

PONAŠANJE PLINA U MATERIJALIMA GRAĐENIM OD UGLJIKOVIH NANOCIJEVI: PROZOR U SVIJET KVANTNE FIZIKE

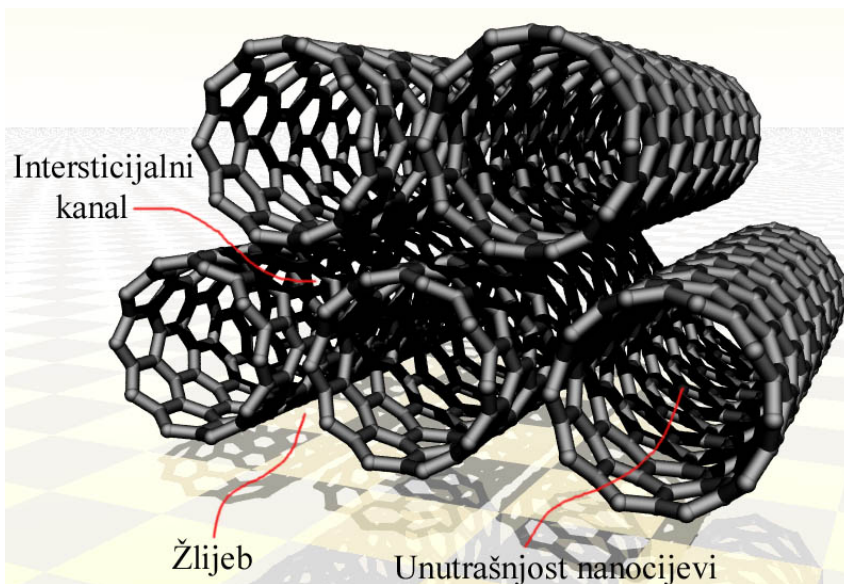
Antonio Šiber

Institut za fiziku, Bijenička cesta 46, Zagreb

Nedugo nakon otkrića ugljikovih nanocijevi (carbon nanotubes) pojavila se ideja da bi se takvi materijali mogli koristiti kao vrlo efikasni spremnici plina. Zbog velike poroznosti takvih materijala, postoji mnogo mjesta na koje bi se mogao pospremiti plin tako da bude vezan uz materijal (adsorbiran, upijen) posredstvom sila koje djeluju između atoma plina i samog materijala (vidi sliku 1). Bez primjene visokih tlakova potencijalno je moguće dosegnuti velike koncentracije adsorbiranog plina. S obzirom da se sve više govori o vodikom kao mogućem «energentu budućnosti», ovakve ideje naišle su na interes kako znanstvene javnosti, tako i industrije. Današnji prototipovi automobila pogonjenih vodikom uglavnom koriste metalne spremnike za pohranu vodika, što zahtijeva izuzetno visoke tlakove i predstavlja sigurnosni problem, a cijeli sistem može bitno povećati masu takvih automobila. Neki od prototipova pospremaju vodik u materijale kojima su baza metalni hidridi. U tekstu koji slijedi razmatrat će ponašanje plina u materijalima građenim od ugljikovih nanocijevi. Za plinove čije molekule imaju malu masu klasična mehanika ne daje točne odgovore. Nužan je kvantni pristup i njegova primjena bit će ilustrirana.

Nanocijevi su slojevi grafita «smotani» u cilindar polumjera ~ 1 nanometar (postoji više različitih tipova nanocijevi pa i više tipičnih polumjera, vidi J. Košak i G. Bilalbegović, Matematičko-fizički list **LIII** 1 (2002-2003), str. 20). Zbog privlačnih sila koje djeluju između nanocijevi, one se

organiziraju u snopove koji tipično sadrže stotinjak nanocijevi pakiranih u trokutastu rešetku unutar snopa. Slika 1 prikazuje jedan takav mali snopić sastavljen od samo pet nanocijevi (nanocijevi su tipično znatno duže nego što su ovdje prikazane zbog boljeg uvida u strukturu). Slika također prikazuje i mjesta na kojima možemo očekivati molekule ili atome plina pospremljenog u snopić. Nanocijevi koje se najjednostavnije i



Slika 1: Snopić građen od pet ugljikovih nanocijevi

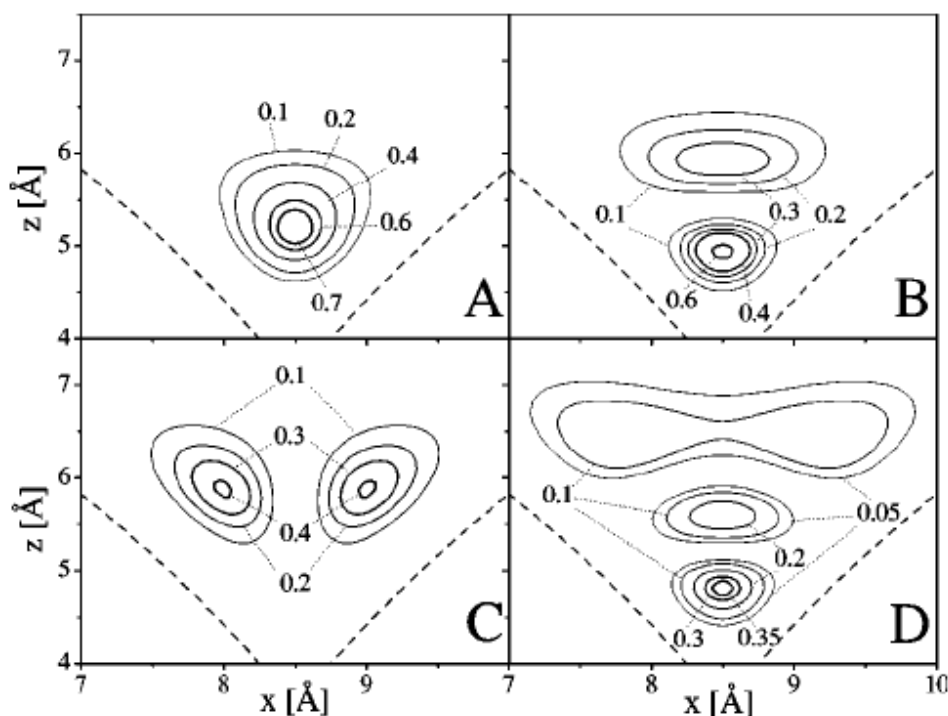
najčešće proizvode uglavnom su zatvorene na krajevima. U takvim materijalima *unutrašnjost nanocijevi* nije dostupna molekulama plina. *Intersticijalni kanal* (prostor u unutrašnjosti snopića okružen sa tri nanocijevi) i *žlijeb* (prostor na površini snopića okružen s dvije nanocijevi) su dostupni za molekule plina bez obzira da li su nanocijevi otvorene ili zatvorene na krajevima.

Plin će biti vezan u materijalu ispod kritične temperature. Iznad te temperature plin će početi «isparavati» iz materijala. Za izračun temperature isparavanja potrebno je znati energiju kojom su molekule plina vezane u materijalu.

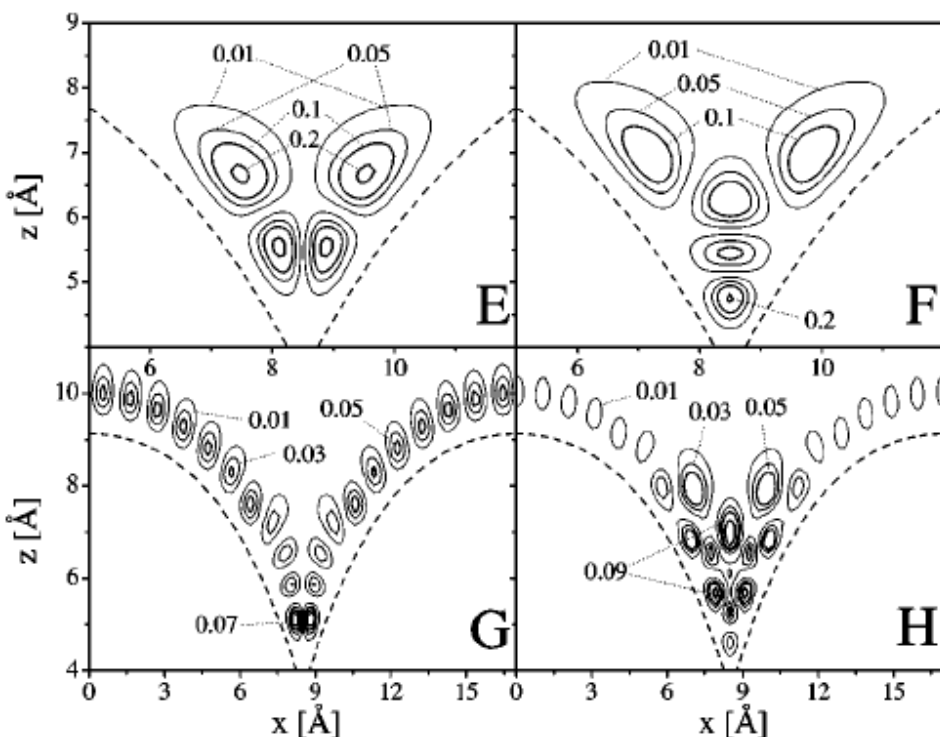
Molekula vodika ima vrlo malu masu i za plin vodika na niskim temperaturama ne vrijede zakoni klasične fizike. Plin je nužno opisivati na kvantni način, rješavajući *Schrödingеровu* jednačbu. Kvantne objekte, kao što je pojedina molekula plina, ne možemo opisati njenim koordinatama i brzinom.

Molekula (atom) se opisuje *valnom funkcijom* koja sadrži informaciju o *vjerojatnosti* da se molekula nađe u pojedinom dijelu prostora. Izgled valne funkcije ovisi o energiji vezanog atoma ili molekule plina. Slike 2 i 3 prikazuju gustoću vjerojatnosti za atom helija (He) vezan u žlijeb snopa ugljikovih

nanocijevi ovisno o energiji atoma (različite energije,



Slika 2: Gustoće vjerojatnosti He atoma za razne energije



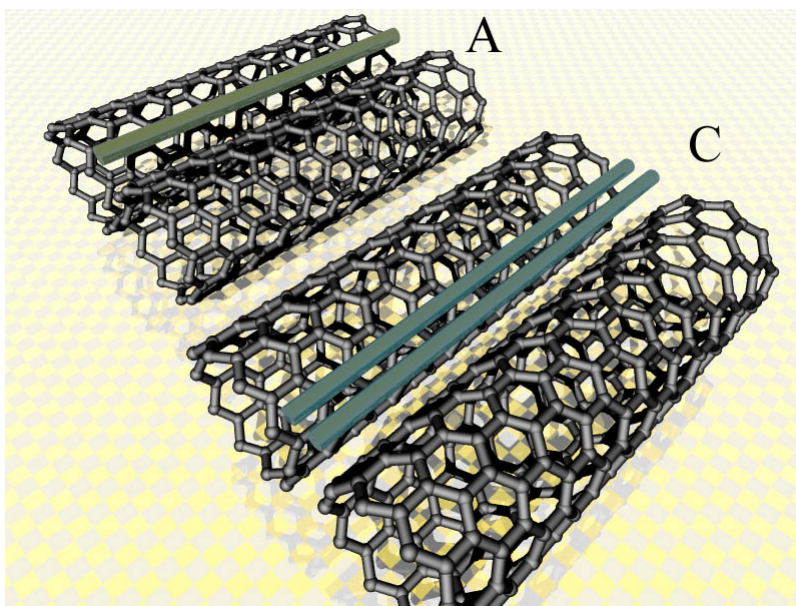
Slika 3: Isto kao i Slika 2, samo za više energije He atoma

od najnižoj ka višim označene su slovima od A do H). Prikazana je gustoća vjerojatnosti¹ u ravni okomitoj na os nanocijevi. Rubovi dviju nanocijevi oko žlijeba nalaze se ispod crtkanih linija. Duž samog žlijeba, gustoća vjerojatnosti za adsorbirani He atom je konstantna.

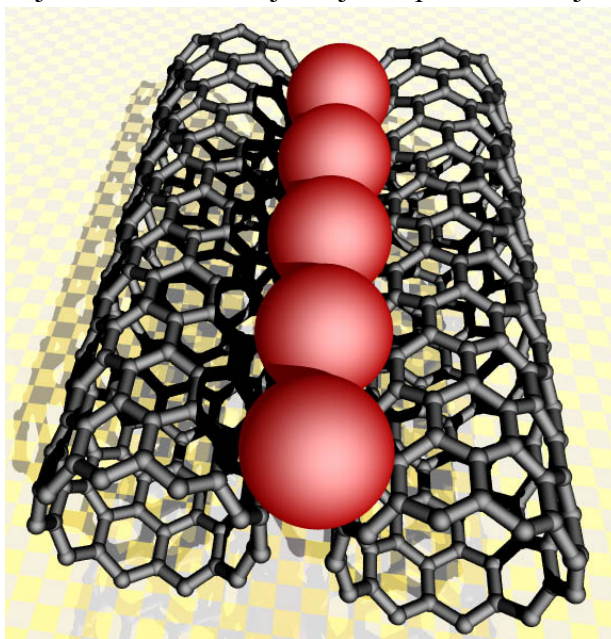
Za najnižu energiju (A), atom helija možemo naći s jednakom vjerojatnošću bilo gdje duž žlijeba, ali u vrlo reduciranom prostoru oko samog «centra» žlijeba, tj. atom možemo s nezanemarivom

vjerojatnošću naći unutar cilindra kojemu je polumjer vrlo mali, a dužina jako velika. Os cilindra je duž žlijeba. Kažemo da je atom *lokaliziran* unutar cilindra gustoće vjerojatnosti. Kako se energija atoma He povećava, tako on postaje sve manje lokaliziran tj. može ga se naći u sve većem prostoru. Tako npr. za energije B i C, atom možemo naći unutar dvaju «cilindara» kojima je os paralelna žlijebu. Ilustracija «cilindara» unutar koje možemo naći atom helija sa nezanemarivom vjerojatnošću prikazana je na slici 4 za energije označene sa A i C na slici 2.

Za više energije (G i H na slici 3), atom možemo s nezanemarivom vjerojatnošću naći izvan žlijeba, pa i u susjednom žlijebu. S porastom energije, sve je manja lokaliziranost atoma u prostoru. Kako privodimo toplinu uzorku, atomi u žljebovima dobivaju sve više energije i postaju sve manje lokalizirani unutar samog žlijeba. Na višim temperaturama oni tako mogu preskakati iz žlijeba u žlijeb (G i H stanja), a na još višim temperaturama, atomi imaju dovoljno energije da potpuno ispare iz žlijeba. Kako se temperatura uzorka povećava, to atomi prolaze kroz *kvantna stanja* od onoga najniže energije (A) preko



Slika 4: «Cilindri» unutar kojih možemo naći He atom u žlijebu za energije označene za A i C na slici 2



Slika 5: Lanac ksenonovih atoma u žlijebu između dvije ugljikove nanocijevi

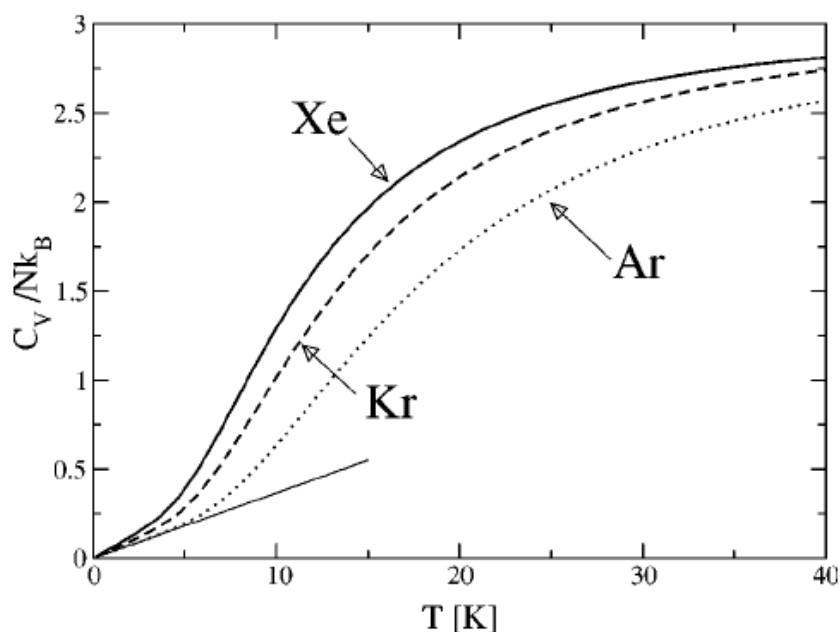
¹ Gustoća vjerojatnosti je funkcija čija vrijednost u pojedinoj točki ima smisao vjerojatnosti da se čestica nađe u vrlo malom prostoru oko te točke.

onih viših energija (prema G,H i dalje). Helij je prilično slabo vezan za snop ugljikovih nanocijevi i počinje iz njega isparavati već na 20-30 K. Očigledno je da se za konkretnu primjenu javlja problem postizanja tako niskih temperatura.

Osim za moguću pohranu plina, materijali građeni od ugljikovih nanocijevi predstavljaju odličan predložak za dobivanje potpuno jednodimenzionalnih faza tvari. Materijali oko nas su bitno trodimenzionalni i vrlo je mali broj sistema koji su zbilja reducirane dimenzionalnosti (dvodimenzionalni i jednodimenzionalni). Žlijeb snopa ugljikovih nanocijevi može poslužiti kao prostor u kojem se mogu pripremiti atomske «žice» ili «lanci». Osnovna ideja je da se materijal zasiti plinom na niskoj temperaturi. Kontroliranim porastom temperature iz materijala će ispariti sav plin osim onoga koji je najjače vezan. To su upravo oni atomi koji su vezani u žljebove (dovoljno veliki atomi kao što je npr. ksenon ne mogu stati u intersticijalne kanale). Slika 5 prikazuje lanac atoma ksenona (Xe) u žlijebu između dvije nanocijevi. Postavlja se pitanje kako opaziti takve jednodimenzionalne faze plina. Uobičajeni pristup površinske fizike, primjenom skenirajuće tunelirajuće mikroskopije (STM), ne dolazi ovdje u obzir jer materijali od ugljikovih nanocijevi nemaju dobro definirane vanjske površine zbog visoke neuređenosti, pa je STM metoda neprikladna. Ovakve faze tvari bitno mijenjaju toplinska svojstva materijala, pogotovo na niskim temperaturama. Stoga je moguće opaziti njihov «potpis» u ukupnom toplinskom kapacitetu mjereći tu veličinu na niskim temperaturama. Kad materijalu dovodimo toplinu povećavamo njegovu unutarnju energiju. Unutarnja energija krutih materijala povećava se tako da atomi (ili molekule) koji čine materijal titraju oko svojih ravnotežnih položaja to intenzivnije što je veća količina dovedene topline, tj. što je veći porast unutarnje energije. Toplinski kapacitet materijala mjeri je toplinu koju je materijalu potrebno privesti a da mu se pritom temperatura poveća za jedan stupanj kelvina. Ova veličina bitno ovisi o načinu na koji atomi koji čine materijal titraju. Jednodimenzionalne faze tvari, kao ona skicirana na slici 5, titraju bitno drukčije od okolnog materijala (nanocijevi). Razlikujemo dva karakteristična načina (ili moda) titranja i to:

(i) *longitudinalni način*, gdje se atomi oscilatorno gibaju tako da su njihovi pomaci iz ravnoteže paralelni samom lancu. Ovako titraju duge, gusto namotane opruge kakve se mogu vidjeti u srednjoškolskim laboratorijima za fiziku kad ih se pobudi tako da se promjena gustoće lanca giba duž samog lanca.

(ii) *transferzalni način*, gdje su pomaci atoma iz ravnoteže okomiti na lanac. Razlikujemo dva ovakva titranja, jer postoje dva međusobno okomita pravca, okomita i na sam lanac.



Slika 6: Toplinski kapacitet lanaca građenih od atoma argona, kriptona i ksenona kao funkcija temperature lanca

Poznajući interakcije između atoma lanca i one koje djeluju između atoma lanca i atoma ugljika koji grade okolne nanocijevi, moguće je izračunati svojstva različitih načina titranja i na osnovu takvog proračuna predvidjeti toplinski kapacitet vezan uz jednodimenzionalne lance atoma. Takav proračun opet mora biti potpuno kvantni, jer klasični prikaz titranja ne može opisati toplinske kapacitete materijala na niskim temperaturama. Radi se o tome da energija titranja ne može poprimiti proizvoljne vrijednosti kao u svijetu klasične fizike. U svijetu atoma i svijetu kvantne fizike, energija dolazi u diskretnim, prebrojivim «paketima» koje zovemo *kvantima* (otud i naziv kvantna fizika). Tek kad se temperatura tijela poveća do tih granica da mnogo energetskih kvanata čini unutarnju energiju materijala, daljnji porast energije čini se kontinuiranim jer dodatni kvanti postaju jako male veličine s obzirom na ukupnu energiju. Na tako visokim temperaturama počinju vrijediti zakoni klasične fizike.

Slika 6 prikazuje izračunati toplinski kapacitet lanaca argona (Ar), kriptona (Kr) i ksenona (Xe) u žljebovima snopova ugljikovih nanocijevi. Na niskim temperaturama toplinski kapacitet je proporcionalan temperaturi. Ovo je direktan «potpis» jednodimenzionalnosti jer je za trodimenzionalne materijale toplinski kapacitet na niskim temperaturama proporcionalan trećoj potenciji temperature. Na relativno visokim temperaturama (50 K) toplinski kapacitet postaje približno konstantan i jednak onomu koji bi se dobio pristupom klasične mehanike (tzv. Dulong-Petitov zakon). Kao što je i prije rečeno, na dovoljno visokim temperaturama predviđanja kvantne mehanike počinju se slagati sa predviđanjima klasične mehanike.

Mnogi pogrešno smatraju da je kvantna mehanika vrlo «egzotična» teorija čija predviđanja nemaju vezu sa svijetom koji nas okružuje. Kvantna mehanika je u stvari sveprisutna i tek ona daje odgovore na pitanja koja se na prvi pogled čine jednostavnima. Možda će u nekoj dogleđnoj budućnosti i automobili biti pogonjeni zahvaljujući nekim od kvantnih fenomena opisanim u ovom tekstu.

Informacije koje je ovaj tekst pokušao približiti mogu se u mnogo detaljnijem obliku naći na web-stranici <http://www.ifs.hr/~asiber>, gdje je moguće pročitati članke autora koji se bave iznesenom tematikom.

Stranica <http://www.sae.org/automag/features/fuelcells/> bavi se alternativnim pogonima automobila, tehnologijama pospremanja vodika u takvim automobilima, a mogu se vidjeti i slike različitih tipova automobila pogonjenih vodikom.

Stranica <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/NTSite/nanopage.html> (David Tomanek's Nanotube Site) sadrži veliki broj linkova na stranice koje se bave uporabom ugljikovih nanocijevi u raznim kontekstima, uključujući i pospremanje plina.