

K11**Lucyna FIRLEJ^a i Bogdan KUCHTA^{b, c}**^a *Groupe de Dynamique des Phases Condensées, Université Montpellier II, France*^b *Instytut Chemii Teoretycznej i Fizycznej, Politechnika Wrocławska, Wrocław*^c *Laboratoire Madirel, Université de Provence, Marseille, France*

Przejścia fazowe w warstwach zaadsorbowanych na powierzchniach cylindrycznych nanoporów – korelacja z mechanizmem

Mechanizm adsorpcji i przejść fazowych w geometrii ograniczonej zależy od dwóch czynników energetycznych: sił oddziaływania między cząsteczkami adsorbatu oraz sił oddziaływania zaadsorbowanych cząsteczek z powierzchnią adsorbentu. Współzawodnictwo między nimi decyduje o własnościach termodynamicznych układu. W niniejszej pracy omawiamy niektóre tego konsekwencje na bazie wyników symulacji komputerowych adsorpcji w cylindrycznych porach o amorficznej (krzemionka MCM-41) lub regularnej (nanorurki węglowe) strukturze ścian.

Wstęp

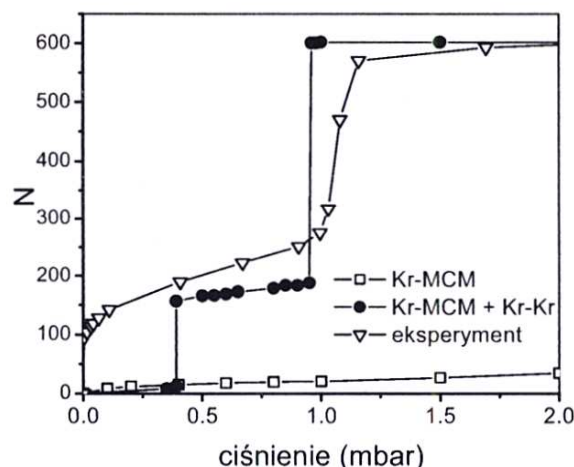
Adsorpcja jest zjawiskiem szeroko wykorzystywanym w badaniach podstawowych do charakteryzacji materiałów porowatych. Fenomenologiczny opis zjawiska jest obecnie dobrze znany i udokumentowany eksperymentalnie. Niewiele jest wciąż prac analizujących mechanizm adsorpcji na poziomie mikroskopowym, zazwyczaj niewidocznym w pomiarach makroskopowych (stochastycznych). Wiadomo, iż przebieg adsorpcji w porach jest funkcją wielu parametrów. Oprócz warunków termodynamicznych (ciśnienie gazu adsorbowanego, temperatura) zasadniczą rolę odgrywają: struktura powierzchni porów, siła oddziaływania między atomami (molekułami) adsorbatu i siła oddziaływania adatom-podłoże. Większość uznanych modeli adsorpcji drastycznie upraszcza (lub selektywnie pomija) w opisie mechanizmu zjawiska niektóre z jego aspektów. Powszechnie używane do interpretacji izoterm eksperymentalnych proste opisy fenomenologiczne (teoria Langmuira [1], model BET [2]) całkowicie pomijają oddziaływania pomiędzy atomami (molekułami) adsorbatu, uwzględniając jedynie składową oddziaływania podłoże-adsorbat. Większość

modeli mikroskopowych stosowanych w badaniach numerycznych z kolei używa prostych modeli porów, o regularnych kształtach (szczeliny lub cylindry) i gładkich ścianach. Tymczasem niewiele rzeczywistych adsorbentów można przybliżyć takimi modelami. Wpływ geometrii poru i jego atomowej struktury na termodynamiczne własności ograniczonego nim adsorbentu jest bezsprzeczny, szczególnie w przypadku ultramikroporów, których średnica (~kilka nanometrów) jest zaledwie kilkakrotnie większa od rozmiarów adsorbentu.

Skuteczność metod modelowania numerycznego w badaniu adsorpcji w materiałach porowatych jest ściśle zależna od zaimplementowanego modelu oddziaływań międzyatomowych, w szczególności dwóch jego aspektów: natury i rozkładu centrów adsorpcji, wpływających na kinetykę zjawiska oraz wzajemnego stosunku siły oddziaływań między atomami (molekułami) adsorbentu i między adsorbentem a podłożem, determinującego stabilność i strukturę układu. Niniejsza praca jest częścią szerszych rozważań tego problemu.

Wpływ oddziaływań międzyatomowych – przejście fazowe typu ‘layering’

Znaczenie oddziaływań międzyatomowych jest widoczne przy próbie odtworzenia mechanizmu powstawania adsorbowanych warstw w przypadku gładkich powierzchni i niskich temperatur. Eksperymentalnie obserwowane jest wówczas przejście fazowe od dwuwymiarowego gazu do zaadsorbowanej stałej warstwy (ang. ‘layering transition’). W przypadku symulacji komputerowych zjawisko to pojawia się tylko wówczas, gdy oddziaływania międzycząsteczkowe są częścią stosowanego modelu oddziaływań. Jeżeli wyobrazić sobie hipotetyczną sytuację układu adsorbowanego, gdzie nie ma oddziaływań międzyatomowych (analogicznie jak w modelu adsorpcji Langmuira), to adsorpcja ma

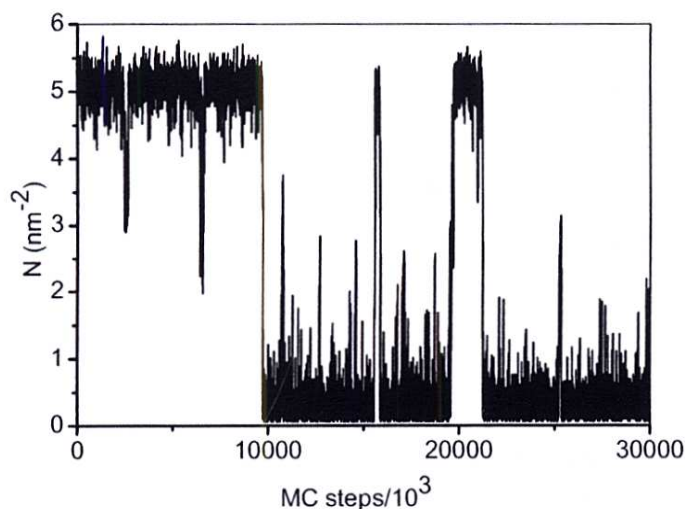


Rys. 1. Symulacje MC izotermy adsorpcji Kr w nanoporach typu MCM-41. Modele nie uwzględniają struktury ścian, a jedynie siłę oddziaływania z podłożem (Kr-MCM) i oddziaływania międzyatomowe (Kr-Kr)

charakter statystyczny. Sytuacja taka jest przedstawiona na rysunku 1. W rzeczywistości, przebieg adsorpcji jest wynikiem konkurencji między oddziaływaniami międzycząsteczkowymi i ze ścianą poru. Gdy oddziaływanie z podłożem jest silniejsze lub porównywalne z międzycząsteczkowym, prowadzi to do izotermy ‘schodkowej’ (rys. 1), charakteryzującej przejście fazowe typu ‘layering’. Jeżeli jest to warstwa stała, to jej tworzenie się ma charakter

nieciągły, a fluktuacje ilości adsorbowanych atomów i ich energii wykazują charakter dwumodowy (rys. 2). W wąskim zakresie ciśnień układ przeskakuje pomiędzy stanem gazowym (dwuwymiarowy gaz zaadsorbowany na powierzchni poru) a stałym (warstwa zaadsorbowana na powierzchni poru).

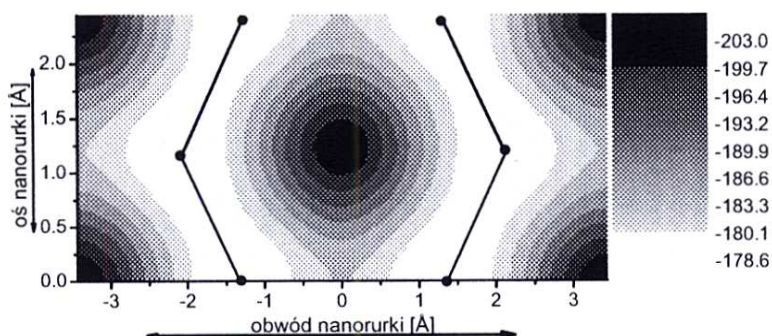
W przypadku warstw ciekłych izoterma adsorpcji jest znacznie bardziej ciągła, jednak jej schodkowy charakter nie zanika całkowicie. Ciśnienie i gwałtowność przejścia obserwowane eksperymentalnie wynikają z rzeczywistej struktury ścian. W przypadku sytuacji ilustrowanej na rys. 1, jest to wynikiem istnienia na powierzchni poru o amorficznej budowie ścian różnorodnych energetycznie centrów adsorpcji. Oprócz tej makroskopowej manifestacji efektu ich dystrybucji, sytuacja ta jest źródłem nowych efektów obserwowanych w mikroskopowym mechanizmie adsorpcji. Jednym z najbardziej interesujących jest pojawianie się krótko żyjących (w skali makro) stanów metastabilnych [3, 4].



Rys. 2. Adsorpcja Kr w MCM-41. Fluktuacje liczby zaadsorbowanych atomów w pobliżu przejścia typu 'layering'

Wpływ oddziaływania z podłożem – stany metastabilne

Amorficzny rozkład centrów adsorpcji modyfikuje mechanizm adsorpcji, ale jednocześnie nie ma istotnego wpływu na strukturę powstających warstw. Sytuacja ta zmienia się radykalnie, jeżeli struktura ścian poru jest regularna, tak jak w przypadku nanorurek węglowych. Minima energii są zawsze położone w centrach heksagonów utworzonych przez atomy węgla. Cylindryczna forma ścian wprowadza dodatkowo deformację idealnej symetrii heksagonalnej, prowadzącą do zróżnicowania barier energetycznych pomiędzy minimami. Pojawiają się kierunki uprzywilejowane, z minimalnymi barierami. Ich orientacja zależy od typu (czyli struktury) nanorurki. W przypadku struktury typu 'armchair' jest to kierunek równoległy do osi nanorurki (rys. 3).



Rys. 3. Rozkład energii oddziaływania gazu (He) ze ścianą nanorurki węglowej (typu armchair, $R = 6.78 \text{ \AA}$)

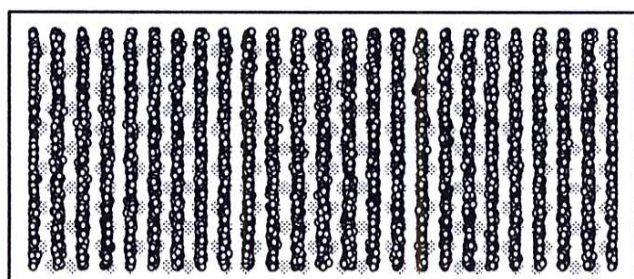
Rozkład centrów adsorpcji wpływa jednocześnie na struktury zaadsorbowanych warstw oraz ich własności termodynamiczne. Oczywiście jest, że w niskich temperaturach adsorbujące atomy próbują wpasować się w minima energetyczne. Jest to możliwe jedynie wówczas, gdy ilość zaadsorbowanych atomów jest znacznie mniejsza od ilości centrów o energii minimalnej. Gdy gęstość warstwy zwiększa się, drugim ważnym czynnikiem energetycznym staje się oddziaływanie między cząsteczkami zaadsorbowanymi. Efekt tego współzawodnictwa zależy od współmierności między strukturą podłoża a strukturą swobodnej (nieoddziaływującej z podłożem) dwuwymiarowej warstwy. W szczególnych przypadkach mogą powstać warstwy o strukturze współmiernej z podłożem. Najczęściej jednak odległość równowagowa między cząsteczkami zaadsorbowanymi jest niewspółmierna z odległościami pomiędzy minimami centrów adsorpcji. Powstają wówczas warstwy niejednorodne, o gęstościach zmodulowanych. Oznacza to, że lokalnie obserwuje się zarówno struktury dobrze dopasowane do korugacji podłoża, jak i miejsca gdzie obie struktury (warstwy i ściany) są niewspółmierne (rys. 4). Efekt ten jest tym silniejszy, im niższe są temperatury. Warunkiem koniecznym jest też, aby energie między-



Rys. 4. Chwilowe struktury warstwy He zaadsorbowanej na powierzchni nanorurki węglowej (warstwa stała)

cząsteczkowe nie były wielokrotnie większe od barier energetycznych pomiędzy centrami adsorpcji. Istnienie korugacji odpowiedzialne jest też za tworzenie się stanów metastabilnych, podobnie jak w przypadku ścian amorficznych. Efekt ten jest makroskopowo obserwowany poprzez histerezę adsorpcji, która w funkcji ciśnienia gazu adsorbowanego

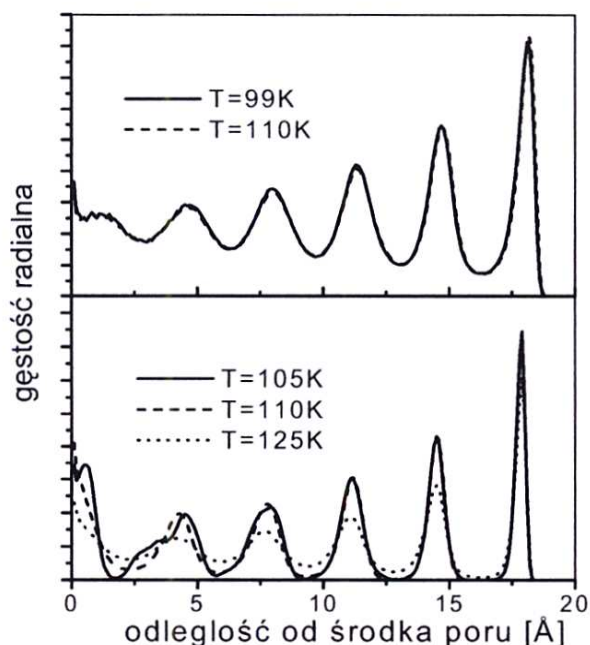
przechodzi przez inne stany w czasie desorpcji niż w czasie adsorpcji. Mikroskopowo, obserwuje się również różnice w chwilowych konfiguracjach struktur warstw [5, 6].



Rys. 5. Chwilowe struktury warstwy He zaadsorbowanej na powierzchni nanorurki węglowej (warstwa ciekła)

Oddziaływanie z podłożem modyfikuje wykres fazowy i mechanizm przemian fazowych. W przypadku topnienia (i zamarzania) temperatura przejścia w porach jest zazwyczaj niższa niż temperatura punktu potrójnego w fazie 3D. Jednocześnie mechanizm topnienia staje się funkcją nie tylko siły oddziaływania z podłożem, lecz również stopnia wypełnienia poru. W przypadku pojedyn-

czej warstwy silnie oddziałującej ze skorugowanym podłożem (adsorpcja wewnątrz i na powierzchni nanorurek) proces topnienia zachodzi dwuetapowo. Wzrost fluktuacji atomów prowadzi początkowo do ich migracji pomiędzy centrami adsorpcji, wzdłuż kierunków minimalnych barier energetycznych. Dla warstw zaadsorbowanych w nanorurkach typu 'armchair' oznacza to uruchomienie jednokierunkowego ruchu atomów, wzdłuż osi nanorurki (rys. 5). Ciekła dwuwymiarowa warstwa powstaje dopiero wtedy, gdy fluktuacje termiczne przewyższają amplitudę korugacji podłoża. W porach wypełnionych kilkoma warstwami adsorbentu lub wypełnionych całkowicie topnienie jest procesem ciągłym, w którym temperatura topnienia kolejnych warstw zależy od odległości warstwy od ściany poru. Ponownie, porządek topnienia warstw jest wynikiem konkurencji między oddziaływaniami międzycząsteczkowymi i ze ścianą poru. Jeżeli oddziaływania międzycząsteczkowe są silniejsze od oddziaływania z podłożem, proces topnienia postępuje od ściany poru w temperaturach poniżej temperatury topnienia; wewnątrz poru pozostaje początkowo stale w wyższych temperaturach. Jednak gdy w temperaturze topnienia zaczyna się topić kolejna warstwa, topnienie następuje gwałtownie w całej objętości (rys. 6a). Inny mechanizm obserwuje się w przypadku silnego oddziaływania ze ścianą. Warstwa w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią poru pozostaje stałą w szerokim zakresie temperatur, podczas gdy proces topnienia postępuje w sposób ciągły, począwszy od środka poru. Sytuacja taka przedstawiona jest na rys. 6b, gdzie w temperaturach pomiędzy 105 K a 125 K pierwsze dwie warstwy pozostają stałe, podczas gdy warstwy centralne zaczynają się topić. W tym przypadku nie można zdefiniować charakterystycznej temperatury topnienia; można tylko mówić o zakresie temperatur, w którym zaadsorbowany układ zmienia progresywnie swój stan ze stałego na ciekły (lub odwrotnie).



Rys. 6. Topnienie w porze MCM-41 całkowicie wypełnionym: rozkład gęstości radialnej hipotetycznego adsorbentu w przypadkach a) słabego i b) silnego oddziaływania ze ścianą

Podsumowanie

Powyższe rozważania i przykłady traktują jedynie niektóre aspekty dotyczące mikroskopowych własności układów adsorbowanych w geometriach ograniczonych. Większość omawianych informacji jest obecnie dostępna tylko w sy-

mulacjach komputerowych. Wyłaniający się obraz mechanizmu adsorpcji jest wciąż niekompletny. Jednocześnie jednak pokazuje on, jak złożonym zjawiskiem jest adsorpcja, w której problemy stabilności i metastabilności są stale obecne tak na poziomie makroskopowym jak i mikroskopowym.

Literatura

1. Langmuir, I. *J.Am.Chem.Soc.* **40**, 1361 (1918).
2. Brunauer, S., Emmet, P.H. i Teller E., *J.Am.Chem.Soc.* **60**, 309 (1938).
3. Kuchta, B., Llewellyn, P., Denoyel, R. i Firlej, L., *Colloids and Surfaces A.* (w druku, 2004).
4. Kuchta, B., Denoyel, R., i Firlej, L., *Colloids and Surfaces A.* (w druku, 2004).
5. Firlej, L. i Kuchta, B., *Colloids and Surfaces A.* (w druku, 2004).
6. Firlej, L. i Kuchta, B., *Adsorption*, (przesłane do druku, 2004).