

ДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ ЧЕРЕЗ ПОРЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Н.В.Бразовская, В.Е.Бразовский, А.А.Шальнев braz@agtu.secna.ru
Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова

Аннотация. Детализирован один из механизмов разделения веществ (изотопов) в мембранном процессе под действием резонансного лазерного излучения. Рассчитано изменение распределения концентрации молекул в пористом материале в режиме разделения с низким давлением на входной стороне мембраны. Отмечена эффективность разделения при использовании резонансного излучения малой интенсивности (не вызывающей существенного нагрева мембраны).

Введение

Пористые мембраны еще в начале 30-х годов были использованы для разделения изотопных разновидностей газовых молекул [1]. Несмотря на отсутствие подробных технических публикаций, хорошо известно, что метод диффузии через пористые мембраны является наиболее крупномасштабным методом обогащения урана [2, 3].

Следующим шагом в познании селективных гетерогенных процессов явилось обращение внимания исследователей на коллективные взаимодействия молекул с полем лазерного излучения вблизи поверхности. Взаимодействие резонансного электромагнитного излучения с веществом в существенно гетерофазных условиях коренным образом зависит от наличия поля в непосредственной близости от поверхности стенки или раздела фаз вещества. Если поле действует на молекулы на расстоянии от поверхности, меньших, чем длина волны излучения λ , преобладающим механизмом взаимодействия является взаимодействие наведенного, осциллирующего с частотой поля дипольного момента резонансной молекулы с такими же моментами адсорбированных молекул (поляризационное взаимодействие) [4, 5]. Именно такое воздействие лазерного излучения на молекулы, расположенные на поверхности, является наиболее интересным с точки зрения возможности селективного управления гетерогенными процессами

Самой простой и, по-видимому, перспективной реализацией такой селекции веществ может быть диффузия молекул через пористые или канальчатые среды, облучаемые лазерным излучением. Принципиальная возможность управления с помощью лазерного излучения проницаемостью мелкопористых мембран для различных газов впервые показана в работах [6-9]. Было обнаружено, что резонансные молекулы испытывают большие препятствия при диффузии через пористые структуры, чем нерезонансные. Однако поляризационный механизм взаимодействия молекул со стенками пор был выяснен не сразу. Так, в работе [6] ослабление потока молекул BCl_3 через фильтр из NaCl под действием излучения CO_2 -лазера самими авторами объяснялось увеличением сорбции колебательно возбужденных молекул.

Степень и характер воздействия лазерного излучения на поток молекул через канал существенно зависят от его размера. Можно говорить о движении молекул через поры, капилляры и трубы. Хотя такая классификация каналов по их размерам и носит условный характер, тем не менее, она имеет определенный физический смысл. В настоящей работе анализируется влияние одного из механизмов диффузии молекул в порах. Поры - это узкие каналы, поперечные размеры которых много меньше длины волны излучения и длины свободного пробега молекул в газовой фазе. Диаметры пор обычно составляют от 2 до 200 нм. Перенос молекул через поры осуществляется в основном за счет их диффузии по поверхности пор. Все молекулы находятся в поле излучения. Обязательным условием является прозрачность пористого образца для излучения с данной длиной волны.

Для объяснения первых экспериментов по диффузии молекулярного брома через мелкопористую кварцевую мембрану в поле излучения аргонового лазера также было выдвинуто

предположение об образовании устойчивых химических соединений с атомами брома, образующимися в результате диссоциации электронно-возбужденных молекул брома [7]. Такого же механизма придерживались авторы работы [10], в которой была предпринята одна из первых попыток теоретического объяснения эффекта уменьшения потока молекул при облучении. Последующие же исследования с бромом [4] показали, что химический механизм удержания возбужденных молекул брома в порах не является определяющим, все резонансные частицы испытывают поляризационное взаимодействие и это взаимодействие осуществляется в процессе всего акта разделения.

В эксперименте [4] наблюдалась локализация брома в тонком слое толщиной не более 0,1 мм, что указывает на отсутствие отрицательных источников. Короткие фронты восстановления потоков брома при выключении могут быть объяснены только быстрым изменением скоростей потоков через фильтр. С другой стороны, резкое уменьшение потока не может быть вызвано замедлением диффузии только возбужденных молекул, их количество невелико и не превышало в экспериментах 10^{-6} от общего числа молекул брома в мембране. Таким образом, под действием лазерного излучения имеет место коллективное взаимодействие диффундирующих через мелкопористую мембрану молекул с материалом этой мембраны.

Мелкие поры не вызывают заметного рассеяния лазерного излучения. Все резонансные молекулы, находящиеся в них, испытывают воздействие излучения. Основной вклад в процесс переноса молекул через мелкопористую мембрану вносит поверхностная диффузия молекул по стенкам пор. Основным поляризационным эффектом при действии резонансного поля можно считать взаимодействие поляризованной молекулы, совершающей диффузное движение в данный момент времени, с такими же молекулами на поверхности. Причем взаимодействие происходит с молекулами, находящимися не только в этой же поре, но и в соседних, расположенных на расстоянии порядка длины волны излучения λ . Углубление адсорбционного потенциала U , возникающее по этой причине, существенно изменяет характер диффузии резонансных молекул через мембрану.

Краткий обзор селективных гетерогенных процессов, протекающих в резонансном поле лазерного излучения, показывает их многогранность, широкую возможность их конкретизации, например, для различных задач разделения веществ и изотопов. Классификация этих процессов во многих реальных схемах затруднительна. Многие гетерогенные процессы могут протекать одновременно. Более того, при больших интенсивностях излучения у поверхности или у раздела фаз возможны и другие виды воздействия излучения на вещество, такие, как многоквантовое возбуждение, диссоциация, ионизация, фотохимия и др. Однако и в этих случаях на такие эффекты будут оказывать влияние селективные гетерогенные процессы. Ограничиваясь малыми интенсивностями излучения можно, тем не менее, выбрать конкретные методы селекции, описываемые определенными гетерогенными процессами. Практический интерес представляют методы, в которых происходит непрерывное постоянное разделение смеси при многократном взаимодействии молекул с поверхностью. Такое разделение смеси может быть осуществлено, например, при селективном управлении газовыми потоками через поры, обладающими развитой поверхностью.

Изменение потока резонансных молекул через мелкопористую мембрану происходит в результате изменения коэффициента поверхностной диффузии молекул, вызываемого изменением адсорбционного потенциала. Поляризуемость диффундирующих молекул пропорциональна количеству молекул адсорбированных, поэтому максимальное увеличение глубины ямы адсорбционного взаимодействия будет происходить в местах наибольшей концентрации молекул брома в мембране, т.е. у входа в поры.

Настоящая работа посвящена детальной разработке одного из механизмов лазерной мембранной селекции веществ – уменьшению потока молекул через мембрану за счет поляризационного взаимодействия в условиях дефицита резонансных излучению молекул, т.е. в условиях, когда количество адсорбированных молекул настолько мало, что не происходит образования монослоя.

Исходные положения.

1. Уравнение диффузии.

Рассмотрим мелкопористую мембрану с развитой поверхностью. Расстояние между порами порядка диаметра пор, т.е. составляет от 2 до 200 нм. Парциальное давление резонансного газа на входе (на рис.1 – слева) порядка 0,1 Торр, на выходе мембраны – вакуум. Тогда поверхностная диффузия по входной поверхности мембраны не дает определяющего вклада и концентрация молекул на входе мембраны определяется в основном давлением газа и, в частности, не зависит от интенсивности излучения. Малые размеры пор не позволяют молекулам выйти за пределы действия приповерхностного потенциала, т.е. все молекулы внутри пор находятся в адсорбированном состоянии.

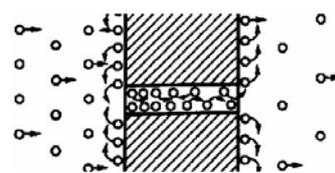


Рис. 1. Пористая мембрана

Движение молекул по внутренним поверхностям пор в отсутствие излучения описывается обычным уравнением диффузии (второй закон Фика):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Здесь D – эффективный коэффициент диффузии (для конкретных мембран определяется экспериментально), c – объемная концентрация молекул внутри пор.

Лазерное излучение индуцирует на резонансном переходе молекул однонаправленные диполи, взаимодействие которых приводит к возникновению поляризационного (в некоторых работах используется термин – дисперсионного) взаимодействия. Данное взаимодействие математически отражается в появлении силовой составляющей в уравнении диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{DF}{k_B T} \right), \quad (2)$$

где $F=F(x)$ – сила, отнесенная к единице объема и действующая на диффундирующие молекулы, k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

Используя известное соотношение

$$F = - \frac{\partial w}{\partial x}, \quad (3)$$

где $w=w(x)$ – объемная плотность энергии диффундирующих молекул, уравнение (2) удобно представить в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(c + \frac{w}{k_B T} \right). \quad (4)$$

где мы положили коэффициент диффузии независимым от координат и времени.

2. Поляризационное взаимодействие.

Общее выражение для энергии парного взаимодействия двухуровневых частиц, порождаемого внешним резонансным излучением, получено в работах [5, 11]. В общем случае молекулы могут находиться в различных условиях, например, одна в газе, другая на поверхности. Поэтому не только их частоты ω_1 и ω_2 могут различаться, но и однородные полуширины переходов Γ_1 и Γ_2 могут не совпадать. Тогда для энергии индуцированного светом диполь-дипольного взаимодействия имеем выражение:

$$U = - \frac{\pi \mu^2 I_0 \beta}{12 r (\Gamma_1^2 + \Delta_1^2)} (a \cos(kr) + b \sin(kr)) \exp \left\{ -kr \left| \frac{b - a \cdot \operatorname{tg}(kr)}{a + b \cdot \operatorname{tg}(kr)} \right| \right\} \cos(\vec{k}\vec{r}) \quad (5)$$

$$\text{где } a = \frac{\Gamma_1 \Gamma_2^2}{\Gamma_2^2 + \Delta_2^2}; \quad b = \frac{\Gamma_1 \Gamma_2 \Delta_2}{\Gamma_2^2 + \Delta_2^2} + (\Gamma_1 + \Gamma_2) \frac{(\Gamma_1 + \Gamma_2) \Delta_1 + \Gamma_1 (\Delta_1 - \Delta_2)}{(\Gamma_1 + \Gamma_2)^2 + (\Delta_1 - \Delta_2)^2},$$

$\Delta_i = \omega_0 - \omega_i$; $\beta = \rho_2 - \rho_1$; ρ_1 и ρ_2 - населенности нижнего и верхнего уровней соответственно, ω_0 - средняя частота линии лазерного излучения, μ - эффективный дипольный момент резонансного перехода, k - волновое число.

Кроме того, последнее выражение было получено для случая монохроматического излучения $I = I_0 \delta(\omega_0 - \omega_f)$, где ω_f - составляющие спектрального контура излучения. Для лазерного излучения с произвольным спектральным контуром $\varphi(\omega_0 - \omega_f)$ выражение для энергии межмолекулярного взаимодействия дается сверткой:

$$U(r) = \int_{-\infty}^{\infty} U(r, \omega_f) \varphi(\omega_0 - \omega_f) d\omega_f;$$

где функция φ удовлетворяет условию

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\omega_0 - \omega_f) d\omega_f = 1.$$

Сделаем следующие приближения. Поскольку нас интересуют диффундирующие внутри пор молекулы, находящиеся приблизительно в одинаковых условиях, пренебрежем различиями их окружения и положим $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma$. Большое однородное уширение линии ($\Gamma \sim 10^{11} \div 10^{12}$) и экспериментальные данные работы [4]) позволяют не вычислять свертку, а положить $\omega_1 = \omega_2 = \omega_0$. Тем самым мы положили, что взаимодействующие молекулы находятся в одинаковых условиях и при точном резонансе излучения с активным переходом молекулы. Это позволяет для энергии парного межмолекулярного взаимодействия записать приближенное выражение:

$$U(r) = - \frac{\pi \mu^2 I_0}{6 \Gamma r} \text{Cos}(kr) \exp \left\{ - kr \left| \text{tg}(kr) \right| \right\} \text{Cos}(kr) \quad (6)$$

Объемная плотность энергии находится интегрированием последнего выражения по всему объему мембраны:

$$w(x) = \zeta c(x) \int_V U(r) c(V) dV. \quad (7)$$

В подынтегральном выражении r - расстояние от точки x до текущей точки объема, по которому выполняется интегрирование. Заметим, что в силу дальнего действия характера взаимодействия учитываются молекулы не только в пределах одной поры, но и в соседних, поскольку длина волны излучения λ , характеризующая радиус взаимодействия, много больше размера пор. Поэтому в выражение объемной плотности энергии вводится ζ - коэффициент, характеризующий пористость мембраны.

Распределение концентрации молекул вдоль поры

Будем рассматривать стационарный случай. В отсутствие излучения решение уравнения (1) имеет вид:

$$c(x) = c_0 - gx \quad (8)$$

где $c_0 = c_0(P)$ - концентрация молекул на входе поры, g - скорость пространственного изменения концентрации. Величины c_0 и g для данной мембраны измеряются экспериментально в отсутствие излучения, включение излучения данные параметры не меняет. Для данной мембраны концентрация молекул на входе мембраны является функцией только давления газа.

Стационарное решение уравнения (4) дает установившееся распределение концентрации молекул после включения излучения и имеет вид:

$$c(x) + \frac{w(x)}{k_B T} = c_1 - g_1 x, \quad (9)$$

где константа c_1 определяется таким же начальным условием, что и решение уравнения (1):

$$c(0) = c_0, \quad (10)$$

константы c_1 и g_1 должны быть пропорциональны константам c_0 и g в силу структуры уравнения, а функция $w(x)$ зависит от распределения концентрации вдоль поры, т.е. от искомой величины, и от интенсивности излучения. Таким образом, уравнение (9) представляет собой по сути интегральное уравнение, решение которого необходимо получить.

Решение поставленной задачи начнем с конкретизации функции $w(x)$. Подставим выражение (6) в (7) и перейдем к безразмерным переменным:

$$w(x) = - \frac{\zeta \pi^2 \mu^2 I_0 c(x)}{6 \Gamma r} \int_0^d dy \cos(x-y) c(y) Q(x-y) \quad (11)$$

где вспомогательная функция $Q(t)$ определена выражением:

$$Q(t) = \int_t^\infty dz \cos(z) \exp\{-z | \operatorname{tg}(z) \}. \quad (12)$$

Функция $Q(t)$ является знакопеременной и хорошо сходится, график функции $Q(t)$ приведен на рисунке 2.

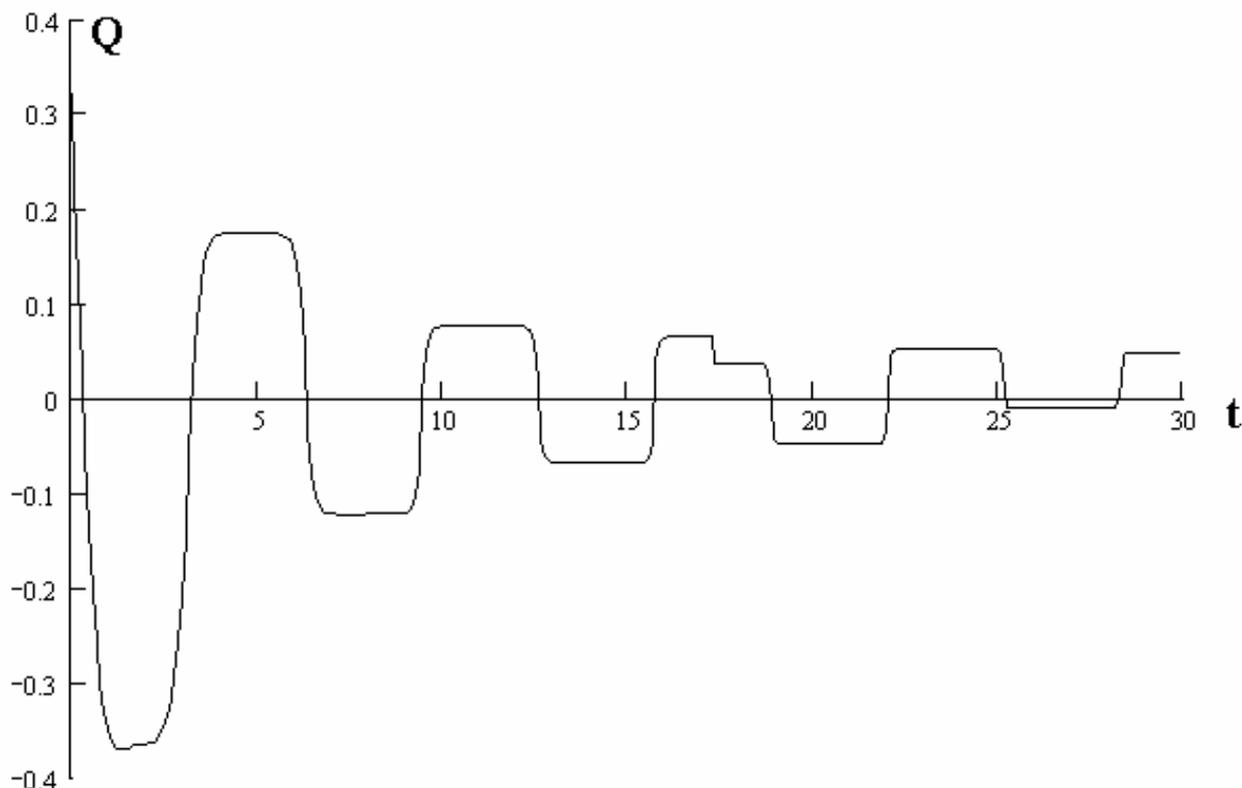


Рис.2. Вспомогательная функция $Q(t)$.

Решение поставленной задачи дается выражениями (9 – 12).

В реальных экспериментах использовались мембраны толщиной от 40 мкм до 5 мм, что значительно превышает длину волны лазерного излучения. Излучение в таких условиях вы-

зывает небольшое изменение скорости диффузии на единицу длины канала и на кривой распределения концентрации молекул вдоль поры невозможно наглядно показать возникающие характерные особенности происходящего процесса. С целью наглядности решим уравнение (9 – 12) за пределами применимости теории. Пусть толщина мембраны $\sim 2,5\lambda$, интенсивное излучение не вызывает нагрева и удовлетворяет наложенным выше условиям.

Результаты расчетов приведены на рисунке 3 для разных интенсивностей излучения СО-лазера. Наиболее интенсивные линии использовавшегося в экспериментах [4] СО-лазера ИЛГН-704 лежат в области $1750 - 1880 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения толуола C_7H_8 удачно совпадают с группами интенсивных линий генерации СО-лазера. Концентрация толуола выражена в единицах парциального давления, расстояние вдоль поры - в единицах длины волны лазерного излучения. Начальная точка ($x=0$) соответствует входному отверстию канала.

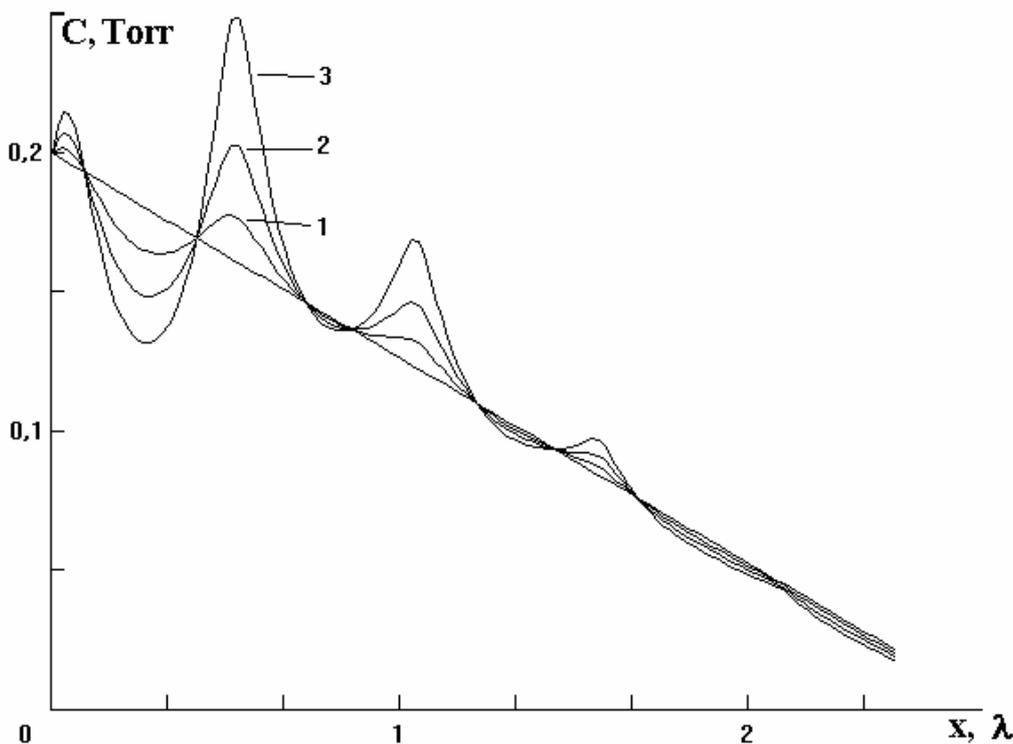


Рис. 3. Модельный расчет распределения концентрации молекул вдоль поры при разных интенсивностях излучения: прямая линия – излучение отсутствует, 1 – $0,4 \text{ Вт/см}^2$, 2 – $0,8 \text{ Вт/см}^2$, 3 – $1,2 \text{ Вт/см}^2$.

Принципиальной особенностью полученного распределения является образование сгустков (капель или «пробок») вблизи входной поверхности мембраны, препятствующих дальнейшей диффузии резонансных излучению молекул. Предположение об их образовании впервые было высказано Ю.Н.Петровым еще при проведении первых экспериментов в данном направлении как механизма задержки при включении поляризационного взаимодействия. С тех пор более 20 лет данное предположение не имело математического подтверждения, а существовало только в виде гипотезы.

Отметим, что первый сгусток на кривой оказывается меньше второго. Это связано, по-видимому, с характером наложенного граничного условия в рамках принятой модели. В действительности поляризационное взаимодействие должно привести и к нарушению баланса падающих на поверхность мембраны молекул и десорбирующихся в обратном направлении, что приведет к изменению граничного условия и значительному относительному увеличению также и первого сгустка. В рамках настоящей работы мы не считали необходимым изменять граничное условие на входе мембраны, поскольку поляризационное взаимодействие имеет дальнедействующий характер и общая задержка молекулярного потока определяется распределением концентрации по всему каналу, т.е. принципиального изменения потока учет

данного граничного условия не вызовет. Возникающие же при этом сложности математического характера несравнимы с ожидаемым результатом.

На рисунке 4 показана роль начальной концентрации молекул при одинаковой интенсивности излучения.

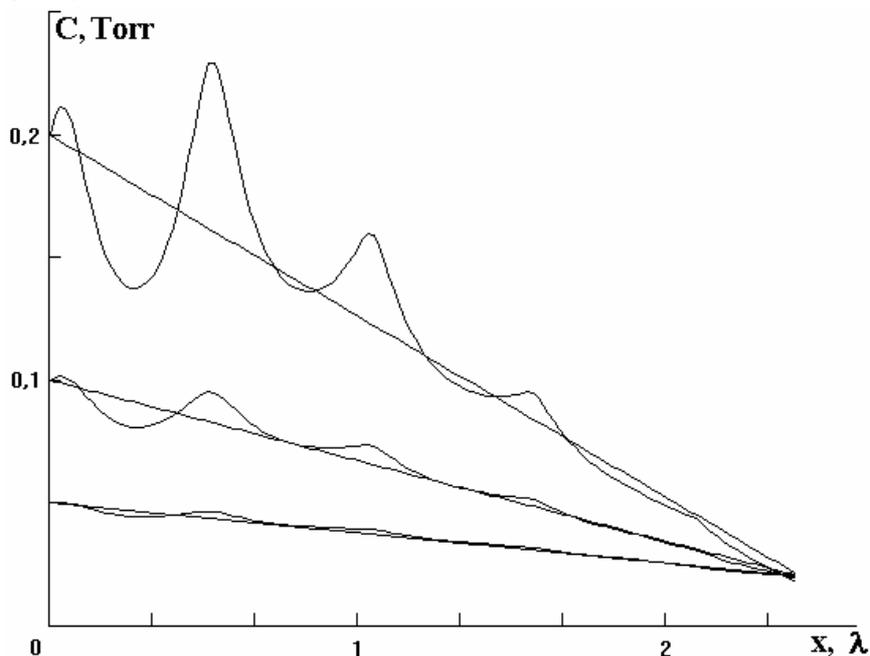


Рис. 4. Модельный расчет распределения концентрации молекул вдоль поры при трех разных давлениях на входной стороне мембраны. Интенсивность излучения $1,2 \text{ Вт/см}^2$, прямая линия – излучение отсутствует.

Особенностью поляризационного взаимодействия является увеличение относительной задержки потока с ростом концентрации молекул. В то же время увеличение концентрации приводит к выходу за пределы используемого приближения и включению других, конкурирующих механизмов, которые могут приводить к обратному результату (например, нагрев мембраны излучением, что приведет к увеличению потока буферных молекул и снижению коэффициента разделения). Следовательно, оптимальные условия не могут быть сформулированы в рамках только одного из механизмов, а должны появиться в результате комплексного учета всех возможных факторов, влияющих на молекулярный поток через мембрану.

Результаты и обсуждение

В эксперименте измеряется относительное изменение потока резонансного газа через мембрану под действием излучения. Поток через мембрану пропорционален концентрации молекул на выходном отверстии поры $c(d)$. Поэтому в нашем случае относительное изменение потока q/q_0 это отношение значения $c(d)$ решения системы (9 – 12) к аналогичному решению уравнения (1).

Численный расчет произведен для мембраны толщиной 40 мкм, с порами размером 40 нм и средним расстоянием между порами 40 нм, чрез которую пропускается толуол, давление на входной поверхности пор 0,2 Торр.

Зависимость относительного изменения потока при увеличении интенсивности лазерного излучения приведена на рис. 5. Чем больше будет отличаться значение q/q_0 от единицы, тем большим будет коэффициент разделения веществ или их изотопов с помощью данного механизма. Увеличение толщины мембраны также ведет к увеличению коэффициента разделения веществ.

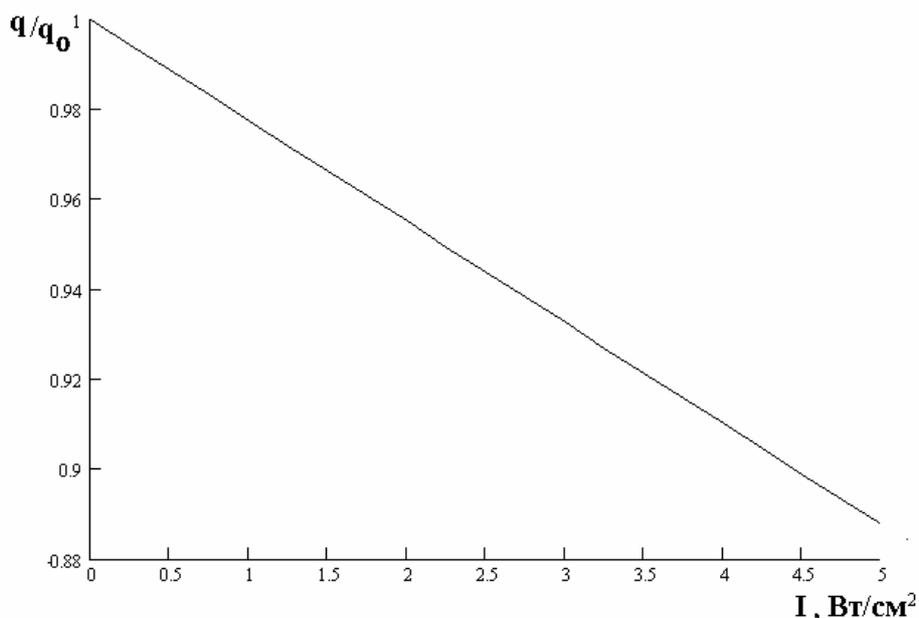


Рис. 5. Изменение относительного потока молекул через мембрану при увеличении интенсивности лазерного излучения.

Небольшое изменение относительного потока, – 0,9 (огромное с точки зрения нелазерных механизмов разделения), – выбрано сознательно, чтобы не создавать впечатления, что мы даем исчерпывающее объяснение мембранного процесса под действием лазерного излучения. Хотя увеличение таких параметров как толщина мембраны, интенсивность излучения и плотность газа на входе и приводят к расчетному увеличению коэффициента разделения веществ, в рамках только одного механизма невозможно получить оптимального значения данных параметров, что приводит к риску выйти за рамки используемого приближения в стремлении к «красивому» результату. Нашей задачей не являлось полное описание всех механизмов лазерного управления потоком молекул через мелкопористую мембрану ввиду их сложности и многообразия. Мы детально показали влияние лишь одного из этих механизмов. По сути – это первое детальное описание происходящего физического процесса в мелкопористых мембранах при дефиците молекул на входном отверстии поры.

Данный механизм – еще один из предложенных нами резонансных лазерных механизмов процесса, происходящего в мембранах под действием лазерного излучения, результатом которого является существенное увеличение коэффициента разделения веществ. В экспериментах [4] для данных условий наблюдения достигались значения изменения относительного потока до 0,4.

Ранее [12] нами был предложен резонансный лазерный механизм мембранного процесса, происходящего в условиях избытка молекул на входном отверстии поры. Дополнительно резонансный излучению газ, – бром при облучении аргоновым лазером, – находился в состоянии, близком к точке конденсации. Указанные условия приводили к образованию квантовой жидкости и созданию условий сверхтекучести под действием резонансного лазерного излучения. При этом наблюдается обратный эффект – существенное увеличение потока резонансного излучению газа. В экспериментах [4] для данных условий наблюдения достигалось увеличение относительного потока в 5 раз!

Литература

1. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986. 288с.
2. Бродский А.И. Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 595 с.
3. Стефенсон Р. Введение в ядерную технику. М.: Гостехиздат, 1956. 536 с.
4. Кравченко В.А., Орлов А.Н., Петров Ю.Н., Прохоров А.М. Резонансные гетерогенные процессы в лазерном поле.- М.: Наука, 1988.- (Тр. ИОФ АН; Т. 11).- 160 с.
5. Бразовский В.Е., Орлов А.Н. Аномальный светоиндуцированный дрейф // Известия АН (Россия). Серия Физическая.- 1992. Т. 56, в. 8.- С. 47-57.
6. Гочелашвили К.С., Карлов Н.В., Карпов Н.А. и др. Лазерное разделение изотопов при фильтрационной диффузии // Письма в ЖТФ 1976. Т. 2, вып. 16. С. 721-726.
7. Карлов Н.В., Мешковский И.К., Петров Р.П. и др. Лазерное управление проницаемостью молекулярного сита // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 30, вып. 1. С. 48-52.
8. Кравченко В.А., Лоткова Э.Н., Мешковский И.К., Петров Ю.М. Управление прохождением молекул через пористый кристалл ИК-излучением // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7, вып. 19. С. 1197-1119.
9. Кравченко В.А., Петров Ю.Н. Обнаружение резонансной но интенсивности ИК-облучения диффузии молекул через мелкопористый фильтр // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8, вып. 21.С. 1330-1332.
10. Карлов Н.В., Лукьянчук Б.С. Лазерное управление диффузией газа через пористые мембраны // Квантовая электрон. 1981. Т. 8, вып. 7. С. 1509-1514.
11. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е. Гамильтониан двухуровневой молекулы в поле лазерного излучения. // Вестник АлтГТУ.- 1999. №. 2. С. 119-129.
http://aomai.ab.ru/Books/Files/Vestn_2_1999/48/pap_48.html
12. Бразовский В.Е., Бразовская Н.В. Квантовая теория движения адсорбата в резонансном поле // Известия АН СССР. Серия Физическая. 1987. Т. 51, в. 2. С. 383-388.