



Mezimolekulové interakce a nanomateriály

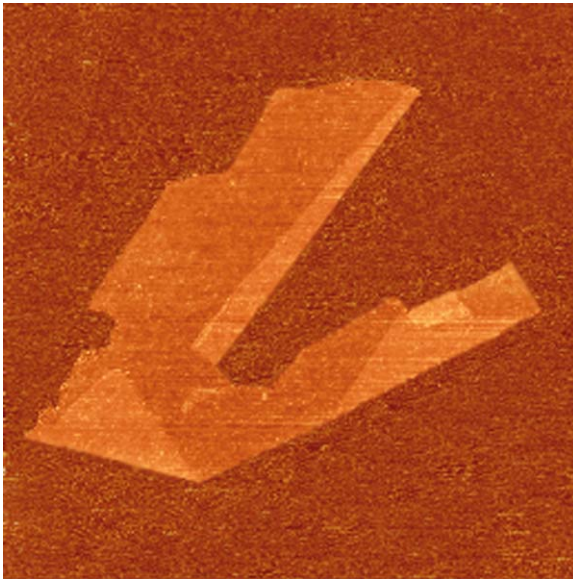
Petr Jurečka

Univerzita Palackého v Olomouci

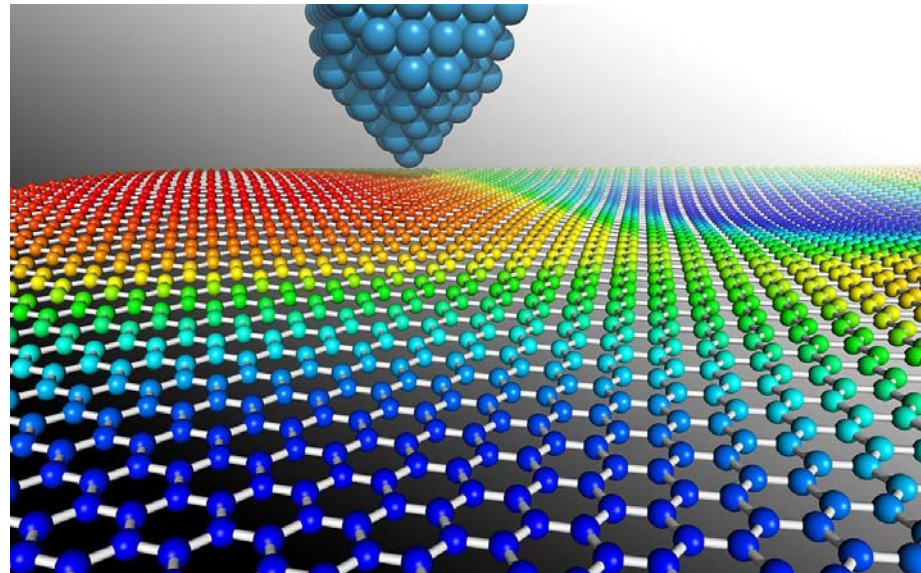
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Experiment vs. modelování



AFM obrázek grafenu



<http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk/pictures/>
Calvin Davidson, Sussex University

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Přehled

Modelování sorpce na grafenech a nanotrubičkách

Model

Které atomy vybereme a které zanedbáme

Výběr potenciálu, popis systému

QM metody, MP2, referenční metoda?

Semiepirické metody

Empirický potenciál

Kvantové efekty

Sorpce methanu

Sorpce vodíku

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Empirický potenciál

$$E_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad E_{vdw} = -2\epsilon_{ij} \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 + \epsilon_{ij} \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12}$$

Disperzní $E^{\text{disp}} = -C_6/r^6 + C_8/r^8 + C_{10}/r^{10} + \dots$

Repulzní $A/r^{12}, Ae^{-Br}$

Elektrostatická $E = \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$

Indukční ?

Jak dobře popisuje empirický potenciál interakce s grafenem?

Disperzní a repulzní příspěvky

$$E_{vdw} = -2\varepsilon_{ij} \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 + \varepsilon_{ij} \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12}$$

V empirickém poli popsány relativně dobře

Závislost na vzdálenosti od povrchu grafenu – $1/r$?

Graf ...

Indukční (polarizační) příspěvek

Empirické potenciály párově aditivní a polarizovatelné (neaditivní)

Důležitost? Graf ...

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Elektrostatická interakce

Závislost na vzdálenosti

V empirickém potenciálu
 $Q(C \text{ grafenu}) = 0$

Je to v pořádku?

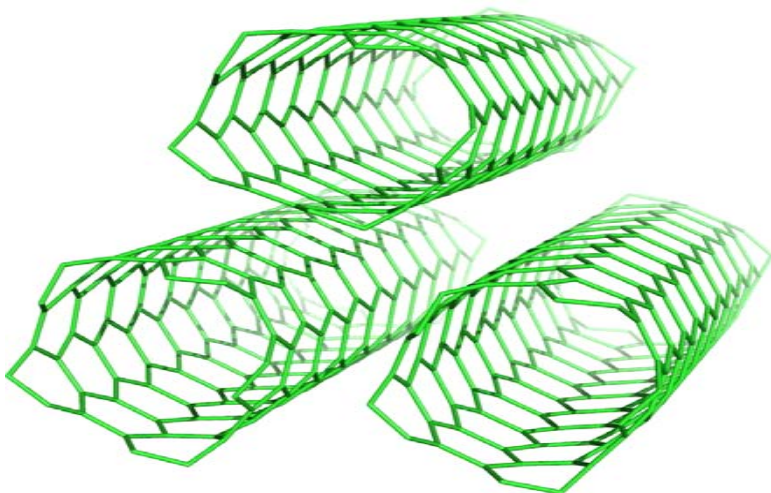
Graf ...

Síly a Energie elektrostatických interakcí			
	Iont	Dipól	Ind. dipól
Iont	$\approx 1/\epsilon r^2$ $\approx 1/\epsilon r$	$\approx 1/\epsilon r^3$ $\approx 1/\epsilon r^2$	$\approx 1/\epsilon r^4$ $\approx 1/\epsilon r^3$
Dipól	$\approx 1/\epsilon r^3$ $\approx 1/\epsilon r^2$	$\approx 1/\epsilon r^4$ $\approx 1/\epsilon r^3$	$\approx 1/\epsilon r^5$ $\approx 1/\epsilon r^4$
Ind. dipól	$\approx 1/\epsilon r^4$ $\approx 1/\epsilon r^3$	$\approx 1/\epsilon r^5$ $\approx 1/\epsilon r^4$	$\approx 1/\epsilon r^6$ $\approx 1/\epsilon r^5$

Neaditivita disperze

- Disperze není párově aditivní, vícečásticové členy
- Nejjednodušší aproximace: Axilrod-Teller-Muto

$$E^{(3)} = C_9 3 \frac{\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}{r_{12} r_{13} r_{23}}$$



QM: MP3 a výše; MM: není zahrnuta
uspořádání s nižší dimenzionalitou
sorpce na nanotrubičkách

Neaditivita interakce svazku
tří nanotrubiček ~15%
(Mikuláš Kocman)

Kostov *et al* *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 26, 2000

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Nanostruktury a kvantové prosévání (quantum sieving)

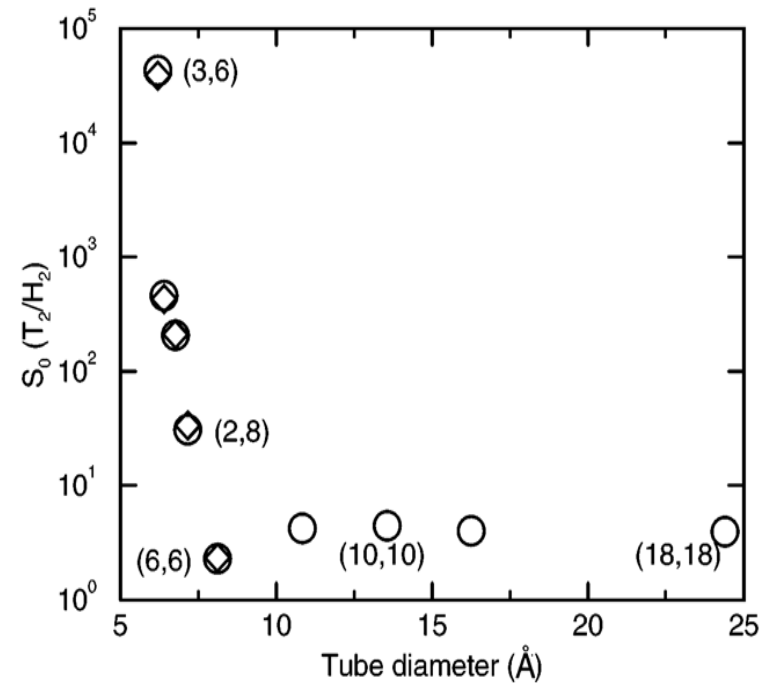
Nulové vibrace a kvantové uvěznění
(quantum confinement)

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = 1(H_2); 2(D_2); \omega = \sqrt{2}\sqrt{k}(H_2); \sqrt{k}(D_2)$$

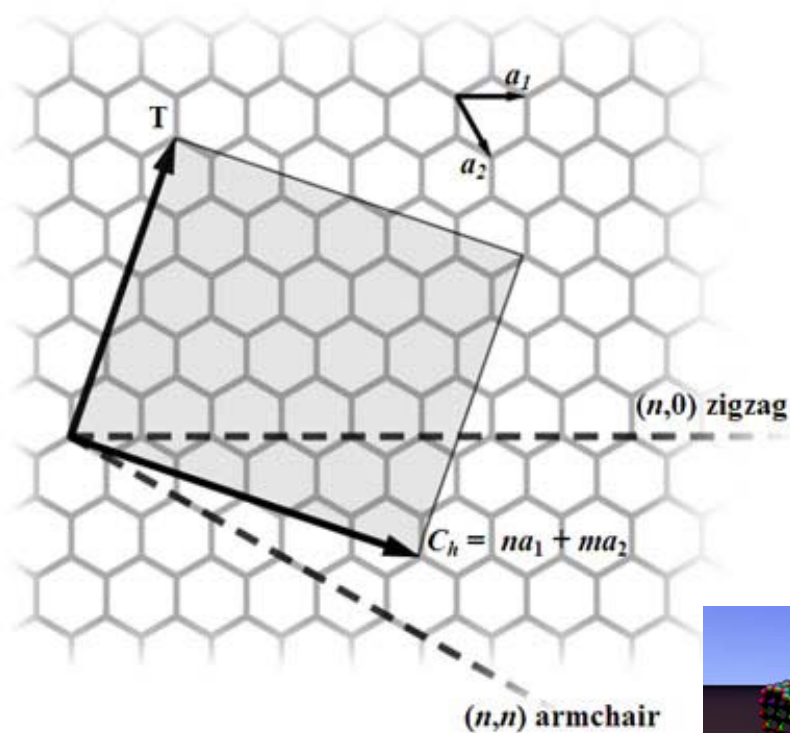
Izotopová selektivita adsorpce

$$S_0 = \frac{\rho_1/n_1}{\rho_2/n_2} = \frac{m_2}{m_1} \exp\left[-\frac{E_1 - E_2}{k_b T}\right]$$

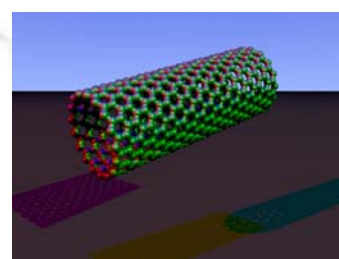
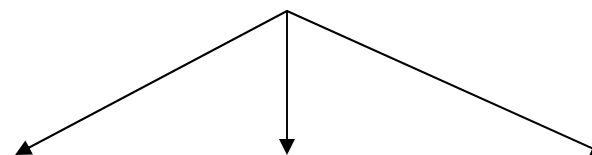
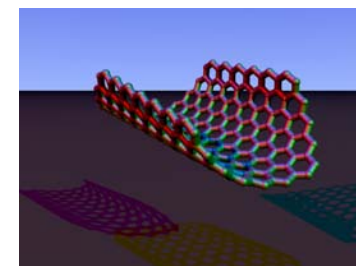
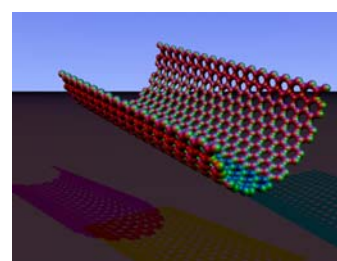


Wang *et al* *Phys. Rev. Lett.* 1999, **82**, 956

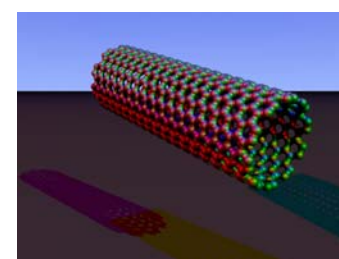
Single Wall carbon NanoTubes (SWNT)



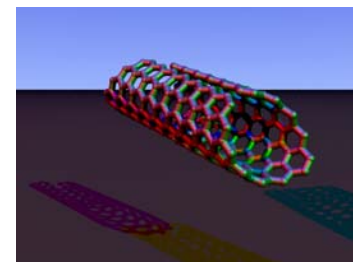
www.wikipedia.org



Zigzag (n,0)



Armchair (n,n)



Chiral (n,m)

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

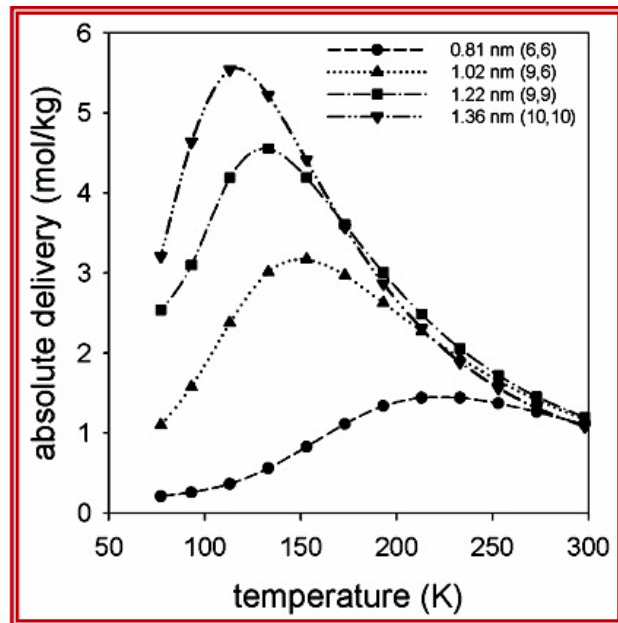
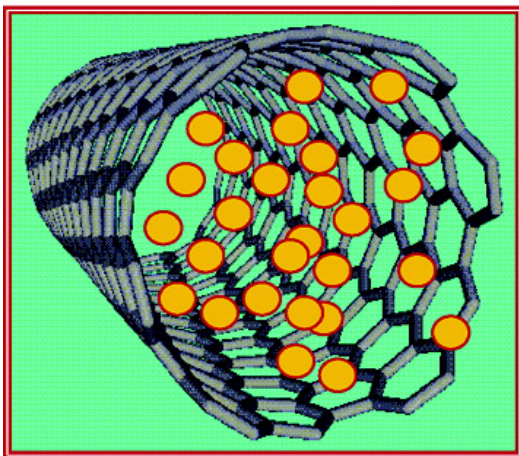
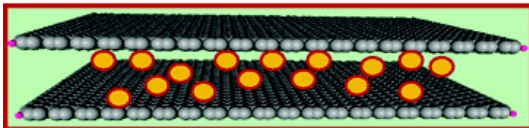
Shrnutí – použitelnost empirických potenciálů

Ve vakuu omezená na málo polární molekuly

U malých molekul kvantové efekty

V toztoku ??

Optimální podmínky pro adsorptivní ukládání plynů



Optimální dodávka plynu závisí na:

energie sorpce ($H_2 \sim 4-7$ kJ/mol)

tlakové poměry (typicky 1.5 a 30 atm)

teplota

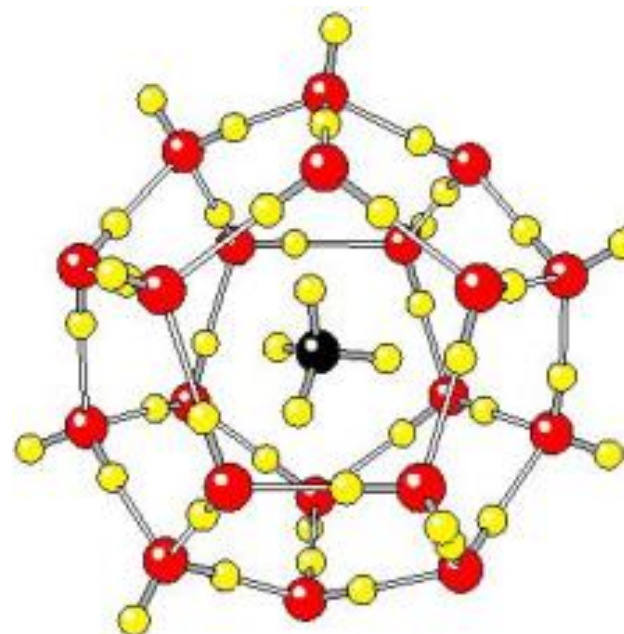
methane:

opt. ~ 18.8 kJ/mol, skut. ~ 5.8 kJ/mol

Bhatia *et al* *Langmuir* 2006, **22**, 1688

Těžba, transport a ukládání zemního plynu

Hydáty (klatráty) methanu

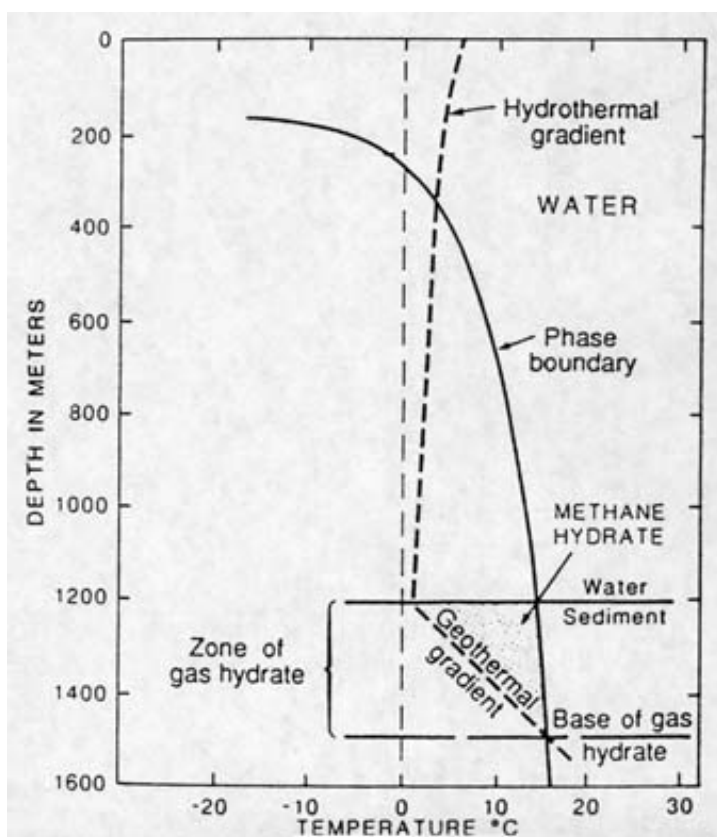


www.wikipedia.org

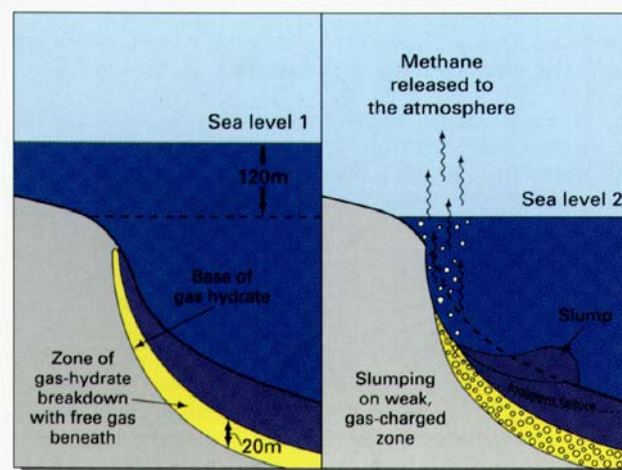
<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/methane/methaneh.htm>

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Naleziště klatrátů metanu v oceánech



Formování v závislosti na hloubce (tlaku) a teplotě

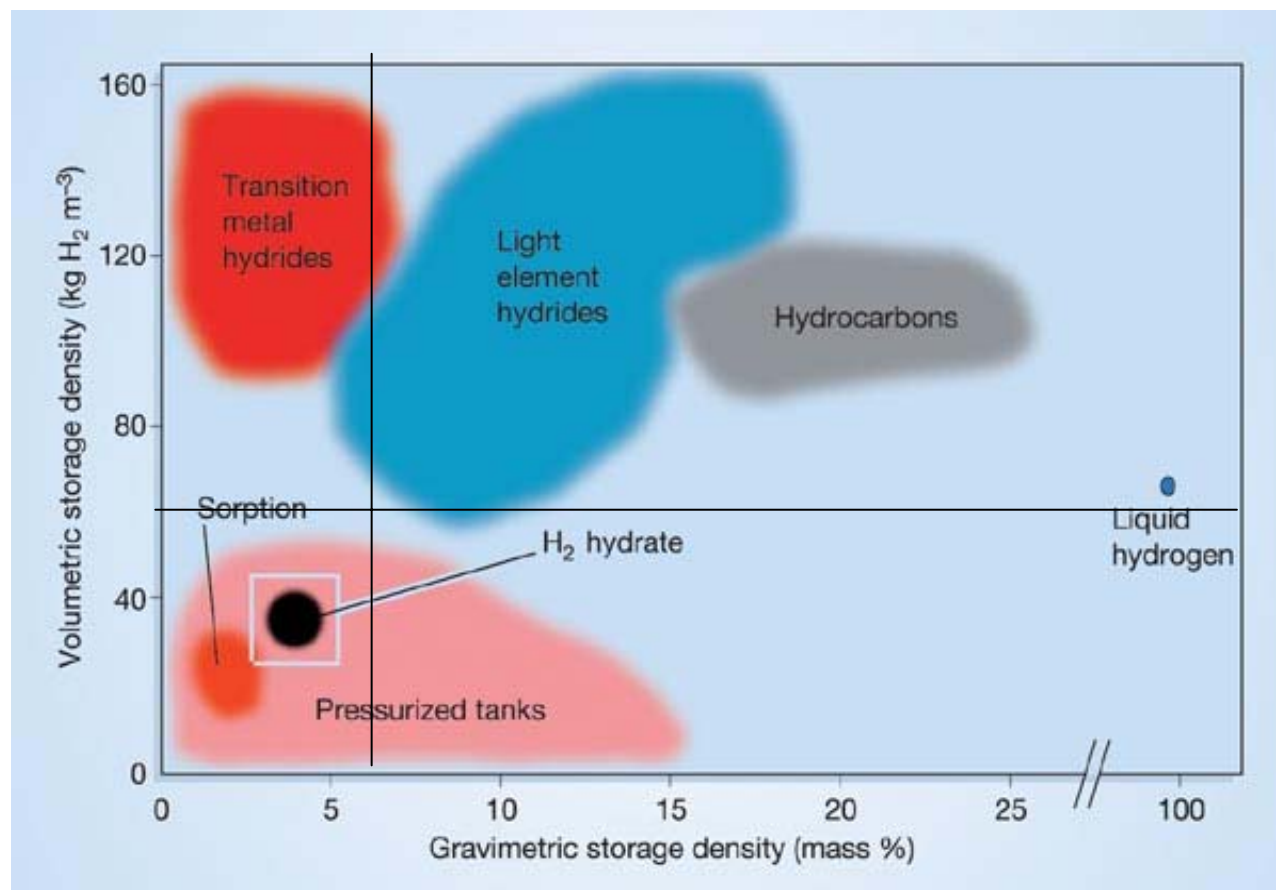


<http://www.whoi.edu/oceanus/index.do>

<http://www.killerinourmidst.com/methane%20and%20MHs2.html>

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vodíkové hospodářství – požadavky na ukládání H₂

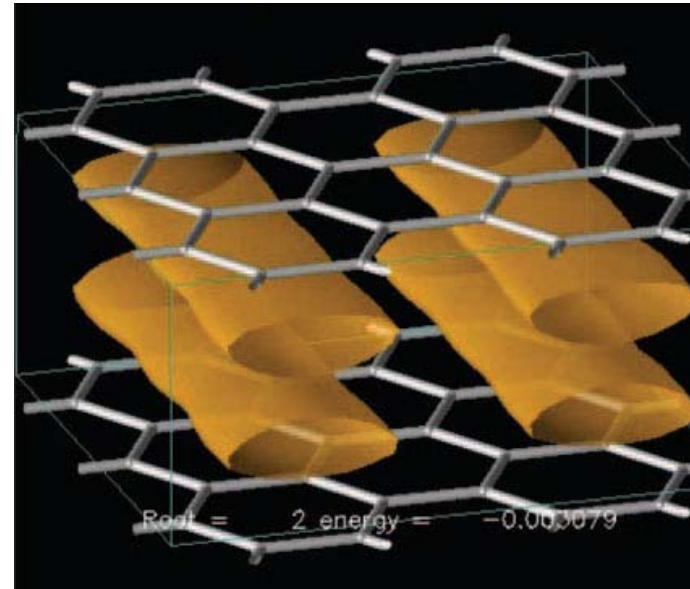
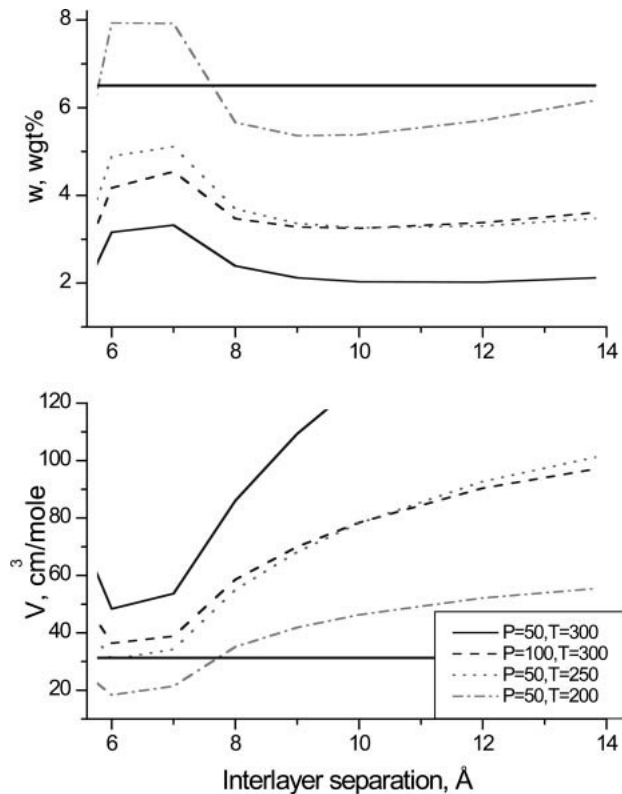


DOE požadavky:
62 kg/m³
6.5 hm.% H₂

Schüth *Nature* 2005, **434**, 712

Sorpce vodíku na grafenu

Může grafen splnit požadavky DOE na efektivní sorpci H₂?



Probability densities for selected lowest eigenstates of the translational nuclear Hamiltonian. The lowest in-phase (*Top to Bottom*: first, second, and fifth) eigenstates for the double-layer structure are shown (d 8 Å).

Patchkowskii, Tse, PNAS 2008

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ