

О.О. Жох, П.Є. Стрижак

## Виявлення аномальної дифузії метанолу у мезопористому силікагелі

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, пр-т. Науки, 31, м. Київ, 03028, Україна,  
e-mail: al.zhokh@gmail.com*

Вивчено транспорт метанолу у порах мезопористого зерна силікагелю. Показано, що другий закон дифузії Фіка не описує кінетику транспорту метанолу. Встановлено, що рівняння дифузії із похідною нецілого порядку по часу кількісно описує експериментальні дані зі значенням дробової розмірності, що відповідає супер-дифузійному режиму транспорту.

Ключові слова: дифузія, аномальна дифузія, дробова дифузія, силікагель, метанол.

*Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Рівняння дифузії з дробовою похідною по часу описує процеси транспорту, для яких характерні часові не локальності [1]. Такі не локальності пов'язані з ефектами пам'яті, які можуть бути визначені як різниця тривалості стрибків молекули [2]. Зокрема, ефекти пам'яті характерні для Броунівського руху, який не описується Вінерівським процесом. У такому випадку розподіл імовірності не є нормальним, відтак середньоквадратичний зсув частинки є нелінійним в часі, а рівняння дифузії Фіка не описує такий транспорт, який може бути швидшим або повільнішим порівняно зі звичайною дифузією [1, 3].

Кінетика аномального транспорту описується рівнянням дифузії з похідною по часу нецілого порядку. Залежно від значення порядку може мати місце швидка супер-дифузія або повільна суб-дифузія [4]. Такі типи масопереносу характерні для транспорту речовин у фрактальних структурах [5]. Аномальний транспорт найчастіше розглядають в рамках моделі тривалих випадкових блукань та процесу Леві, які враховують те, що середньоквадратичний зсув частинки пропорційний значенню часу в деякому нецілому степені [3].

Наявність аномального транспорту експериментально показано в ряді біологічних та фізичних систем. Зокрема, встановлено, що транспорт органел та молекул у клітинах живих організмів [6], а також іонів у плазмі [7] мають аномальну природу. Водночас експериментальне

виявлення наявності аномальної дифузії в різноманітних пористих системах є недостатнім та потребує подальшого дослідження.

Метою даної роботи є встановлення наявності аномальної дифузії метанолу в мезопористому силікагелі.

### I. Теорія

Традиційно кінетику дифузії описують рівнянням другого закону Фіка:

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

де  $c$  – лінійна концентрація газу, моль/см;  $t$  – час, с;  $D$  – коефіцієнт дифузії, см<sup>2</sup>/с;  $x$  – координата, см.

Аномальна дифузія описується рівнянням, аналогічним другому закону Фіка, у якого похідна по часу має нецілий порядок:

$$\frac{\partial^\alpha c}{\partial t^\alpha} = K \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (2)$$

де  $K$  – дробовий коефіцієнт дифузії, см<sup>2</sup>/с <sup>$\alpha$</sup> ;  $\alpha$  – дробова розмірність, а неціла похідна по часу задана оператором Капуто [8]:

$$\frac{\partial^\alpha c}{\partial t^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \cdot \int_0^t (t-\tau)^{m-\alpha-1} \cdot \frac{\partial^m c}{\partial \tau^m} d\tau, \quad (3)$$

де  $\Gamma(\ast)$  – гамма-функція Ейлера,  $m = 1$ , якщо  $0 < \alpha < 1$ , та  $m = 2$ , якщо  $1 < \alpha < 2$ .

Шляхом просторових Фур'є-перетворень та часових прямих і зворотних перетворень Лапласа рівняння (2) одержано наступне рівняння [8]:

$$C(k, t) = E_\alpha(-K \cdot k^2 \cdot t^\alpha), \quad (4)$$

де  $E_\alpha$  – функція Міттаг-Леффлера [9]:

$$E_{\alpha}(\ast) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\ast)^n}{\Gamma(\alpha \cdot n + 1)}, \quad (5)$$

Оскільки ряд функції Мітгаг-Леффлера співпадає із рядом Тейлора експоненціальної функції, то рівняння (5) можна апроксимувати експоненціальною функцією [9]:

$$C(k, t) = \exp\left[-\frac{K \cdot k^2 \cdot t^{\alpha}}{\Gamma(m + \alpha)}\right], \quad (6)$$

Початкові та граничні умови задані наступним чином:

$$C(x, 0) = C_0(x) = \text{const}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad (8)$$

За заданих початкових і граничних умов, застосувавши зворотне перетворення Фур'є до рівняння (6) та про інтегрувавши одержаний вираз, отримано рішення рівняння (2) аналогічно до рішення рівняння (1), наведеного Кранком [10]:

$$C(x, t) = C_0 \cdot \operatorname{erf}\left[\frac{x}{2 \cdot \sqrt{\frac{K \cdot t^{\alpha}}{\Gamma(m + \alpha)}}}\right], \quad (9)$$

У випадку, якщо  $\alpha = 1$ , рішення (9) співпадає із розв'язком, одержаним Кранком для звичайної дифузії [10].

## II. Експериментальна частина

Дослідження було проведено на зерні силікагелю, отриманого відповідно до відомої методики [11]. Зразок силікагелю охарактеризовано за допомогою ізотерми адсорбції-десорбції азоту за температури 77К на приладі Sorptomatic 1990. Ізотерма адсорбції силікагелю належить до IV типу, який характерний для мезопористих тіл із розміром пор в межах 2 – 50 нм. Встановлено, що об'єм пор зерна силікагелю становить 0,64 см<sup>3</sup>/г, площа поверхні БЕТ – 116 м<sup>2</sup>/г, ентальпія адсорбції – 1,16 кДж/моль, середній діаметр пор – 23,2 нм, максимальний діаметр пор – 23,3 нм, питома поверхня мезопор – 72 м<sup>2</sup>/г.

Дослідження дифузії проведено на пристрої для досліджень процесів масопереносу у твердих

пористих тілах у проточному режимі [12], який було встановлено до газового хроматографа ЛХМ-72 замість хроматографічної колонки. Транспорт метанолу було вивчено за температури 393 К, швидкості потоку газу-носія (аргон) 0,5 см<sup>3</sup>/сек. Кількості метанолу, які вносили до пристрою становили 0,3 та 0,5 мкл.

### 2.1. Дифузійна модель

Концентрація газу на верхній межі зерна  $C_b$  (в точці  $L$ , см, яка відповідає товщині зерна) визначається різницею концентрацій газу у газовій фазі пристрою  $C_g$ , моль/см<sup>3</sup>, та у порах пористого тіла. Таким чином гранична умова на верхній межі зерна визначається рівнянням:

$$D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=L} = \gamma \cdot (C_g(t) \cdot S - C(L, t)), \quad (10)$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт проникності, см/с;  $S$  – площа поперечного перерізу зерна силікагелю, см<sup>2</sup>.

Матеріальний баланс газу у вільному об'ємі газової фази пристрою визначається різницею кількості газу, що потрапила до пристрою та залишила пристрій:

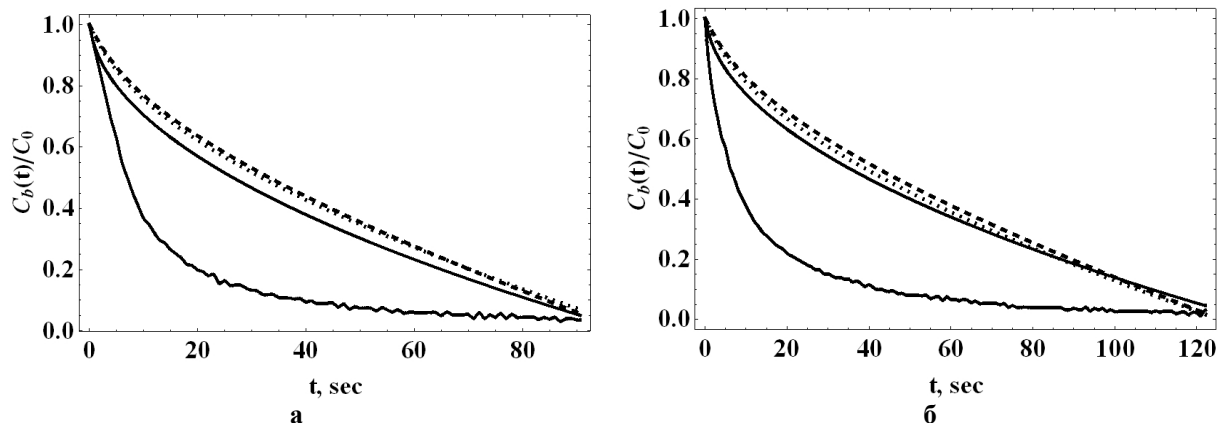
$$\frac{dc_g}{dt} = \frac{\gamma \cdot (C_g(t) \cdot S - C(L, t)) - v \cdot c_g(t)}{V}, \quad (11)$$

де  $V$  – вільний об'єм газової фази пристрою, см<sup>3</sup>;  $v$  – швидкість потоку газу-носія, см<sup>3</sup>/с.

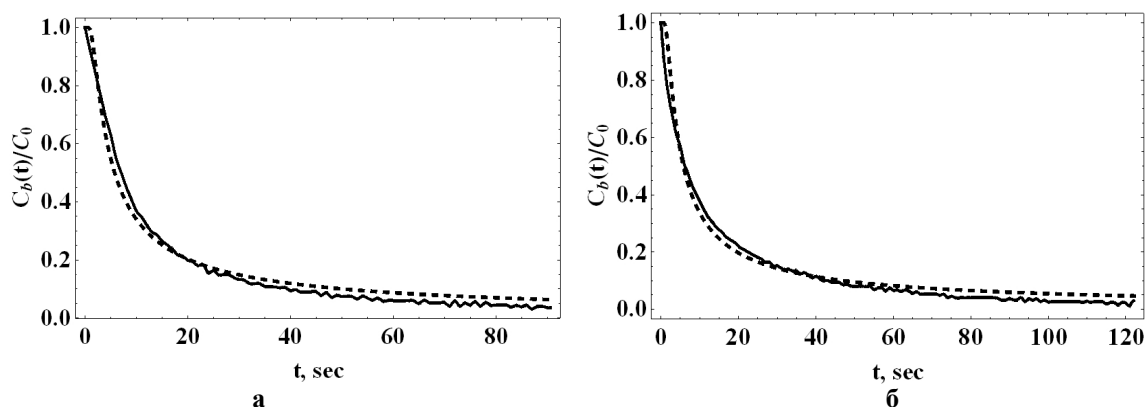
Таким чином на підставі рівняння (11) розраховано значення лінійної концентрації газу в пористому тілі в точці  $L$   $C_b(t)$ .

## III. Експериментальні результати та їх аналіз

Чисельне рішення рівняння (1) із початковими (7) та граничними умовами (8) - (10), яке має найвищий коефіцієнт кореляції із експериментальними даними, наведено на рис. 1, а та 1, б. З наведених даних можна зробити висновок, що рівняння (1) не описує одержані експериментальні дані. Врахування геометрії пор також не призводить до якісного та кількісного опису експериментальних даних,



**Fig. 1.** Experimental data (noisy line) and the solutions of the diffusion equation in Cartesian (solid line), spherical (dashed line), and cylindrical (dotted line) coordinates for methanol concentrations 0,3μl (a) and 0,5μl (b). The values of  $D$  for (a) are  $3,2 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/sec,  $1,4 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec,  $1,6 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec; for (b) are  $2,5 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/sec,  $1,1 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec,  $1,2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec in Cartesian, spherical, and cylindrical coordinates respectively.



**Fig. 2.** Experimental data (noisy line) and the solution of the time-fractional diffusion equation (dashed line) for methanol concentrations 0,3μl (a) and 0,5μl (b). The values of  $K$  and  $a$  for (a) are  $0,052\text{cm}^2/\text{sec}^a$  and 1,55; for (b)  $0,055\text{cm}^2/\text{sec}^a$  and 1,60 respectively.

оскільки експериментальна кінетична крива масопереносу спадає набагато швидше, ніж теоретичні рішення. Також зазначимо що, розраховані значення коефіцієнтів дифузії відрізняються на порядок залежно від методу розрахунку.

Аналіз експериментальних даних на підставі рівняння (9) наведено на рис. 2,а та 2,б, звідки можна зробити висновок, що експериментальні дані кількісно описуються рівнянням дифузії з похідною по часу нецілого порядку (2). Розраховані значення дробової розмірності та коефіцієнта дробової дифузії знаходяться в межах одного порядку.

Таким чином результати, які наведено на рис. 1 і 2 свідчать про те, що традиційний підхід до опису процесів масопереносу на підставі другого закону Фіка не дозволяє описати одержані експериментальні дані. Одержані значення дробової розмірності дозволяють віднести транспорт метанолу в порах силікагелю до аномально швидкого супердифузійного режиму транспорту [1]. Аномальний транспорт може бути описаний в рамках моделі тривалих випадкових блукань, яка описує випадковий зсув частинок з урахуванням тривалості їх стрибків та періоду спокою перед здійсненням наступного стрибка [13]. Такий випадковий процес не є Вінерівським на відміну від звичайної дифузії і відповідно густина розподілу імовірності не є Гаусівською, а кожна тривалість стрибка є незалежною від попередніх стрибків [14]. Відтак середньоквадратичний зсув частинки є функцією часу нецілого степеня, що призводить до опису кінетики процесу рівнянням із дробовою похідною по часу [1].

Значення дробової розмірності, одержані для дробової похідної по часу в означенні Капуто, є

показником степеня розподілу випадкових проміжків часу, на які молекули дифузату затримуються на одному місці на поверхні пористого тіла. Для рівняння дифузії з похідною по часу нецілого порядку закон збереження маси виконується лише у тому випадку, коли дробова похідна по часу використана в означенні Капуто, оскільки не будь-які тривалі випадкові блукання молекул з нелінійною часовою залежністю описуються рівнянням дифузії з дробовою похідною по часу [15]. Степеневий розподіл випадкових проміжків часу, протягом яких молекули метанолу затримуються на певному місці на поверхні пористого тіла, можуть бути викликані адсорбцією метанолу на поверхні силікагелю та енергетичним не насиченням відповідних центрів адсорбції [16].

## Висновки

Показано, що за допомогою традиційного підходу, який базується на другому законі Фіка, не вдається описати одержані експериментальні дані кінетики масопереносу метанолу в силікагелі, в той час як розв'язки рівняння дифузії із похідною по часу нецілого порядку якісно та кількісно описують одержані експериментальні дані. Показано, що аномальний транспорт метанолу в силікагелі є супердифузійним, тобто швидшим порівняно з фіківською дифузиею.

**Жох О.О.** – аспірант;  
**Стрижак П.Є.** – член-кореспондент НАН України, професор, завідувач відділу № 2.

- [1] R. Metzler, J. Klafter, Phys. Rep. 339, 1 (2000).
- [2] I. Podlubny, Fract. Calc. Appl. Anal. 5, 367 (2002).
- [3] P. Paradisi, R. Cesari, F. Mainardi, F. Tampieri, Physica A 293, 130 (2001).
- [4] M. Ciesielski, J. Leszczynski, Comput. Methods Mech. June (3-6), 1 (2003).
- [5] B. O'Shaughnessy, I. Procaccia, Phys. Rev. A 32, 3073 (1985).
- [6] F. Höfling, T. Franosch, Reports Prog. Phys. 76, 046602 (2013).
- [7] A. Bovet, M. Gamarino, I. Furno, P. Ricci, A. Fasoli, K. Gustafson, D.E. Newman, R. Sanchez, Nucl. Fusion 54, 104009 (2014).

- [8] F. Mainardi, Y. Luchko, G. Pagnini, *Fract. Calc. Appl. Anal.* 4, 153 (2001).
- [9] C. Atkinson, A. Osseiran, *SIAM J. Appl. Math.* 71, 92 (2011).
- [10] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- [11] B.G. Trewyn, I.I. Slowing, S. Giri, H. Chen, V.S. Lin, *Acc. Chem. Res.* 40, 846 (2007).
- [12] P.Ye. Stryzhak, A.I. Trypol's'kyi, O.O. Zhokh, patent UA 103312, opublikovano 10.12.2015, byul. # 23/2015.
- [13] N. Su, *J. Hydrol.* 519, 1792 (2014).
- [14] S. Hapca, J.W. Crawford, K. Macmillan, M.J. Wilson, I.M. Young, *J. Theor. Biol.* 248, 212 (2007).
- [15] R. Hilfer, *J. Phys. Chem. B.* 104, 3914 (2000).
- [16] M.I. Cruz, W.E.E. Stone, J.J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* 76, 3078 (1972).

A.A. Zhokh, P.E. Strizhak

## **An Investigation of Methanol Anomalous Diffusion in Mesoporous Silica**

*L.V. Pisarzhevskii Institute of the Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Nauky prospect, 31, Kiev, 03028, Ukraine, e-mail: [al.zhokh@gmail.com](mailto:al.zhokh@gmail.com)*

Methanol transport in mesoporous silica is investigated. It is demonstrated that usual approach based on the second Fick's law fails describing the experimental kinetic data. Contrary, the solution of the time-fractional diffusion equation fits the experimental data in a fairly good manner. Obtained value of the fractional order reveals the presence of fast super-diffusive regime of transport.

**Keywords:** diffusion, anomalous diffusion, fractional diffusion, super-diffusion, silica, methanol.