

Die innere Größe macht's

Moleküldiffusion in nanoporösen Materialien

Jörg Kärger, Christian Chmelik und Rustem Valiullin

In den letzten Jahrzehnten haben nanoporöse Materialien die Technologien zur Stoffumwandlung und -veredelung revolutioniert, da sie aufgrund der riesigen inneren Oberfläche beispielsweise eine sehr effiziente Katalyse erlauben. Ungeachtet der enormen wirtschaftlichen Bedeutung stehen aber erst seit Kurzem mikroskopische Messtechniken zur Verfügung, die einen Einblick in die Vorgänge im Inneren der Poren gestatten – mit einigen überraschenden Ergebnissen.

Das Aufspalten von langkettigen in kürzere Kohlenwasserstoffe ist essenziell, um Erdöl in Kraftstoffe wie Benzin oder Diesel umzuwandeln. Dieses „Cracken“ ist ein Beispiel dafür, wie sich Stoffe durch Trennung und katalytische Umwandlung veredeln lassen. Seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts haben sich diese und ähnliche Technologien grundlegend gewandelt dank der Verfügbarkeit nanoporöser Materialien. Aufgrund ihrer enormen inneren Oberfläche von über 1000 Quadratmetern pro Gramm bewirken diese eine sehr intensive Wechselwirkung zwischen „Gastmolekülen“ und „Wirtssystem“ und lassen sich mit passgenauen Porendurchmessern für das jeweilige Zielprodukt „maßschneidern“ [1]. So ermöglichen die räumliche Beschränkung im wohldefinierten Porensystem und katalytisch aktive Oberflächen, Erdöl besonders kostengünstig und umweltverträglich in hochwertige Kraftstoffe umzuwandeln. Allein im Bereich der Erdölveredelung liegen die damit verbundenen Einsparungen im Bereich von zehn Milliarden Euro pro Jahr weltweit [2]. Leistungsfähigere Materialien dank neuer Synthesewege und ein immer besseres Verständnis der Elementarprozesse [3] sorgen für eine bis heute anhaltende stürmische Entwicklung.

Der Ertrag an veredelten Stoffen kann nie größer sein, als es die Geschwindigkeit des Stofftransports zulässt. Daher ist es gerade auch in ökonomischer Hinsicht unerlässlich, die dem Transport in solchen Materialien zugrunde liegenden Mechanismen zu erkunden und zu quantifizieren. Wirtssysteme mit wohldefinierter Porosität sind als mikrometergroße Kristallite verfügbar, die für ihren technischen Einsatz zu größeren Formkörpern verpresst werden (Abb. 1). Durch eine geeignete Dimensionierung dieser Körper lassen sich alle äußeren Transportwiderstände hinreichend klein halten, sodass die Aufnahme und Abgabe von



Abb. 1 Nanoporöse Materialien (unten rechts), die als Kristallite verfügbar sind (unten Mitte) und zu größeren Form-

körpern verpresst werden (unten links), sind das Herzstück von Raffinerien und anderen Anlagen zur Stoffveredelung.

Stoffen an den einzelnen Kristalliten die Geschwindigkeit bestimmt. Aufgrund ihrer geringen Größe ließ sich der Stofftransport im Inneren der Kristallite über Jahrzehnte hinweg meist nur indirekt untersuchen, z. B. indem man die „makroskopische“ Massenzunahme bei Druckerhöhung in der umgebenden Gasphase beobachtete und dabei gewisse Modellannahmen zum Mechanismus des Stofftransports berücksichtigte.

Beim Betreten wissenschaftlichen Neulands ist eine solche Vorgehensweise nicht ungewöhnlich. Ein Paradebeispiel sind die Atome und Moleküle, deren Existenz längst auf der Grundlage „indirekter“ (makroskopischer) Experimente vorhergesagt worden war,

KOMPAKT

- Mikroskopische Messtechniken erlauben es, die Diffusion von Molekülen in nanoporösen Materialien in situ zu beobachten.
- Dabei zeigte sich, dass häufig nicht die Diffusion durch das eigentliche Porensystem den Transport begrenzt, sondern zusätzliche Widerstände an der Oberfläche oder im Inneren, deren Ursache aufgeklärt wurde.
- Zu den weiteren Ergebnissen gehört u. a. der Nachweis eines grundlegenden Zusammenhangs zwischen Transport- und Selbstdiffusion sowie ein experimenteller Test der Ergodenhypothese.

Prof. Dr. Jörg Kärger, Dr. Christian Chmelik und Dr. Rustem Valiullin, Universität Leipzig, Physik, Linnéstraße 5, 04103 Leipzig

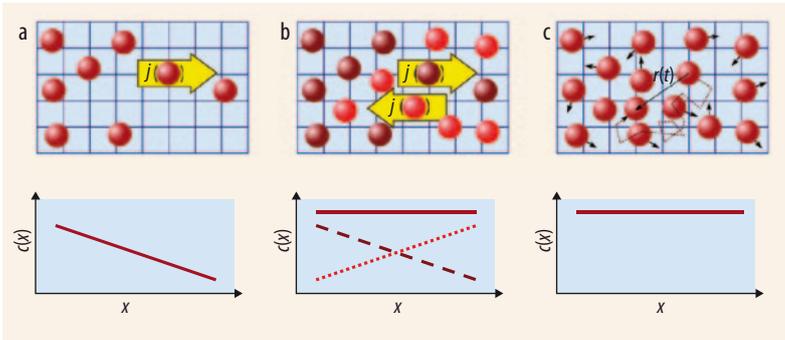


Abb. 2 Transportdiffusion tritt auf, wenn ein Konzentrationsgradient vorliegt (a). Bei Selbstdiffusion ist hingegen die Gesamtkonzentration $c(x)$ konstant, man kann aber „unmarkierte“ und „markierte“ Moleküle (dunkel- bzw. hellrot) betrachten, die sich in ihren mikrodynamischen Eigenschaften nicht unterscheiden sol-

len (b). Laut Einstein hängt die Selbstdiffusion eng mit dem mittleren Verschiebungsquadrat zusammen (c). Das eingezeichnete Gitter symbolisiert das nanoporöse Wirtssystem, das zugleich das Bezugssystem für die beobachteten Prozesse darstellt.

bevor ihr direkter Nachweis glückte. Bei der Moleküldiffusion in nanoporösen Materialien führten mikroskopische Messtechniken allerdings zu einigen Überraschungen und Paradigmenwechseln. Diese stehen im Zentrum dieses Beitrags.

Grundlagen der Diffusion

Diffusion, also die durch ihre thermische Energie angeregte Zufallsbewegung von Atomen und Molekülen, ist ein grundlegendes, allgegenwärtiges Phänomen in Natur und Technik.¹⁾ Dabei gilt es, zwischen Transport- und Selbstdiffusion zu unterscheiden. Die zugehörigen Messvorschriften gehen auf Adolf Fick und Albert Einstein zurück [5].

Nach dem 1. Fickschen Gesetz wird der Transport-Diffusionskoeffizient (auch als kollektiver oder chemischer Diffusionskoeffizient bezeichnet) als Proportionalitätsfaktor zwischen Teilchenstromdichte und Konzentrationsgradienten eingeführt (Abb. 2a):

$$j = -D_T \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Durch Kombination mit der Kontinuitätsgleichung $\partial c / \partial t = -\partial j / \partial x$ folgt hieraus die Diffusionsgleichung (2. Ficksches Gesetz)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_T(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right], \quad (2)$$

die sich für einen konzentrations- (und damit orts-) unabhängigen Diffusionskoeffizienten zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

vereinfachen lässt. Die gleichen Beziehungen lassen sich auch für Gleichgewichtsbedingungen aufschreiben, wenn lediglich die Konzentration „markierter“ Teilchen (z. B. andere Isotopen) betrachtet wird (Abb. 2b). Der Proportionalitätsfaktor heißt dann Selbst- oder Tracer-Diffusionskoeffizient D . Da D immer nur von

der (konstanten) Gesamtmolekülkonzentration abhängt, nicht aber von der Konzentration der markierten Moleküle, gilt für die Selbstdiffusion das 2. Ficksche Gesetz ganz generell in der Form von Gl. (3).

Im Jahr 1905 veröffentlichte Albert Einstein, genau 50 Jahre nach den Fickschen Gesetzen, „sein“ Diffusionsgesetz

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt, \quad (4)$$

in dem, als Proportionalitätsfaktor zwischen dem mittleren Verschiebungsquadrat (Abb. 2c) und der Beobachtungszeit, genau der Selbstdiffusionskoeffizient erscheint, den wir gerade für markierte Teilchen mit dem 1. Fickschen Gesetz eingeführt haben. Dass sich diese Definitionen wechselseitig bedingen, zeigt sich am einfachsten, wenn man Gl. (3) für eine punktförmige Anfangskonzentrationsverteilung löst. Die Lösung ist zugleich die Wahrscheinlichkeitsverteilung molekularer Verschiebungen, die sich nämlich als Gaußkurve mit der Varianz (also dem mittleren Verschiebungsquadrat) $2Dt$ ergibt, was genau die Aussage von Gl. (4) ist.

Die Koeffizienten der Transport- und Selbstdiffusion beziehen sich auf unterschiedliche Situationen, nämlich Nichtgleichgewicht und Gleichgewicht in der räumlichen Verteilung der Moleküle, und können daher nicht generell übereinstimmen. Für viele nanoporöse Wirt-Gast-Systeme kann man vereinfachend annehmen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Moleküldiffusion der Durchtritt durch die „Fenster“ zwischen benachbarten Hohlräumen ist. In diesem Fall lässt sich zeigen, dass Transport- und Selbstdiffusion über einen „thermodynamischen Faktor“ zusammenhängen,

$$D_T = D \frac{d \ln p}{d \ln c}, \quad (5)$$

wobei p der Druck der jeweiligen Gastmoleküle in der umgebenden Gasphase ist, der notwendig ist, um die Gastkonzentration c im Wirtssystem aufrecht zu erhalten. Für hinreichend kleine Konzentrationen und damit wechselwirkungsfreie Teilchen wächst die Konzentration linear mit dem äußeren Druck, sodass $d \ln p / d \ln c = 1$ und Transport- und Selbstdiffusion zusammenfallen. Dieses Verhalten lässt sich anschaulich bereits aus dem Vergleich von Abb. 2a und b verstehen und drückt aus, dass sich erst bei Teilchenwechselwirkung sinnvoll zwischen Gleich- und Nichtgleichgewicht unterscheiden lässt [6].

Unerwartete Widerstände

Bei der klassischen, „makroskopischen“ Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in nanoporösen Materialien misst man die Massenänderung nach Druckänderung in der umgebenden Gasphase ([7], Kap. 6, 13, 14) und vergleicht die so erhaltenen „Sorptionen“ mit der analytischen Lösung des 2. Fickschen Gesetzes

1) Im übertragenen Sinne unterliegen auch völlig andere Objekte, z. B. biologische Spezies oder Börsendaten, der Diffusion, sodass ihr Verhalten verwandten Gesetzmäßigkeiten folgt [4]. Beispiele dafür finden sich z.B. im open-access Online-Journal „Diffusion Fundamentals“ www.uni-leipzig.de/diffusion

(Gl. (2) oder (3)). Hier geht die Annahme ein, dass die Sorptionsgeschwindigkeit neben der Kristallgröße allein vom Koeffizienten der intrakristallinen Diffusion abhängt und dieser wohldefiniert für das jeweilige Wirt-Gast-System ist.

Dieses „Weltbild“ der Sorptionsforschung stürzte ein, als es mithilfe der Kernspinresonanz (NMR) in Verbindung mit gepulsten Feldgradienten (PFG) gelang, molekulare Verschiebungen im Inneren der nanoporösen Partikel direkt zu beobachten ([7], Kap. 10, 11). Das Messprinzip der PFG-NMR ähnelt dem der Magnetresonanztomographie (MRT), das dank seiner Fähigkeit, die räumliche Verteilung von (Wasser-)Molekülen zu bestimmen, heute eines der leistungsstärksten Verfahren der bildgebenden medizinischen Diagnostik ist. Bei der PFG-NMR wird die Differenz zwischen den beiden Orten aufgezeichnet, an denen sich ein Molekül zu zwei aufeinanderfolgenden Zeiten befindet. Unmittelbare Messgröße ist dabei das mittlere molekulare Verschiebungsquadrat, das über Gl. (4) den Koeffizienten der intrakristallinen Selbstdiffusion bestimmt.

Die auf diese Weise direkt gemessenen Diffusionskoeffizienten übertrafen die aus Sorptionsexperimenten abgeschätzten Werte oft um viele Größenordnungen – und dies bis hin zu sehr geringen Konzentrationen, wo die Koeffizienten der Transport- und Selbstdiffusion eigentlich zusammenfallen müssten. Damit war der Nachweis erbracht, dass in all diesen Fällen die Sorption gar nicht durch die intrakristalline Diffusion (also den „Diffusionswiderstand“ des genuinen Porensystems), sondern durch weitere Transportwiderstände an der Oberfläche der Kristalle („Oberflächenbarrieren“) oder im Kristallinneren (innere Barrieren) limitiert wird.

Ein überfälliger Konsistenzbeweis

Die Existenz dieser Transportwiderstände lieferte eine Lösung für das seit den klassischen Arbeiten von Richard Barrer zur Sorption und Diffusion in Zeolithen bestehende Problem, dass sich die Beziehung zwischen Transport- und Selbstdiffusion Gl. (5) zwar aus einfachen Prinzipien herleiten lässt, dass es aber nicht gelang, diesen Zusammenhang im Experiment zu beobachten [7]. Dank neuester Entwicklungen bei der Synthese nanoporöser Materialien stehen inzwischen nahezu defektfreie Wirtsmaterialien zur Verfügung [1, 8]. Zudem erlauben es die Interferenz- und IR-Mikroskopie, die im letzten Jahrzehnt zum „Micro-Imaging“ nanoporöser Kristalle zum Einsatz gekommen sind, die zeitliche Entwicklung intrakristalliner Konzentrationsprofile während Ad- und Desorption zu beobachten und damit den Koeffizienten der intrakristallinen Transportdiffusion ohne alle Modellannahmen direkt zu bestimmen [7]. Da die IR-Mikroskopie zudem über die Intensität charakteristischer Linien in den jeweiligen Spektren die Konzentration jeder einzelnen molekularen Spezies selektiv bestimmt, lässt sich auch Tracer-Austausch

verfolgen, sodass es möglich ist, die Koeffizienten der Transport- und Selbstdiffusion über mikroskopische Wegstrecken unter exakt vergleichbaren Bedingungen zu messen [9].

Ein Beispiel für die neue Qualität der Daten, die auf diesem Wege zugänglich wurden, liefert die Diffusion von Ethanol in dem nanoporösen Wirtsmaterial ZIF-8, einem Vertreter der neuen Substanzklasse der metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs [1]) mit einer Fensteröffnung von ungefähr 0,34 nm zwischen benachbarten Hohlräumen (Abb. 3). Wie von der Theorie gefordert, sind Transport- und Selbstdiffusion über den thermodynamischen Faktor verknüpft, wobei beide Koeffizienten für hinreichend kleine Konzentrationen zusammenfallen. Bemerkenswerterweise kehrt sich die Relation zwischen Selbst- und Transportdiffusion bei mittleren Beladungen gerade um. Anschaulich lässt sich dies mit der Vorstellung verstehen, dass im Porensystem bei niedrigen Konzentrationen noch genügend Freiräume vorhanden sind und damit die Anziehung zwischen den Gastmolekülen dominiert, während bei hohen Konzentrationen dies nicht mehr der Fall ist und die Moleküle dann bevorzugt zu den wenigen noch vorhandenen freien Plätzen streben. Dies hätte zur Folge, dass – unter Voraussetzung gleicher Gradienten – bei niedrigen Beladungen die Teilchenstromdichte im Nichtgleichgewicht (Abb. 2a) kleiner wäre als die Stromdichte markierter Teilchen im Gleichgewicht (Abb. 2b), und folglich auch, nach dem 1. Fickschen Gesetz, der Transport- kleiner als

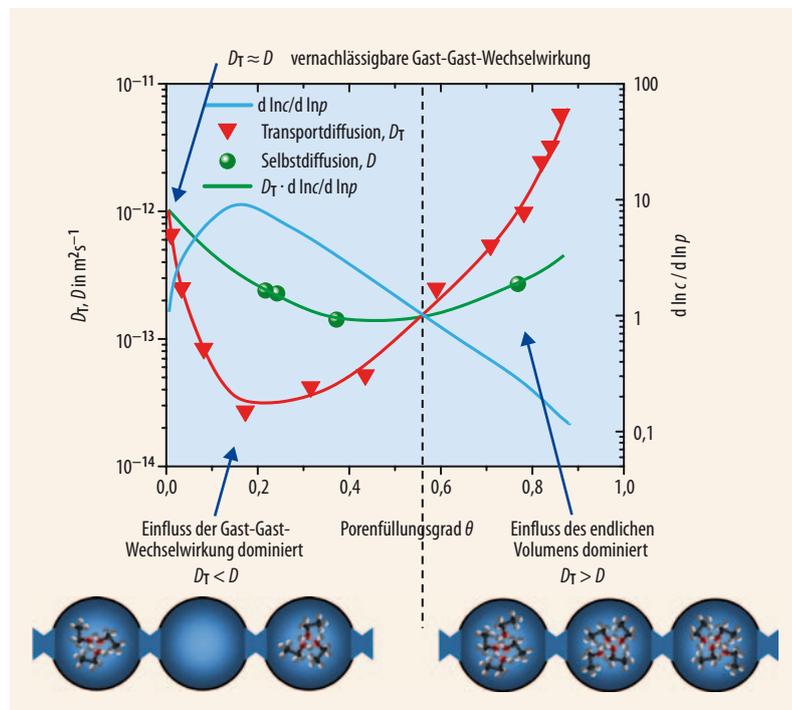


Abb. 3 Die Koeffizienten der Selbst- und Transportdiffusion D (grün) bzw. D_T (rot) von Ethanol in einem nanoporösen Wirtsmaterial (ZIF-8) können über den Kehrwert $d \ln c / d \ln p$ des thermodynamischen Faktors (blau), also eine dritte, unabhängige Messgröße, ineinander umgerechnet werden. Die grüne Kurve ist das Ergebnis der punktwweisen Multiplikation der roten mit der blauen Kurve. Die Relation zwischen Selbst- und Transportdiffusion kehrt sich bei $\theta \approx 0,56$ um (vgl. Text).

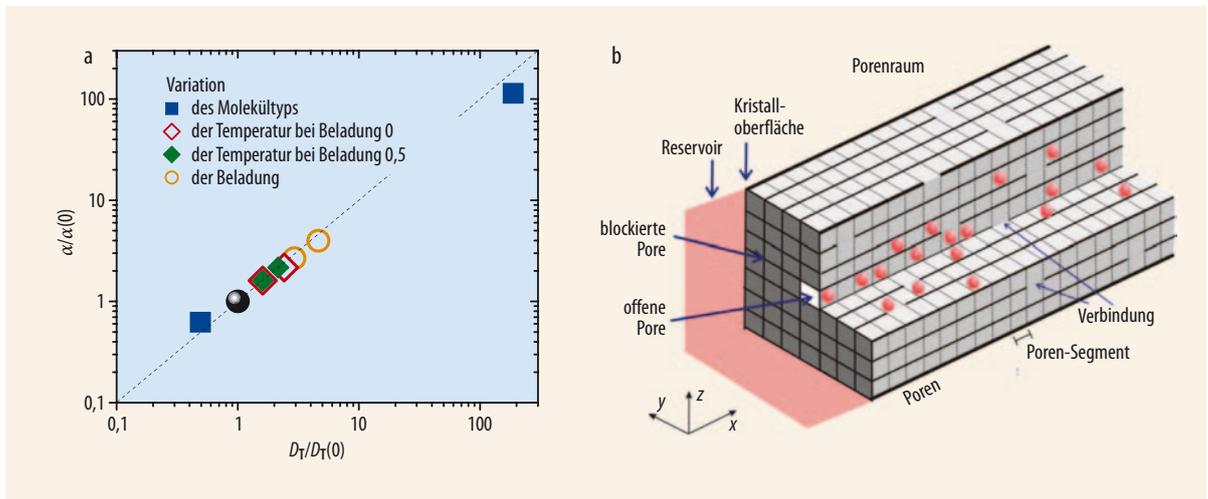


Abb. 4 a) Das Verhältnis von Oberflächenpermeabilität α zum Koeffizienten der intrakristallinen Diffusion D_T ist für den nanoporösen Kristall vom Typ Zn(tbip) eine konstante Größe, die unabhängig ist von der Art der Gastmoleküle (Ethan, Propan, Butan: ■), deren Konzentration (Porenfüllungsgrad $\Theta \approx 0; 0,5$ und $0,95$: ○) und der Messtemperatur (295 K, 323 K, 343 K: ◇ für

$\Theta \approx 0$; ◆ für $\Theta = 0,5$). Die Bezugsgrößen $D_T(0)$ bzw. $\alpha(0)$ sind der Diffusionskoeffizient bzw. die Oberflächenpermeabilität für Propan bei $\Theta \approx 0$ und 295 K (●). b) Dies lässt sich mit einem Oberflächenmodell verstehen, bei dem die Gastmoleküle (rot) wie in einem Irrgarten nicht auf direktem Weg zu den „offenen Poren“ gelangen, über die sie den Kristall verlassen können [11].

der Selbstdiffusionskoeffizient. Bei hohen Beladungen würden sich die Verhältnisse genau umkehren.

Die Natur der Barrieren

Der Einfluss der zusätzlichen Transportwiderstände auf der äußeren Oberfläche oder im Inneren nanoporöser Materialien wird durch deren Permeabilität α charakterisiert. Sie ist über die Beziehung

$$j = \alpha \Delta c \tag{6}$$

definiert, wobei Δc für die inneren Barrieren die Differenz in den Gastkonzentrationen zu beiden Seiten ist und für die Oberflächenbarrieren die Differenz zwischen der Konzentration nahe der Oberfläche und der Konzentration im Gleichgewicht mit der umgebenden Gasphase. Die „Dicke“ der Barriere wird hierbei immer vernachlässigt gegenüber den Ausdehnungen der Volumenphase des Porensystems. Da die Diffusionsströme endlich bleiben müssen, ist mit Gl. (6) sofort klar, dass für unendlich große Permeabilitäten die Konzentrationsunterschiede Δc verschwinden, also kein zusätzlicher Widerstand zum Diffusionswiderstand des Porensystems vorliegt. Wie mithilfe der PFG-NMR für viele nanoporöse Wirt-Gast-Systeme gezeigt wurde, findet der Molekülaustausch zwischen den Kristallen aber viel langsamer statt als nach der intrakristallinen Diffusion zu erwarten war, der Austausch musste also durch Oberflächenbarrieren verlangsamt worden sein. Oft existierten solche Barrieren bereits nach der Synthese dieser Materialien, sie verstärkten sich aber weiter dramatisch unter den Bedingungen ihres technischen Einsatzes, was sich auf einen Kollaps des Kristallgitters nahe der Oberfläche und/oder auf Koksablagerungen zurückführen ließ [7].

Die auf diese Weise indirekt gewonnenen Aussagen zur Größe der Oberflächenbarrieren waren allerdings

mit einem großen Fehler behaftet. Erst das Micro-Imaging erlaubte es, die Oberflächenpermeabilitäten hinreichend genau zu bestimmen. Dies ist direkt auf der Grundlage von Gl. (6) möglich, weil Rand- und Gleichgewichtskonzentrationen nun unmittelbare Messgrößen geworden sind und der Diffusionsstrom in den Kristall, also die pro Zeiteinheit in den Kristall eintretende Molekülzahl, einfach aus den zu aufeinanderfolgenden Zeitpunkten gemessenen intrakristallinen Profilen folgt [10].

Diese neuen Möglichkeiten haben zu einem verblüffenden Resultat bei der Diffusion von kurzkettigen Alkanen in einem nanoporösen MOF vom Typ Zn(tbip) geführt: Bei Variation der Gastmoleküle, ihrer Beladung und der Messtemperatur, ja sogar beim Vergleich von Sorption und Traceraustausch, zeigen Oberflächenpermeabilität und intrakristalline Diffusion exakt die gleichen Abhängigkeiten (Abb. 4a). Demnach ist also das Verhältnis von Oberflächenpermeabilität zum Koeffizienten der intrakristallinen Diffusion eine von den jeweiligen Messbedingungen unabhängige Konstante, die ganz entscheidend von der „Vorgeschichte“ des gerade betrachteten Kristalls abhängt [11].

Dieses Resultat widerlegte die bis dahin übliche Modellvorstellung, dass die Oberflächenbarrieren dünne Schichten mit dramatisch reduzierten Diffusionskoeffizienten sind. Damit hätte sich die Permeabilität durch Kombination der Gl. (1) und (6) zu D_b/l_b ergeben, wobei D_b der Diffusionskoeffizient durch die Barriere und l_b deren Dicke ist. In diesem Fall hätten sich – wegen der unterschiedlichen Natur der Diffusionskoeffizienten im genuine Porenraum und in der Grenzschicht – jedoch ganz unterschiedliche Abhängigkeiten ergeben müssen. Aus dem Gleichlauf von intrakristalliner Diffusion und Oberflächenpermeation folgt vielmehr, dass der gleiche Elementarmechanismus, nämlich die Diffusion im Porengitter, die Geschwindigkeit beider Vorgänge be-

stimmt. Der Durchtritt durch die Kristalloberfläche ist aber dadurch limitiert, dass nur ein kleiner Bruchteil der Oberfläche durchlässig ist und die Gastmoleküle vor ihrem Austritt eine Art Irrgarten zu durchlaufen haben (Abb. 4b) [12]. Obwohl dieser „Irrgarten“ die Austrittsgeschwindigkeit deutlich reduziert, bleibt sie nach wie vor proportional zum Diffusionskoeffizienten im genuine Porensystem.

Da die Ortsauflösung des Micro-Imaging in der Größenordnung von Mikrometern, die Größe der „Löcher“ aber im Bereich von Nanometern liegt, lässt sich deren Einfluss auf die Oberflächenpermeation nach der Effektive-Medium-Theorie abschätzen [11]. Mit der vereinfachten Annahme kreisrunder Löcher vom Radius a folgt so z. B. für das Verhältnis von Oberflächenpermeabilität und intrakristalliner Diffusion

$$\frac{\alpha}{D} = \frac{2p_{\text{open}}}{\pi a}, \quad (7)$$

wobei p_{open} den relativen Anteil der Fenster an der Gesamtoberfläche bezeichnet. Auf diese Weise gelang es z. B. für die untersuchten Kristalle vom Typ Zn(tbip) abzuschätzen, dass unter etwa 45×45 Porenöffnungen im Mittel nur eine einzige durchlässig ist [11].

Gl. (7) liefert zugleich auch die Erklärung des über Jahrzehnte unverständlichen Phänomens, dass die mit makroskopischen Verfahren bestimmten scheinbaren Diffusionskoeffizienten oft genau die Abhängigkeiten der NMR-Daten, z. B. von der Molekülgröße zeigten, obwohl sie um Größenordnungen kleiner waren. Wenn man annimmt, dass in den klassischen Verfahren statt der wahren intrinsischen Diffusionskoeffizienten nur Permeabilitäten durch Barrieren nach Abb. 4b gemessen werden, liefert Gl. (7) den unmittelbaren

Beweis für den beobachteten Gleichlauf in den tatsächlichen und scheinbaren Diffusionskoeffizienten.

Diffusion mit Gedächtnis

Trennung und Umwandlung von Stoffen mit nanoporösen Materialien sind in der Regel an passgenaue Porengrößen gebunden. Räumliche Beschränkung reduziert aber die Diffusionskoeffizienten, verlangsamt somit die technologisch relevanten Prozesse und mindert schließlich die Wertschöpfungsrate. Materialien mit „hierarchischer“ Porenstruktur [1] sind ein Forschungsschwerpunkt zur Lösung dieses Widerspruchs. Diese Materialien mit nanoporöser Grundstruktur durchziehen deutlich größere „Transport“-Poren, die für einen hinreichend schnellen Austausch zwischen den nanoporösen Bereichen, die für die jeweilige Anwendung „aktiv“ sind, und der Umgebung sorgen.

Rein mesoporöse Materialien wurden bereits vor über einem Jahrhundert als interessanter Untersuchungsgegenstand der physikalischen Chemie entdeckt.²⁾ Von den mesoporösen Wirt-Gast-Systemen ist bekannt, dass ihr aktueller Zustand nicht allein von den äußeren Bedingungen, also Temperatur und Druck in der umgebenden Gasphase, sondern auch von der „Geschichte“ abhängt, dass sie also eine „Hysterese“ im Sorptionsverhalten zeigen (Abb. 5a). Für hinreichend große Drücke bzw. Gast-Konzentrationen ist nämlich die sich bei einem gegebenen äußeren Druck einstellende Konzentration, wenn sie durch Druckerniedrigung erreicht wird, deutlich größer als die entsprechende Konzentration auf dem „Adsorptionszweig“. Offensichtlich ist die Vergangenheit,

2) Von nanoporösen Materialien spricht man bei Porengrößen zwischen 1 und 100 nm. Dieser Bereich wird weiter unterteilt in Mikroporen (Durchmesser $d < 2\text{ nm}$), Mesoporen ($2\text{ nm} < d < 50\text{ nm}$) und Makroporen ($d > 50\text{ nm}$).

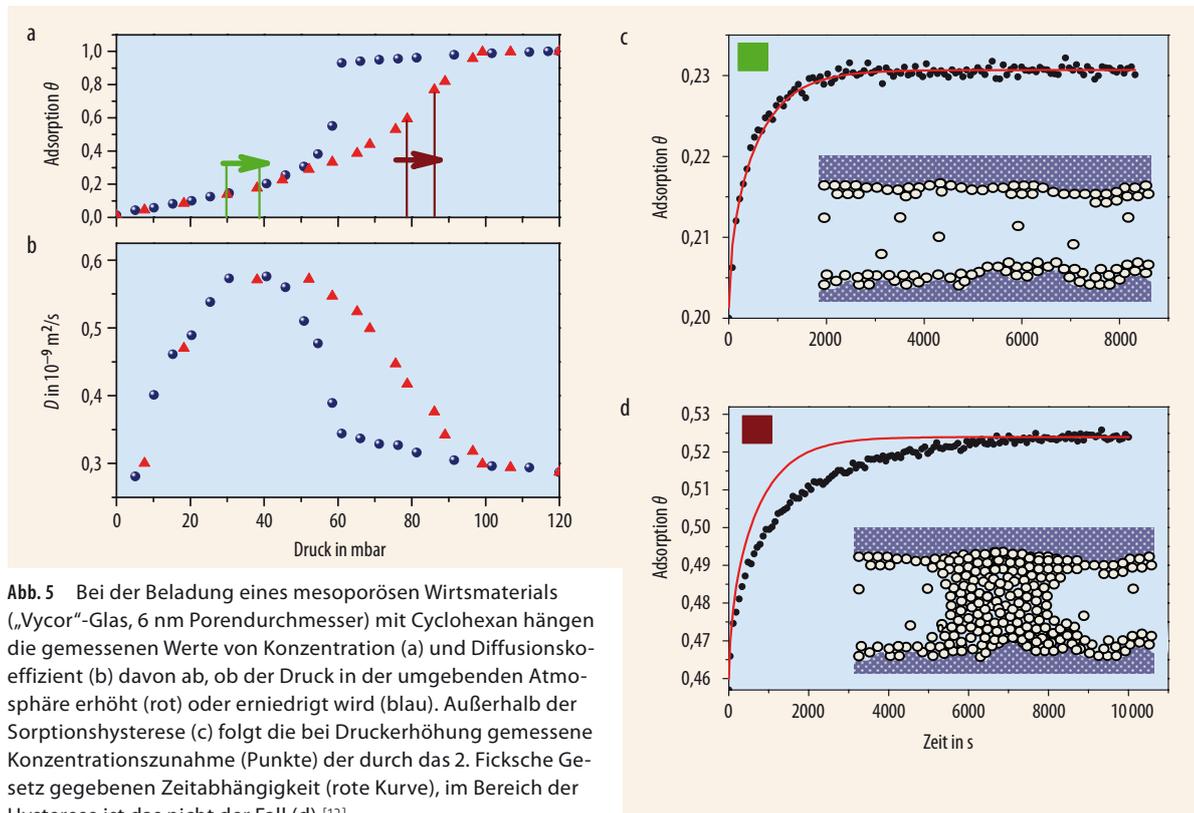


Abb. 5 Bei der Beladung eines mesoporösen Wirtsmaterials („Vycor“-Glas, 6 nm Porendurchmesser) mit Cyclohexan hängen die gemessenen Werte von Konzentration (a) und Diffusionskoeffizient (b) davon ab, ob der Druck in der umgebenden Atmosphäre erhöht (rot) oder erniedrigt wird (blau). Außerhalb der Sorptionshysterese (c) folgt die bei Druckerhöhung gemessene Konzentrationszunahme (Punkte) der durch das 2. Ficksche Gesetz gegebenen Zeitabhängigkeit (rote Kurve), im Bereich der Hysterese ist das nicht der Fall (d) [13].

nämlich die vormals höhere Beladungen, im Systemgedächtnis eingeprägt. Mithilfe der PFG-NMR gelang es nun erstmals, auch die jeweiligen molekularen Beweglichkeiten zu messen (Abb. 5b). Auch hier unterscheiden sich „Adsorptions-“ und „Desorptionszweig“. Die deutlich höheren Diffusionskoeffizienten auf dem Adsorptionszweig lassen sich dabei auf die niedrigere Konzentration und damit die geringere wechselseitige Behinderung der Gastmoleküle zurückführen.

Betrachtet man nun, wie bei Druckerhöhung die relative Beladung als Funktion der Zeit ansteigt, so unterscheiden sich die Bereiche unterhalb bzw. innerhalb der Hysterese signifikant. Bei niedrigen Drücken ergibt sich die Geschwindigkeit, mit der sich das Sorptionsgleichgewicht einstellt, sofort aus der Beweglichkeit der Gastmoleküle (Abb. 5c). In diesem Fall bestimmt also die Dynamik der Einzelmoleküle die Gleichgewichtseinstellung. Dies ist im Bereich der Sorptionshysterese, in dem sich das Gleichgewicht viel langsamer einstellt, nicht mehr der Fall. Mithilfe der in-situ-Messung molekularer Beweglichkeiten in mesoporigen Materialien war damit der direkte Beweis erbracht worden, dass die dramatische Verlangsamung – entgegen einer zuvor oft benutzten Vorstellung – nicht auf eine dramatische Abnahme der molekularen Beweglichkeiten zurückzuführen ist. Vielmehr tritt im Unterschied zu niedrigen Konzentrationen, wo die Diffusion der einzelnen Moleküle die Einstellung des neuen Gleichgewichts kontrolliert (Inset Abb. 5c), im Bereich der Sorptionshysterese ein das ganze molekulare Ensemble umfassender, kollektiver Effekt auf. Anschaulich kann man darunter z. B. das Verschieben molekularer „Brücken“ verstehen, wie sie sich durch Kapillarkondensation an den Engstellen des Porensystems ausbilden (Inset Abb. 5d). Auf dem Weg zum absoluten Minimum der freien Energie müssen Zwischenminima durchlaufen werden, die durch wachsende Maxima getrennt sind. Mit Messungen dieser Art, wie sie analog auch am Fest-Flüssig-Phasenübergang durchgeführt werden können, steht uns heute ein völlig neues Instrumentarium zur Verfügung, um die Dynamik mesoskopischer Systeme zu erforschen [14].

Wie „normal“ ist die Diffusion in Nanoporen?

Die Diffusion von Gastmolekülen in nanoporösen Materialien wurde zu einem wichtigen Thema angewandter Forschung angesichts ihrer Bedeutung für die industrielle Stofftrennung und -umwandlung. Dabei geht es primär darum, Behinderungen im Stofftransport weitestgehend auszuschließen. Als Phänomen molekularer Dynamik bei räumlicher Beschränkung ist die Diffusion zugleich ein attraktives Thema der Grundlagenforschung. Die Erforschung des „Gedächtnisses“ von Wirt-Gast-Systemen, wie soeben beschrieben, oder die Untersuchung der Single-File-Diffusion, also der Dynamik von Molekülen bei eindimensionaler Anordnung [15], sind hierfür gute Beispiele. Eine der grundsätzlichen Fragen der Diffusionsforschung

ist, wie in der berühmten Einsteinschen Beziehung, Gl. (4), der Mittelwert für die Verschiebungsquadrate zu bestimmen ist, ob man nämlich viele Moleküle über ein und dasselbe Zeitintervall (vgl. Abb. 2c) oder aber ein und dasselbe Molekül in aufeinanderfolgenden Zeitintervallen betrachtet. Die Annahme, dass beide Arten der Mittelung zu dem gleichen Resultat führen, ist als Ergodenhypothese bekannt. Mit den jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der Einzelmolekül-Beobachtung [16, 17], die den Resultaten konventioneller Ensemble-Diffusionsmessungen [18] eine Fülle neuer Ergebnisse zur Seite stellten [19], ist es möglich, dieses Theorem experimentell zu überprüfen. Allerdings bedeuten die gegensätzlichen Messbedingungen, nämlich die Forderung nach hohen Beweglichkeiten und Konzentrationen bei der PFG-NMR [7] und dem genauen Gegenteil bei Einzelmolekülbeobachtung [17], eine besondere Herausforderung. Wiederum ist es den nanoporösen Wirt-Gast-Systemen zu danken, dass die Ergodenhypothese inzwischen auf den „Prüfstand“ des Experiments gelegt werden konnte [20]. Mit dem Sondenmolekül Atto532³⁾ und einem nanoporösen Glas von 3 nm Porendurchmesser war ein System gefunden, bei dem der Diffusionskoeffizient gerade im Überlappungsbereich beider Messtechniken liegt [21].

Die Experimente haben nicht nur gezeigt, dass die Zeit- und Ensemble-Mittelwerte der molekularen Verschiebungen übereinstimmen, sondern auch, dass die Mittelwerte streng proportional zur Beobachtungszeit sind – genau so, wie nach Gl. (4) verlangt. Dieses Ergebnis ist nicht unerwartet, da sich die beobachteten molekularen Verschiebungen aus Millionen von Elementarschritten im Porenraum zusammensetzen, für die sich eine gleiche Wahrscheinlichkeitsverteilung annehmen lässt. Nach einem bekannten Theorem der Statistik (dem zentralen Grenzwert-Theorem) genügt die Wahrscheinlichkeitsverteilung solcher Überlagerungen immer einer Gauß-Verteilung, wobei im vorliegenden Fall die Varianz gerade durch die mittlere quadratische Verschiebung gegeben ist, wie im Zusammenhang mit Gl. (2–4) bereits besprochen.

In den meisten der bisherigen Einzelmolekül-Experimenten zeigten sich allerdings, im Gegensatz zu dem hier beobachteten „normalen“ Diffusionsverhalten, deutliche Abweichungen von einem linearen Zusammenhang zwischen dem mittleren Verschiebungsquadrat und der Beobachtungszeit. Sowohl „Super-“ als auch „Sub-“Diffusion, d. h. ein Zusammenhang, der stärker bzw. schwächer als linear ist, weisen immer auf Besonderheiten in der inneren Dynamik solcher Systeme hin [22]. Es war also insbesondere die Sicherstellung des dynamischen Gleichgewichts, die zu dem erwarteten Ergebnis der Normaldiffusion und einer Bestätigung der Ergoden-Hypothese in den vergleichenden Messungen an Einzelmolekülen und Ensembles in nanoporösen Wirt-Gast-Systemen führte. Die Fortsetzung dieser Untersuchung im Nichtgleichgewicht – wie es auch beim technischen Einsatz solcher Systeme vorliegt – wird damit zu einer spannenden Aufgabe künftiger Forschung.

3) ATTO532-COOH, ATTOTECH, Siegen,

Literatur

[1] F. Schüth, K. S. W. Sing und J. Weitkamp (Hrsg.), Handbook of Porous Solids, Wiley-VCH, Weinheim (2002)
 [2] J. Weitkamp, Solid State Ionics **131**, 175 (2000)
 [3] G. Ertl, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 3524 (2000)
 [4] G. Vogl, Wege des Zufalls, Spektrum, Heidelberg (2011)
 [5] J. Kärger, Leipzig, Einstein, Diffusion, Leipziger Universitätsverlag, Leipzig (2010)
 [6] I. Prigogine, The End of Certainty, The Free Press, New York, London, Toronto, Sydney (1997)
 [7] J. Kärger, D. M. Ruthven und D. N. Theodorou, Diffusion in Nanoporous Materials, Wiley-VCH, Weinheim (2012)
 [8] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth und J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim (2008)
 [9] C. Chmelik, H. Bux, J. Caro, L. Heinke, F. Hibbe, T. Titze und J. Kärger, Phys. Rev. Lett. **104**, 85902 (2010)
 [10] L. Heinke, P. Kortunov, D. Tzoulaki und J. Kärger, Phys. Rev. Lett. **99**, 228301 (2007)
 [11] L. Heinke und J. Kärger, Phys. Rev. Lett. **106**, 74501 (2011)
 [12] D. S. Sholl, Nature Chemistry **3**, 429 (2011)
 [13] R. Valiullin, S. Naumov, P. Galvosas, J. Kärger, H. J. Woo, F. Porcheron und P. A. Monson, Nature **430**, 965 (2006)
 [14] S. Stapf, Nature Physics **2**, 731 (2006)
 [15] J. Kärger, K. Hahn, V. Kukla und C. Rödenbeck, Physik. Blätter, September 1998, S. 811; P. S. Burada, P. Hänggi, F. Marchesoni, G. Schmid, P. Talkner, ChemPhysChem **10**, 45 (2009)
 [16] P. Schwille, Physik Journal, Juni 2007, S. 35
 [17] D. C. Lamb und C. Bräuchle, Physik Journal, Juni 2007, S. 39
 [18] P. Heitjans und J. Kärger, Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models, Springer, Berlin, Heidelberg (2005)
 [19] C. Bräuchle, D. C. Lamb und J. Michaelis (Hrsg.) Single Particle Tracking and Single Molecule Energy Transfer, Wiley-VCH, Weinheim (2010)

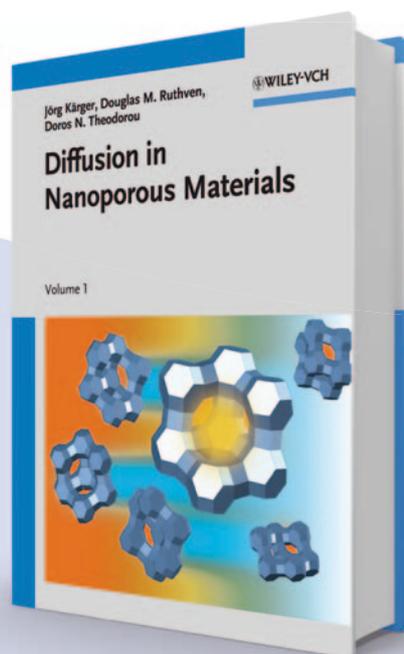
[20] S. Denisov und P. Hänggi, Physik Journal, Oktober 2011, S. 22
 [21] F. Feil, S. Naumov, J. Michaelis, R. Valiullin, D. Enke, J. Kärger und C. Bräuchle, Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 1152 (2012)
 [22] J. Klafter und I. M. Sokolov, Physics World, August 2005, S. 29

DIE AUTOREN

Jörg Kärger (FV Chemische und Polymerphysik, Mitte) studierte in Leipzig Physik und promovierte dort 1970 bei Harry Pfeifer. Nach Promotion B (Habilitation) und Duzentur erhielt er dort 1994 den Ruf auf den Lehrstuhl für Experimentalphysik/Grenzflächenphysik. Seit 2009 ist er im (Un)Ruhestand. Exoten unter seinen mehr als 500 Publikationen sind Eintragungen im Guinnessbuch der Rekorde mit dem weltgrößten Fahrradklingelorchester und einem Computerspiel, aufgestellt während der Leipziger Physik-Sonntagsvorlesungen. Ausgleich findet er zudem im Leipziger Universitätschor und beim Orientierungslaufen.
Rustem Valiullin (FV Oberflächenphysik und Dynamik, Stat. Physik, links) hat in Kazan Physik studiert und promoviert. Danach ging er als Postdoc nach Stockholm und später als Alexander von Humboldt-Stipendiat zu Jörg Kärger nach Leipzig. Zurzeit ist er Heisenberg-Stipendiat der DFG. Sein wissenschaftliches Interesse gilt Stofftransport und Phasenübergängen unter räumlichen Beschränkungen, über die er seine Habilitationsarbeit angefertigt hat.
Christian Chmelik studierte in Leipzig Physik. Im Rahmen seiner Dissertation (2008) etablierte er das IR Micro-Imaging als neue Methode zur Diffusionsmessung in nanoporösen Materialien. Sein wissenschaftliches Interesse ist der Aufklärung des Stofftransports in nanoporösen Materialien mittels IR Micro-Imaging und Interferenzmikroskopie gewidmet. Er spielt in der Freizeit Tischtennis und ist im Verein als ehrenamtlicher Übungsleiter im Nachwuchsbereich tätig.



THE reference for the next decade



JÖRG KÄRGER, DOUGLAS M. RUTHVEN, DOROS N. THEODOROU (HRSG.)

Diffusion in Nanoporous Materials
 2 Volume Set

Exklusives Angebot für alle Physik Journal Leser – sparen Sie 20 %!

Um den Rabatt zu erhalten, geben Sie bitte den Aktionscode CHEME bei Ihrer Bestellung an.

ISBN: 978-3-527-31024-1

2012 950 pages, Hardcover

Regulärer Preis: € 349,00 / £ 285,00 / \$ 470,00

Angebotspreis: € 279,20 / £ 228,00 / \$ 376,00

This book provides an introduction to the fascinating world of diffusion in microporous solids. Jointly written by three well known researchers in this field, it presents a coherent treatise, rather than a compilation of separate review articles, covering the theoretical fundamentals, molecular modeling, experimental observation and technical applications.

Based on the book Diffusion in Zeolites and other Microporous Solids, originally published

in 1992, it illustrates the remarkable speed with which this field has developed since that time. Specific topics include: new families of nanoporous materials, micro-imaging and single-particle tracking, direct monitoring of transient profiles by interference microscopy, single file diffusion and new approaches to molecular modeling.

Besuchen Sie uns unter
www.wiley-vch.de

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61 • D-69451 Weinheim
 Tel. +49 (0) 62 01-60 64 00 • Fax +49 (0) 62 01-60 61 84 • E-mail: service@wiley-vch.de
 Irrtum und Preisänderungen vorbehalten. Stand der Daten: März 2013