась кривая временного спада давления  $p(t)$  в объеме 1 при быстром открытии разделительного крана. Результат представлен на рис. 2. и в целом выглядит тривиально, как отражение процесса релаксации системы к равновесному состоянию. На графике, однако, хорошо заметны изломы, которые устойчиво воспроизводятся в повторных экспериментах. Это говорит о том, что на разных временных промежутках процесс диффузии происходит с разной скоростью. Формальный декомпозиционный анализ кривой  $p(t)$  методом наименьших квадратов позволяет однозначно представить результат набором пяти экспонент

$$p(t) = \sum_{n=1}^N (A_n + B_n e^{-t/\tau_n}) \quad (1)$$

с варьируемыми коэффициентами  $A$  и  $B$  и характерными временами  $\tau$ . Значения параметров  $B_n$  и  $\tau_n$  приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Параметры экспонент в формуле (1):

$N$  – порядковый номер экспоненты со стороны самой медленной,

$B_n$  – парциальный вклад в давление,

$\tau_n$  – время диффузной релаксации

N	$B_n$ , Торр	$\tau_n$ , с
1	0.007	1410
2	0.038	9.16
3	0.072	2.00
4	0.64	0.52
5	200	0.12

Этот результат допускает наглядное представление, описанное в [7] и иллюстрируемое рис. 3. Кривая  $p(t)$  на первой панели – исходная экспериментальная кривая, та же, что и на рис. 2. Практически на всей временной оси кривая передается экспонентой, т.е.

прямой линией в логарифмическом масштабе. Однако на самом начальном участке, при малых временах, экспериментальные точки резко уходят от прямой вверх. Этот выброс отдельным графиком представлен на второй панели: вычтен экспоненциальный вклад (линейная подставка) и в сто раз растянут масштаб по временной оси. Полученный график по форме примерно повторяет предыдущий. Путем последовательной трансформации по такой же схеме построены следующие два графика. Исходная зависимость  $p(t)$  в результате распалась на серию подобных друг другу кривых, относящихся к разным промежуткам времени и демонстрирующих на этих временных промежутках разные скорости процесса диффузии. В простых моделях диффузии времена диффузионной релаксации  $\tau_n$  характеризуют подвижность диффундирующих молекул:  $\mu \sim \tau_i^{-1}$ . Временная зависимость подвижности представлена на рис. 4. С хорошей точностью на графике разделяются несколько регулярных ступеней, отражающих каскадный характер процесса диффузии.

Однозначность результата приведенной процедуры определяется степенью надежности разделения экспериментальных точек на две группы – принадлежащих и не принадлежащих прямой линии, представляющей на графиках экспоненту. В нашем случае совпадение эксперимента с моделью с большим запасом по точности реализуется на больших временах и ухудшается на малых временах. Благодаря большому окну наблюдения в координатах давление–время (три порядка величины по давлению и четыре по времени) уверенно удастся выделить несколько экспонент.

Решение уравнения диффузии для нашего случая представляет собой сумму бесконечного числа экспонент [8]. В рамках модели однородной среды они интегрируемы, что позволяет получить для пространственного и временного распределения концентраций диффундирующих частиц аналитические выражения с постоянным коэффициентом диффузии  $D$ . В случае неоднородной среды коэффициенты уравнения становятся пространственно-разрывными функциями. Временной спад давления выражается суммарной формой вида (1) с дискретными коэффициентами диффузии  $D_i \sim \tau_i^{-1}$ , относящимися к разным временным промежуткам и уменьшающимися во времени. Как отмечалось выше, в экспериментах по диффузии водяного пара в неоднородных средах, действительно, на малых временах системно наблюдается спад скорости диффузии, отличный от моноэкспоненциального [4]. Временная структура спада, однако, до сих пор не исследовалась.

Именно это сделано в настоящей работе. Впервые в наглядном эксперименте, благодаря широкому окну наблюдения, удалось зарегистрировать ступенчатость процесса

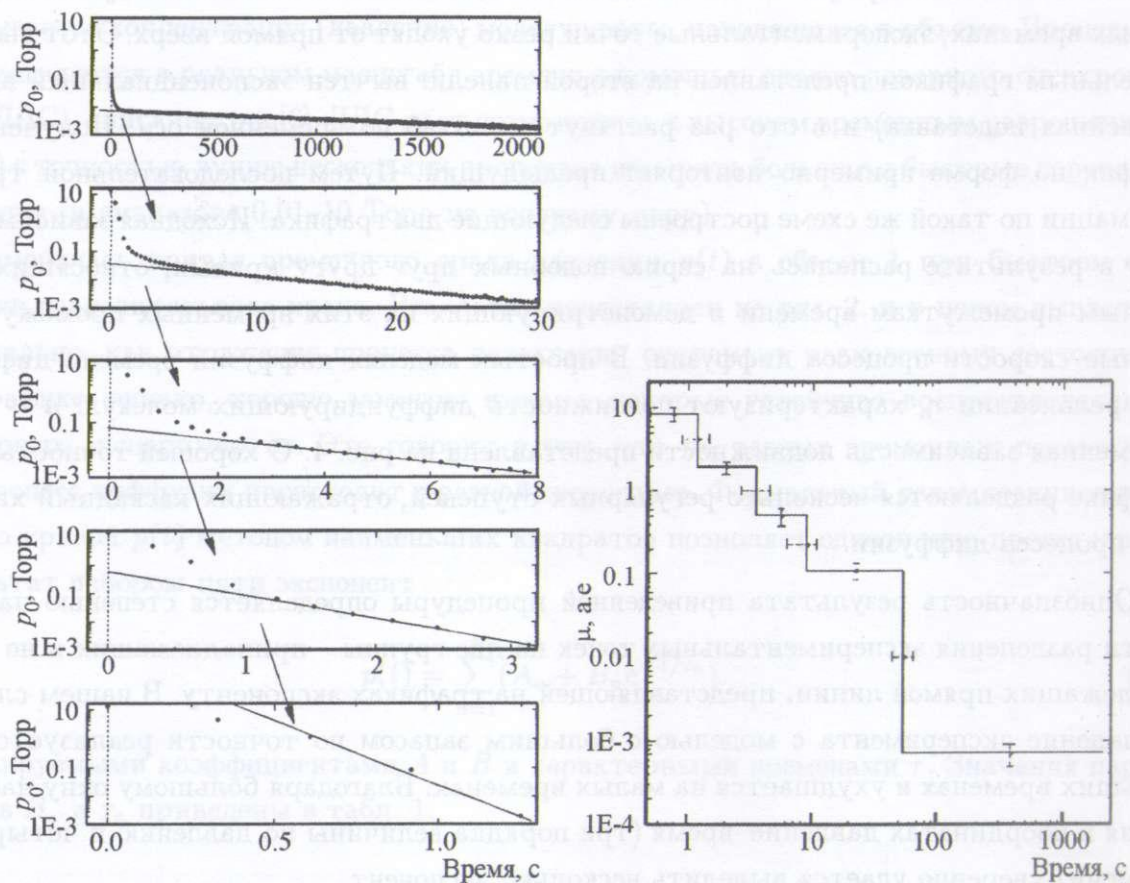


Рис. 3. Набор экспонент (прямые линии в логарифмическом масштабе), извлеченных из исходной кривой (верхний график) методом последовательной декомпозиции (описан в тексте); стрелками показан процесс укрупнения временного масштаба.

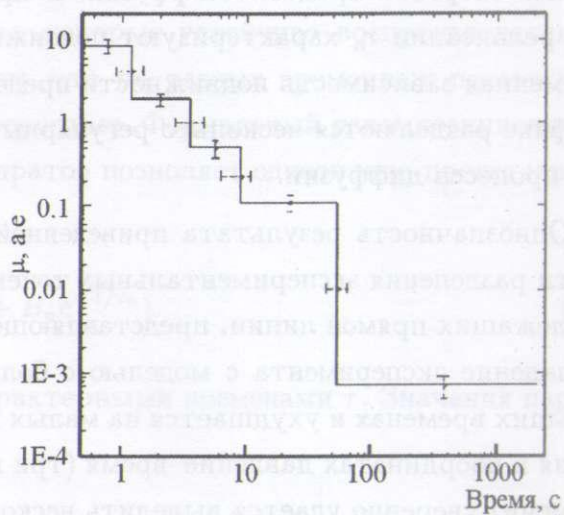


Рис. 4. Подвижность молекул воды в пористо-гранулированном адсорбенте MN-200 по данным декомпозиционного анализа.

диффузии. Рабочая среда с пространственно-регулярными параметрами предопределила параметры процесса, регулярно структурированные по времени. Самоподобное развитие процесса диффузии относит его к разряду фрактальных явлений, феноменологическое описание которых детально разработано теоретически, но еще мало используется практически [9, 10]. Параметры представленного эксперимента хорошо детерминированы, варьируемы, допускают количественную оценку и удобны для моделирования диффузных процессов в рамках фрактального подхода. В дальнейшем метод молекулярного зондирования в комбинации с фрактальным моделированием видится перспек-

тивным для изучения строения мелкопористых сред и закономерностей протекающих с их участием процессов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 06-08-00937а.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. И. Маклаков, Н. Ф. Фаткуллин, Н. К. Двояшкин, *ЖЭТФ* **101**, 901 (1992).
- [2] В. В. Манк, Н. И. Лебовка, *Спектроскопия ЯМР воды в гетерогенных системах* (Киев, Наукова думка, 1988).
- [3] *NMR Imaging in Chemical Engineering*, Ed. S. Stapf and S. Han (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).
- [4] S. W. Ruhterford and J. E. Coons, *Langmuir* **20**, 8681 (2004).
- [5] В. А. Даванков, М. П. Цюрупа, А. В. Пастухов и др., *Природа* N 10, 51 (1997).
- [6] П. О. Капралов, В. Г. Артемов, А. М. Макуренок и др., *ПТЭ* N 6, 123 (2008).
- [7] П. О. Капралов, В. Г. Артемов, Г. А. Гусев и др., *Известия РАН* N 12, 1791 (2008).
- [8] А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, *Уравнения математической физики* (Москва, Наука, 1966).
- [9] А. И. Олемской, А. Я. Флат, *УФН* **163**(12), 1 (1993).
- [10] В. В. Учайкин, *УФН* **173**(8), 847 (2003).

Учреждение Российской  
академии наук

Институт общей физики

им. А. М. Прохорова

Поступила в редакцию 22 января 2009 г.