

Einfluß der Molekülgröße auf Adsorptionsisothermen

C. Meyer und D. Hesse

Institut für Technische Chemie der Universität Hannover, Callinstr. 3, D-30167 Hannover

Z. Naturforsch. **50a**, 235–246 (1995); received November 14, 1994

Using methods of statistical thermodynamics, adsorption isotherms for the description of different-sized molecules are discussed by assuming the adsorbing surface to be energetically homogeneous and by neglecting lateral interaction forces between the adsorbed particles. In this case, besides the temperature and the partial pressures, the adsorption process is mainly influenced by a geometrical interaction between the coadsorbed molecules which is modeled by a special parameter. Its value can be determined by geometrical considerations as well as by computer simulations.

1. Einleitung

Adsorptionsprozesse sind Gegenstand einer umfangreichen Literatur. Allerdings behandelt der überwiegende Teil der Arbeiten die unterschiedlichen Einflüsse, die bei der Adsorption eines reinen Gases an einer Feststoffoberfläche eine Rolle spielen können. In der Praxis hat man es aber bevorzugt mit der Koadsorption unterschiedlicher Teilchensorten zu tun. Es überrascht daher nicht, daß die Frage ein besonderes Gewicht erhält, wie aus der Kenntnis des Adsorptionsverhaltens der reinen Komponenten auf ihre Koadsorption an einem gegebenen Adsorptiv zu schließen ist. Einer der bekanntesten Lösungsansätze ist der von Markham und Benton [1], bei dem die Langmuir-Beziehung

$$\theta = \frac{b p}{1 + b p} \quad (1)$$

konsequent auf die Beziehungen

$$\theta_i = \frac{n_i}{n^\infty} = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j p_j}, \quad i = 1, \dots, n \quad (2)$$

erweitert wird. An diesem Vorschlag wird ein Problem besonders deutlich, das auch die zahlreichen anderen Ansätze zur Herleitung von Adsorptionsisothermen zur Beschreibung der Koadsorption durchweg ausklammern (s. z. B. Scholl et al. [2]). Die Brauchbarkeit

von (2) setzt nämlich stillschweigend voraus, daß der Platzbedarf der an der Koadsorption beteiligten Komponenten praktisch gleich ist. Da diese Voraussetzung nur selten erfüllt ist, könnte man zunächst versuchen, das oben genannte Modell für die Anwendung zu retten, indem man anstelle von (2) die Beziehung

$$n_i = n_i^\infty \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j p_j}, \quad i = 1, \dots, n \quad (3)$$

verwendet und b_i und n_i^∞ als Parameter der reinen Gaskomponente i ansieht. In einem solchen Fall könnte man zudem einem Vorschlag von Avnir et al. [3] folgen, die auf der Grundlage der fraktalen Geometrie die Beziehung

$$\frac{n_k^\infty}{n_l^\infty} = \left(\frac{r_l^2}{r_k^2} \right)^D \quad (4)$$

herleiten, nach der die Monoschichtkapazität des Adsorptivs für die Molekülsorte l aus dem bekannten Wert für die Molekülsorte k zu ermitteln ist, wenn die Moleküldurchmesser r_j bekannt sind und die fraktale Dimension D des Feststoffs ermittelt wurde.

Da die Anwendung der fraktalen Geometrie zur Beschreibung von Adsorptionsprozessen erfahrungsgemäß wenig überzeugende Resultate liefern kann (s. z. B. [4, 5]) und die Ausdehnung des Langmuir-Konzeptes auf die Beschreibung der Koadsorption unterschiedlich großer Teilchen grundsätzliche Schwierigkeiten bereitet, wird man eine erfolgreiche Beschreibung des Einflusses der Molekülgröße auf Adsorptionsprozesse mit einem neuen Konzept suchen.

Reprint requests to Prof. Dr. D. Hesse.

0932-0784 / 95 / 0200-0235 \$ 06.00 © – Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72027 Tübingen



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Hierbei wird man der Natur der Problemstellung folgend auf die statistische Thermodynamik zurückgreifen müssen, die eine Verbindung schafft zwischen der Interpretation physikalisch-chemischer Vorgänge auf molekularer Ebene und der makroskopischen Beobachtung.

Die Grundgleichung der statistischen Thermodynamik, angewendet auf Adsorptionsprozesse,

$$F(T, N, \{N_j\}) = -kT \ln Z(T, N, \{N_j\}) \quad (5)$$

verknüpft die freie Helmholtz-Energie F eines Adsorptionssystems, bestehend aus N Adsorptionsplätzen und N_j adsorbierten Teilchen der verschiedenen Sorten j , bei der Temperatur T mit dessen kanonischer Zustandssumme Z . Die kanonische Zustandssumme setzt sich zusammen aus der Konfigurationszustandssumme des Systems, Z_K , und den molekularen Zustandssummen der isolierten Adteilchen aller n Sorten i , Z_i :

$$Z = Z_K \prod_{i=1}^n Z_i^{N_i}. \quad (6)$$

Definiert man als Grundzustand eines Moleküls der Sorte i seinen energetisch niedrigsten Zustand in unendlicher Entfernung von der Adsorbensoberfläche, dann kann man für die molekulare Zustandssumme eines isolierten Moleküls in der adsorbierten Phase Z_i auch schreiben

$$Z_i = Z_i^{\text{in}} \exp \frac{\varepsilon_i}{kT}, \quad (7)$$

wobei ε_i die Energie zum Entfernen eines im Zustand niedrigster Energie befindlichen Moleküls aus der adsorbierten Schicht ist, während Z_i^{in} die Zustandssumme für die inneren Freiheitsgrade, wie Vibrationsfreiheitsgrade, zusammenfaßt.

Die Kenntnis der kanonischen Zustandssumme des Adsorptionssystems erlaubt durch die Gleichung

$$\mu_i^a = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, N, N_j \neq i} = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_i} \right)_{T, N, N_j \neq i} \quad (8)$$

die Berechnung des chemischen Potentials der Adsorbaphase. Setzt man voraus, daß das mit der Adsorptionsschicht in Kontakt befindliche Gas als ideales Gas zu behandeln ist, dann ist das chemische Potential der Komponente i in der Gasphase gegeben durch

$$\mu_i^g = \mu_i^0 + kT \ln p_i, \quad (9)$$

so daß die Gleichgewichtsbeziehung

$$\mu_i^a = \mu_i^g \quad (10)$$

dann die Herleitung von Adsorptionsisothermen gestattet, wenn es gelingt, einen Ausdruck für die Konfigurationszustandssumme des Adsorptionssystems zu finden.

2. CS-Modell für die Koadsorption unterschiedlich großer Teilchen

Übliche Adsorptionsmodelle, wie etwa das Langmuir-Modell oder das BET-Modell, definieren auf der Adsorbensoberfläche feste Adsorptionsplätze derart, daß jedes Adteilchen genau einen Adsorptionsplatz besetzt [6]. Daß man bei der Modellierung der Koadsorption unterschiedlich großer Teilchen an dieser Konzeption nicht festhalten kann, ist leicht einzusehen. Die Zulassung beliebiger Größenverhältnisse der adsorbierten Teilchen erfordert vielmehr die Auffassung der Adsorbensoberfläche als eine kontinuierliche Oberfläche. Da das nachfolgend beschriebene Adsorptionsmodell von einer kontinuierlichen Oberfläche ausgeht, wird es als Continuous Surface Modell (CS-Modell) bezeichnet [7].

Wie bei dem Langmuir-Modell, definiert man aber auch in diesem Modell zunächst feste Adsorptionsplätze, die in einem regelmäßigen Gitter mit der Koordinationszahl z angeordnet sein sollen. Alle N Plätze in diesem Gitter seien voneinander unabhängig und in ihrem Verhalten bezüglich der Adsorption eines gegebenen Moleküls völlig gleich. Um den unterschiedlichen Molekülgrößen der Adteilchen gerecht zu werden, sollen die Adsorptionsplätze jedoch sehr klein im Vergleich mit den Adteilchen sein, so daß ein Adteilchen der Sorte i eine große Anzahl, r_i , Plätze auf der Oberfläche bedeckt. Man kann sich daher die adsorbierten Teilchen der Sorte i formal in r_i Segmente unterteilt denken, wobei jedes Segment genau einen Platz besetzen soll. Die Anzahl von Segmenten r_i einer Sorte i ist somit ein Maß für den Platzbedarf seiner Teilchen auf der Oberfläche des Adsorbens.

Setzt man voraus, daß energetische Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen zu vernachlässigen sind, dann ist die Konfigurationszustandssumme Z_K des Adsorptionssystems gegeben durch die Anzahl von Möglichkeiten, die aus N Gitterplätzen bestehende Adsorbensoberfläche mit den N_j Teilchen der Sorten j zu bedecken. Die Ermittlung der Konfigurationszustandssumme sollte also durch statistische Überlegungen möglich sein.

Die Anzahl von Möglichkeiten χ_{i1} , die für die Platzierung des ersten Segments eines Moleküls der Sorte i auf der Oberfläche mit insgesamt N Gitterplätzen bestehen, wenn bereits N_j Teilchen der verschiedenen Sorten j auf dem Gitter befestigt sind, ist gegeben durch die Anzahl N_0 der freien Plätze:

$$\chi_{i1}(N, N_1, \dots, N_n) = N_0 = N - \sum_{j=1}^n r_j N_j. \quad (11)$$

Die Anzahl der Möglichkeiten, das zweite sowie alle weiteren Segmente desselben Moleküls dem ersten hinzuzufügen, wird jedoch dadurch beeinflußt, daß die schon auf dem Gitter befindlichen Segmente nicht jede beliebige Konfiguration annehmen können, sondern nur solche, die mit den Anzahlen und geometrischen Formen der durch diese Segmente konstituierten Teilchen der verschiedenen Sorten j vereinbar sind. Diese Einschränkung wirkt sich dahingehend aus, daß nicht jeder der durch Segmente besetzten Gitterplätze überhaupt den für die Plazierung des k -ten Segments dieses Moleküls benötigten Gitterplatz blockieren kann, da andernfalls verbotene Konfigurationen mit Mehrfachbelegungen von Gitterplätzen resultieren würden. Besonders dann, wenn die Adteilchen formal in sehr viele Segmente unterteilt sind, wenn also die r_i -Werte sehr groß sind, ist der Anteil solcher Segmente, die einen benötigten Gitterplatz zu blockieren in der Lage sind, recht klein. Die Anzahl von Segmenten eines Moleküls der Sorte j , die einen für die Plazierung des k -ten Segments eines Moleküls der Sorte i benötigten Gitterplatz blockieren können, soll mit $\lambda_{ij}(k)$ bezeichnet werden. Ersetzt man nun näherungsweise die von k abhängigen Werte $\lambda_{ij}(k)$ durch Mittelwerte λ_{ij} mit

$$\lambda_{ij} = \frac{1}{r_i - 1} \sum_{k=2}^{r_i} \lambda_{ij}(k), \quad (12)$$

dann sind diese λ_{ij} -Werte nur noch abhängig von den geometrischen Formen der Teilchen beider Sorten i und j und stellen damit Charakteristika für die geometrische Wechselwirkung zwischen adsorbierten Teilchen beider Sorten dar.

Die im Mittel anzutreffende Wahrscheinlichkeit $\chi_{ik}(N, N_1, \dots, N_n)$, daß ein für die Plazierung des k -ten Segments eines Moleküls der Sorte i benötigter Gitterplatz verfügbar ist, kann formuliert werden als

$$\chi_{i2}(N, N_1, \dots, N_n) = \frac{\text{freie Plätze}}{\text{mögliche Nachbarplätze}} \quad (13)$$

und damit

$$\chi_{ik}(N, N_1, \dots, N_n) = \frac{N - \sum_{j=1}^n r_j N_j - k + 1}{N - \sum_{j=1}^n (r_j - \lambda_{ij}) N_j - k + 1}, \quad k = 2, 3, \dots, r_i. \quad (14)$$

Die Anzahl von Möglichkeiten $v_i(N, N_1, \dots, N_n)$, um das gesamte Moleköl auf das Gitter zu bringen, kann man schreiben als

$$v_i(N, N_1, \dots, N_n) = \frac{\varrho_i(z)}{\sigma_i(z)} N_0 \prod_{k=2}^{r_i} \chi_{ik}(N, N_1, \dots, N_n), \quad (15)$$

wobei $\varrho_i(z)$ die Anzahl aller möglichen Konstellationen eines Teilchens der Sorte i auf einem vollkommen freien Gitter bei gegebener Position des ersten Segments angibt, während $\sigma_i(z)$ die Anzahl identischer Konfigurationen mit anderen Startpositionen berücksichtigt. $\varrho_i(z)$ und $\sigma_i(z)$ sind ihrer Definition nach stoffspezifische Größen, die von der Koordinationszahl z des Gitters, nicht aber von den Teilchenzahlen N_j in der adsorbierten Monoschicht abhängen.

Nach Einsetzen von (14) in (15) erhält man

$$v_i(N, N_1, \dots, N_n) = \frac{\varrho_i(z)}{\sigma_i(z)} \left(N - \sum_{j=1}^n r_j N_j \right) \cdot \prod_{k=2}^{r_i} \frac{N - \sum_{j=1}^n r_j N_j - k + 1}{N - \sum_{j=1}^n (r_j - \lambda_{ij}) N_j - k + 1}. \quad (16)$$

Diese Vorüberlegungen sollen nun dazu dienen, die Anzahl der Möglichkeiten zu berechnen, um alle m adsorbierten Teilchen der n verschiedenen Sorten eines gegebenen Adsorptionszustands,

$$m = \sum_{i=1}^n N_i, \quad (17)$$

auf das Gitter zu bringen.

Die Schwierigkeit bei der Berechnung dieser Möglichkeiten besteht darin, daß für die Bestimmung der Anzahl von Möglichkeiten, ein bestimmtes Moleköl auf das Gitter zu bringen, der gegenwärtige Zustand (N, N_1, \dots, N_n) des Adsorptionssystems eigentlich bekannt sein müßte, wie ein Blick auf (16) leicht bestätigt. Dieses Problem kann aber geschickt umgangen werden, indem man sich den sukzessiven Aufbau der Monoschicht mit Hilfe eines Urnen-Modells vor Augen führt. Man geht von einem gegebenen Adsorp-

tionszustand (N, N_1, \dots, N_n) aus, für den die Konfigurationszustandssumme Z_K zu bestimmen ist, entfernt in Gedanken alle m adsorbierten Moleküle und befördert sie in eine Urne. Nun baut man die Monoschicht schrittweise wieder auf, indem man nacheinander jeweils ein beliebiges Teilchen aus der Urne zieht und auf das Gitter bringt. Wenn man jedes gezogene Teilchen mit einer Nummer l versieht, so daß diese Nummer jenes Teilchen kennzeichnet, das in der Reihenfolge als l -tes Teilchen auf das Gitter gebracht wurde, dann sind die Adteilchen fortan unterscheidbar, selbst wenn sie ein und der selben Sorte j angehören.

Mit Hilfe dieser Vorstellung ist es nun möglich, die Anzahl von Möglichkeiten v_l , die für die Adsorption des Moleküls mit der Nummer l auf dem mit $l-1$ Molekülen vorbelegten Gitter zur Verfügung stehen, anzugeben:

$$v_l = \frac{\varrho_l(z)}{\sigma_l(z)} \prod_{k=1}^{R_l} \left(N - \sum_{j=1}^{l-1} R_j - k + 1 \right) \\ \cdot \prod_{k=2}^{R_l} \left(N - \sum_{j=1}^{l-1} (R_j - A_{lj}) - k + 1 \right)^{-1}. \quad (18)$$

In dieser Gleichung steht R_l für die Anzahl von Segmenten des Moleküls mit der Nummer l . Gleichung (18) erlaubt es jetzt, die Anzahl von Möglichkeiten v zu berechnen, die für die Rekonstruktion der gesamten Monoschicht mit allen m unterscheidbaren Teilchen bestehen:

$$v = \prod_{l=1}^m v_l. \quad (19)$$

Die gesuchte Konfigurationszustandssumme der Monoschicht ergibt sich schließlich aus dem Wert von v , wenn man berücksichtigt, daß die adsorbierten Teilchen einer Sorte in Wirklichkeit ununterscheidbar sind, nach der Gleichung

$$Z_K = \frac{v}{\prod_{j=1}^n N_j!}. \quad (20)$$

Durch Ausrechnung der Produktterme in (18) und (19) erhält man für die Konfigurationszustandssumme näherungsweise den Ausdruck [8]

$$Z_K = \frac{\left(N - \sum_{j=1}^n (r_j - \bar{\lambda}) N_j \right)!}{\left(N - \sum_{j=1}^n r_j N_j \right)!}$$

$$\cdot \left[\frac{\left(\frac{mN}{\sum_{j=1}^n (r_j - \bar{\lambda}) N_j} \right)!}{\left(\frac{mN}{\sum_{j=1}^n (r_j - \bar{\lambda}) N_j} - m \right)!} \right]^{\bar{\lambda}-1} \\ \cdot \prod_{i=1}^n \left(\frac{\varrho_i(z)}{\sigma_i(z)} \frac{(r_j - \bar{\lambda}) N_j}{N_i!} \left(\sum_{j=1}^n \frac{(r_j - \bar{\lambda}) N_j}{m} \right)^{\bar{\lambda}-1} \right)^{N_i}, \quad (21)$$

wobei man $\bar{\lambda}$ als Mittelwert aller λ_{ij} -Werte mit

$$\bar{\lambda} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{N_i N_j \lambda_{ij}}{m^2} \quad (22)$$

definiert hat.

Durch Anwendung von (6) bis (10) ergeben sich nach Vereinfachung der Fakultäten mit Hilfe der Stirling-Formel und Ausführung der Differentiation die Adsorptionsisothermen

$$r_i b_i p_i = \frac{\theta_i}{1 - \sum_{j=1}^n \theta_j} \left(1 + \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{r_i}{r_j} \theta_j \frac{r_i}{r_k} \theta_k \lambda_{jk}}{r_i \left(1 - \sum_{j=1}^n \theta_j \right) \sum_{j=1}^n \frac{r_i}{r_j} \theta_j} \right)^{r_i-1} \quad (23)$$

mit den Abkürzungen

$$b_i = \frac{\varrho_i(z)}{\sigma_i(z)} Z_i \exp\left(\frac{\mu_i^0}{kT}\right), \quad \theta_i = \frac{r_i N_i}{N}. \quad (24)$$

Nun nimmt man an, daß die Anzahl der Segmente r_i , in die ein adsorbiertes Teilchen der Sorte i formal unterteilt ist, unendlich große Werte annimmt, wobei aber das Verhältnis der r_j -Werte zweier verschiedener Sorten j konstant bleiben soll. Diese Annahme bedeutet, daß die adsorbierten Teilchen in beliebig kleinen Schritten auf der Adsorbensoberfläche verschoben werden können. Die Einteilung der Oberfläche in diskrete Gitterplätze hat damit seine ursprüngliche Bedeutung verloren, und man kann die Oberfläche des Adsorbens fortan als eine kontinuierliche Oberfläche auffassen. Die Adsorptionsisothermen für diesen Grenzfall, die aus (23) abzuleiten sind, können dann formuliert werden als

$$K_i p_i = \frac{\theta_i}{1 - \sum_{j=1}^n \theta_j} \exp\left(\frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \omega_{ij} \theta_j \omega_{ik} \theta_k \lambda_{jk}}{\left(1 - \sum_{j=1}^n \theta_j \right) \sum_{j=1}^n \omega_{ij} \theta_j} \right), \quad (25)$$

wobei die Adsorptionskoeffizienten K_i definiert sind durch (s. (24))

$$K_i = r_i b_i. \quad (26)$$

ω_{ij} steht für das Verhältnis der bei der Adsorption wirksamen Molekülgrößen zweier verschiedener Komponenten i und j und ist aus den Adsorptionsdaten der reinen Substanzen erhältlich, wenn man die Adsorbensoberfläche als eine glatte Oberfläche betrachtet. In diesem Fall gilt die Beziehung

$$\omega_{ij} = \frac{r_i}{r_j} = \frac{N_j^\infty}{N_i^\infty} = \frac{n_j^\infty}{n_i^\infty}, \quad (27)$$

wobei N_i^∞, N_j^∞ für die maximal möglichen Teilchenzahlen der Sorten i bzw. j in der kompletten Monoschicht und n_i^∞, n_j^∞ für die experimentell ermittelten Monoschichtkapazitäten der reinen Substanzen i und j stehen. Wenn die Adsorbensoberfläche nicht glatt ist, dann liefert (27) ein effektiv wirksames Verhältnis des Platzbedarfs der verschiedenen Teilchensorten und ist deshalb trotzdem der Ermittlung von Teilchengrößen aus Moleküldaten oder Flüssigkeitsdichten vorzuziehen, da auf diese Weise auf die Verwendung eines ungesicherten Konzepts für die Berücksichtigung der Rauigkeit der Oberfläche, wie der Fraktalen Geometrie, verzichtet werden kann.

3. Ermittlung der Geometrie-Parameter durch Modellrechnungen

Neben den relativen Größen der adsorbierten Teilchen enthält die Mehrkomponenten-Adsorptionsisotherme für die Adsorption auf kontinuierlichen Oberflächen die Parameter λ_{ij} , welche von den geometrischen Formen der Teilchen der Sorte i und j abhängen und deshalb Geometrie-Parameter genannt werden sollen. Die Ermittlung konkreter Werte für die Geometrie-Parameter λ_{ij} anhand von Modellrechnungen ist dann möglich, wenn der Übergang von einer Gitter-Oberfläche zu einer kontinuierlichen Oberfläche zunächst rückgängig gemacht und zum Ausgangspunkt der Überlegungen zurückgekehrt wird.

Eine Berechnung der Geometrie-Parameter λ_{ij} nach (12) für gegebene Teilchenformen ist nämlich deshalb möglich, weil die Reihenfolge, in der die Segmente eines Adteilchens auf dem Gitter plaziert werden, beliebig wählbar ist, solange nur für $\lambda_{ij}(k)$ entsprechende Werte eingesetzt werden. Man wird also

die Reihenfolge der Plazierung so wählen, daß die Bestimmung der $\lambda_{ij}(k)$ -Werte möglichst einfach und übersichtlich ist. Die Ausführung des Grenzüberganges $r_i \rightarrow \infty$ bedeutet schließlich die Vollziehung des Wechsels zu einer kontinuierlichen Oberfläche, so daß der resultierende Wert für λ_{ij} der gesuchte Geometrieparameter ist.

Rechteck → Rechteck (parallel)

Für den hypothetischen Fall, daß die adsorbierten Teilchen als parallel angeordnete Rechtecke anzusehen sind, soll der Geometrieparameter bestimmt werden. Wenn den beiden verschiedenen Kanten eines Rechtecks der Sorte j eine Länge von α_j bzw. β_j Segmente zuzuordnen ist, so ist die Größe r_j jedes Teilchens durch die Beziehung $r_j = \alpha_j \beta_j$ gegeben.

Aus Gründen der Zweckmäßigkeit wird ein Koordinatensystem derart in das Gitter gelegt, daß die Kanten α_1 und α_2 beider Rechtecke parallel zur Abszisse zu liegen kommen. Als Reihenfolge für die Plazierung der r_1 Segmente des zu platzierenden Teilchens wird festgelegt, daß zuerst die Unterkante durch Aneinanderreihen der zugehörigen α_1 Segmente aufgebaut wird, bevor in gleicher Weise alle weiteren $\beta_1 - 1$ Zeilen sukzessive vervollständigt werden (s. Abbildung 1). Für die $\lambda_{12}(k)$ -Werte für das zweite bis r_1 -te Segment kommt man damit zu folgender Aussage:

Zu platzierendes Segment	$\lambda_{12}(k)$	Häufigkeit
1. Zeile	β_2	$\alpha_1 - 1$
1. Segment aller anderen Zeilen	α_2	$\beta_1 - 1$
Alle anderen	1	$(\alpha_1 - 1)(\beta_1 - 1)$

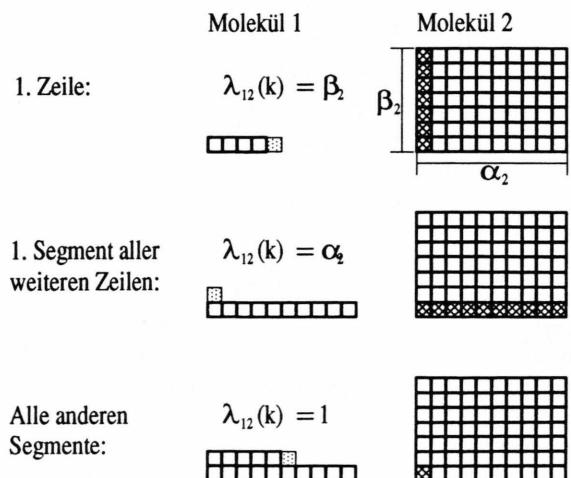


Abb. 1. Ermittlung der λ_{12} -Werte für parallele Rechtecke.

Nach Anwendung dieser Aufstellung mit (12) erhält man für λ_{12} den Ausdruck

$$\lambda_{12} = \frac{(\alpha_1 - 1)\beta_2 + (\beta_1 - 1)\alpha_2 + (\alpha_1 - 1)(\beta_1 - 1)}{r_1 - 1}. \quad (28)$$

Definiert man nun für jedes Rechteck einen Faktor τ_j für das Verhältnis der Längen seiner beiden Kanten, $\tau_j = \beta_j/\alpha_j$, dann läßt sich diese Beziehung unter Berücksichtigung von (27) so umformen, daß nach dem Übergang $r_1 \rightarrow \infty$ ein konstanter Wert für λ_{12} resultiert:

$$\lambda_{12} = \left(\sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}} + \sqrt{\frac{\tau_1}{\tau_2}} \right) \sqrt{\omega_{21}} + 1 - \left(\sqrt{\tau_2 \omega_{21}} + \sqrt{\frac{\omega_{21}}{\tau_2}} + \sqrt{\frac{1}{\tau_1} + \sqrt{\tau_1}} \right) \sqrt{\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_1}},$$

$$\lim_{r_1 \rightarrow \infty} \lambda_{12} = \left(\sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}} + \sqrt{\frac{\tau_1}{\tau_2}} \right) \sqrt{\omega_{21}} + 1. \quad (29)$$

Gleichung (29) läßt erkennen, daß der Geometrieparameter den konstanten Wert $\lambda_{ii} = 3$ annimmt, wenn beide Teilchen der gleichen Sorte i angehören. Wenn beide Rechtecke ausschließlich durch ihre Größe, nicht aber durch ihre geometrische Form zu unterscheiden sind, dann berechnet sich der korrespondierende Geometrieparameter nach der Gleichung

$$\lambda_{12} = 2\sqrt{\omega_{21}} + 1. \quad (30)$$

Daß die λ_{ii} -Werte in diesen Sonderfällen nicht mehr vom Verhältnis τ_i von Länge zu Breite der Rechtecke abhängen, ist durch die vorausgesetzte parallele Anordnung der Rechtecke begründet.

Rechteck → Rechteck (beliebige Anordnung)

Wenn die Rechtecke beliebig auf der Oberfläche angeordnet sein können, ist die Ermittlung des Geometrieparameters komplizierter, da verschiedene Winkel zwischen den Teilchen zu berücksichtigen sind. Man legt in das Gitter wieder ein Koordinatensystem derart, daß die Kante mit der Länge α_1 des zu plazierenden Rechtecks der Sorte 1 parallel zur Abszisse ausgerichtet ist, während die Orientierung des bereits vorhandenen Rechtecks der Sorte 2, welche durch den Winkel δ seiner Grundseite mit der Abszisse charakterisiert ist, nur vom Zufall abhängt, indem jeder Winkel δ mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorkommen kann. Als Reihenfolge für die Plazierung der r_1 Segmente des zu plazierenden Teilchens wird diesmal festgelegt, daß nach dem sukzessiven Auffüllen der ersten Zeile mit

seinen α_1 Segmenten zunächst die beiden äußeren Segmente der folgenden Zeile plaziert werden. Nach der Vervollständigung dieser Zeile durch sukzessives Auffüllen seiner inneren Segmente wird mit allen weiteren Zeilen nach dem gleichen Schema verfahren. Wie Abb. 2 zu entnehmen ist, hängen die λ_{12} -Werte in diesem Fall nicht mehr nur noch von dem zu plazierenden Segment k ab, sondern darüber hinaus von der durch den Winkel δ bestimmten Orientierung des adsorbierten Teilchens.

Bei der Auffüllung der ersten Zeile des zu plazierenden Rechtecks entspricht $\lambda_{12}(k, \delta)$ der Projektion des adsorbierten Rechtecks auf die Ordinate des Koordinatensystems (s. Abbildung 2). Bei der Plazierung der äußersten Segmente der nächsten Zeile erfordert die Bestimmung von $\lambda_{12}(k, \delta)$ eine genauere Analyse der möglichen Konstellationen, da infolge der schon installierten Zeilen etliche Konfigurationen ausgeschlossen werden. Abbildung 3 zeigt, daß in jeder Zeile des adsorbierten Rechtecks 2 nur die dem Rechteck 1 zugewandten überhängenden Segmente einen Beitrag zu dem Betrag von $\lambda_{12}(k, \delta)$ leisten können. Die Anzahl χ der pro Zeile des adsorbierten Rechtecks überhängenden Segmente ist identisch mit dem negativen Kehrwert der Steigung der betreffenden Kante. Der Wert von $\lambda_{12}(k, \delta)$ errechnet sich schließlich als Produkt aus χ und der Projektion der betreffenden Kante auf die Ordinate. Bei der Plazierung aller restlichen Segmente einer Zeile kann dann nur noch ein Ecksegment eines Rechtecks 2 den jeweils benötigten Gitterplatz blockieren.

Da für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Winkel δ eine Gleichverteilung angenommen wurde, kann man jeden $\lambda_{12}(k)$ -Wert nun aus den winkelabhängigen Beträgen $\lambda_{12}(k, \delta)$, $0 \leq \delta < \pi$, durch die Bildung des Mittelwertes berechnen:

$$\lambda_{12}(k) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \lambda_{12}(k, \delta) d\delta. \quad (31)$$

Alle $\lambda_{12}(k)$ -Werte sowie die zugrunde liegenden $\lambda_{12}(k, \delta)$ -Werte sind in der folgenden Aufstellung zusammengefaßt, wobei man für die winkelabhängigen

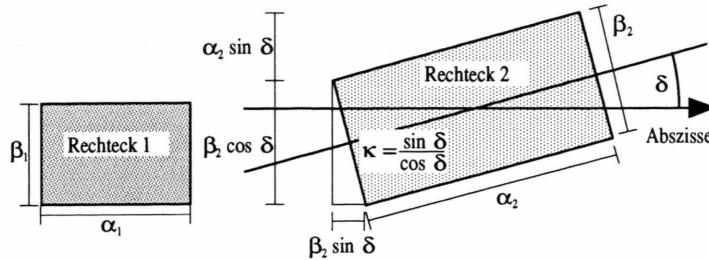


Abb. 2. Ermittlung der $\lambda_{12}(k, \delta)$ -Werte für beliebig angeordnete Rechtecke.

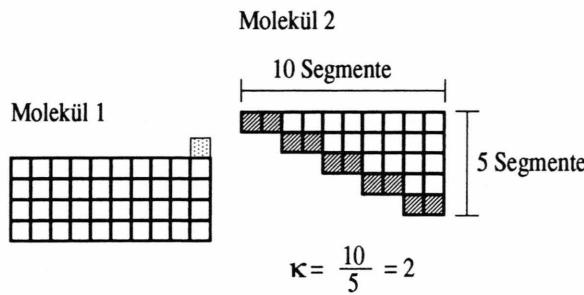


Abb. 3. Beitrag zum $\lambda_{12}(k, \delta)$ -Wert bei der Plazierung des äußersten Segmentes einer Zeile.

Werte die Bereiche $0 \leq \delta < \pi/2$ und $\pi/2 \leq \delta < \pi$ zu unterscheiden hat (s. Tabelle 1).

Durch Anwendung von (12) auf die Werte aus Tab. 1 ergibt sich nach Vollziehung des Grenzüberganges $r_1 \rightarrow \infty$ folgender Ausdruck für den Geometrie-Parameter:

$$\lambda_{12} = \frac{2}{\pi} \left(\sqrt{\frac{1}{\tau_1 \tau_2}} + \sqrt{\frac{\tau_1}{\tau_2}} + \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}} + \sqrt{\tau_1 \tau_2} \right) \sqrt{\omega_{21}} + 1. \quad (32)$$

Ein Vergleich mit der Lösung, die für die geometrische Wechselwirkung zwischen parallel orientierten Rechtecken erhalten wurde, macht deutlich, daß die gegenseitige Behinderung der Adteilchen größer sein muß,

wenn die Adteilchen völlig ungeordnet auf der Oberfläche liegen. Für den Fall, daß alle Teilchen auf der Oberfläche quadratische Form annehmen, so daß gilt $\tau_1 = \tau_2 = 1$, erhält man für den Geometrie-Parameter den festen Wert $\lambda_{ii} = 3,546$, falls alle Quadrate die gleiche Größe haben.

Kreis → Kreis

Da bei den bisher betrachteten Systemen ausschließlich Teilchen eckiger Gestalt berücksichtigt wurden, welche reale Molekülformen nicht beschreiben können, soll in diesem Abschnitt am Beispiel kreisförmiger Teilchen gezeigt werden, in wie weit die Approximation der Teilchenformen durch Rechtecke und Quadrate den Geometrie-Parameter verfälscht.

Bei der Berechnung der λ_{12} -Werte geht man am besten so vor, daß man für jeden Kreis der beiden Sorten 1 und 2 ein eigenes Koordinatensystem mit den Achsen x_1, y_1 bzw. x_2, y_2 derart definiert, daß der Ursprung auf dem jeweiligen Kreismittelpunkt M_1 bzw. M_2 liegt, wie es in Abb. 4 demonstriert ist. Die Reihenfolge, in der die r_1 Segmente des Moleküls 1 plaziert werden, soll nach folgendem Schema festgelegt sein:

- I. Sukzessives Auffüllen der Mittelzeile (parallel zur Abszisse).

Tabelle 1.

Zu platzierendes Segment	$\lambda_{12}(k, \delta)$		$\lambda_{12}(k)$	Häufigkeit
	$0 \leq \delta < \pi/2$	$\pi/2 \leq \delta < \pi$		
1. Zeile	$\alpha_2 \sin \delta + \beta_2 \cos \delta$	$\alpha_2 \sin \delta - \beta_2 \cos \delta$	$\frac{2}{\pi}(\alpha_2 + \beta_2)$	$\alpha_1 - 1$
Äußerste Segmente der folgenden Zeilen	$\beta_2 \sin \delta$	$\alpha_2 \sin \delta$	$\frac{1}{\pi}(\alpha_2 + \beta_2)$	$2(\beta_1 - 1)$
Alle anderen	—	—	1	$(\alpha_1 - 2)(\beta_1 - 1)$

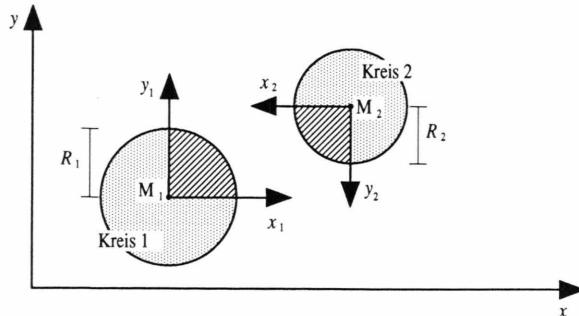


Abb. 4. Festlegung der Koordinatensysteme für zwei Kreise.

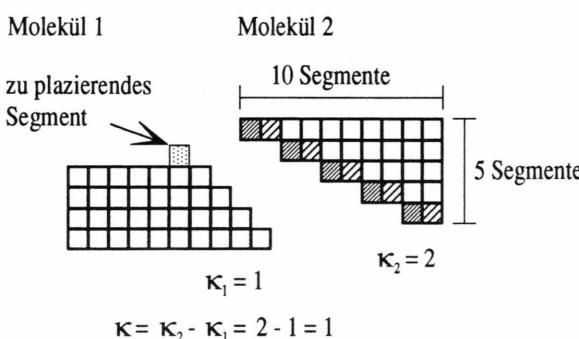


Abb. 5. Geometrische Wechselwirkung zweier geneigter Ränder.

- II. Äußerste Segmente der direkt oberhalb und unterhalb angrenzenden Zeilen.
- III. Sukzessives Auffüllen der restlichen Segmente der selben Zeilen.
- IV. Weiter mit Schritt II., bis das letzte Segment platziert ist.

Für die Segmente, die im Schritt I. platziert werden, ist $\lambda_{12}(k)$, wie im vorigen Abschnitt, gleich der Projektion des schon vorhandenen Teilchens 2 auf die Ordinate, und deshalb $\lambda_{12}(k) = 2R_2$, wobei R_2 den Radius eines Kreises der Sorte 2 bezeichnet.

Für diejenigen Segmente, welche im Schritt II. auf das Gitter gebracht werden, hängt der $\lambda_{12}(k)$ -Wert jedoch nicht nur von der Lage des Kreises 2 ab, sondern er variiert auch mit der Zeilennummer y_1 der aktuellen Zeile des Kreises 1. Man kann aus diesem Grund vorerst lediglich einen von y_1 abhängigen Wert $\lambda_{12}(k, y_1)$ ermitteln. Abbildung 5 zeigt, daß die Anzahl κ von Segmenten des schon vorhandenen Teilchens, welche die Plazierung eines äußersten Segments der nächsten Zeile des Moleküls 1 behindern können,

durch die Differenz der in jeder Zeile des Moleküls 2 und des Moleküls 1 überhängenden Segmente gegeben ist, d. h.,

$$\begin{aligned} \kappa &= \kappa_2 - \kappa_1 && \text{für } \kappa_2 > \kappa_1, \\ \kappa &= 0 && \text{für } \kappa_2 \leq \kappa_1. \end{aligned} \quad (33)$$

Geeignete Beziehungen für κ_1 und κ_2 sind aus den Funktionsgleichungen der betreffenden Kreisausschnitte des zu plazierenden Kreises 1,

$$x_1 = \sqrt{R_1^2 - y_1^2} \Rightarrow \kappa_1 = -\frac{dx_1}{dy_1} = \frac{y_1}{\sqrt{R_1^2 - y_1^2}} \quad (34)$$

und des adsorbierten Kreises 2,

$$x_2 = \sqrt{R_2^2 - y_2^2} \Rightarrow \kappa_2 = -\frac{dx_2}{dy_2} = \frac{y_2}{\sqrt{R_2^2 - y_2^2}} \quad (35)$$

erhältlich. Der Betrag von $\lambda_{12}(k, y_1)$ ergibt sich dann aus der Summe der κ -Werte aller Zeilen des adsorbier-ten Kreises. Diese Summe darf in Hinblick auf die geplante Grenzwertbildung $r_1 \rightarrow \infty$ aber auch als Integral formuliert werden:

$$\lambda_{12}(k, y_1) = \int_0^{R_2} \kappa(y_1, y_2) dy_2. \quad (36)$$

Unter Berücksichtigung von (33) bis (35) ergibt sich die Beziehung

$$\lambda_{12}(k, y_1) = \int_{y_2(\omega_{21})^{0.5}}^{R_2} \left(\frac{y_2}{\sqrt{R_2^2 - y_2^2}} - \frac{y_1}{\sqrt{R_1^2 - y_1^2}} \right) dy_2, \quad (37)$$

welche auf die Gleichung

$$\lambda_{12}(k, y_1) = \sqrt{\omega_{21}} \frac{R_1(R_1 - y_1)}{\sqrt{R_1^2 - y_1^2}} \quad (38)$$

führt. Bei den in Schritt III. platzierten Segmenten kann immer nur genau ein Randsegment des adsorbier-ten Teilchens den jeweils benötigten Gitterplatz blockieren, indem nämlich die zu installierende Zeile des Kreises 1 eine Tangente des Kreises 2 bildet. Da-mit kommt man zur Aufstellung der benötigten $\lambda_{12}(k)$ -Werte (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2.

Zu platzierendes Segment	$\lambda_{12}(k)$	Häufigkeit
Mittelzeile (I)	$2R_2$	$2R_1 - 1$
Äußerste Segmente der Zeile y_1 (II)	$\sqrt{\omega_{21}} \frac{R_1(R_1 - y_1)}{\sqrt{R_1^2 - y_1^2}}$	4
Alle anderen (III)	1	$r_1 - 6R_1 + 12$

Bei der Anwendung von (12) auf diese $\lambda_{12}(k)$ -Werte hat man aber im Falle der im Schritt II. plazierten Segmente als Folge der y_1 -Abhängigkeit von $\lambda_{12}(k)$ die Summe über alle Zeilen y_1 auszurechnen. Wenn man diese Summe in Anbetracht der hohen r_1 -Werte als Integral formuliert, dann erhält man den Ausdruck

$$\begin{aligned}\lambda_{12} = \frac{1}{r_1 - 1} & \left(4\sqrt{\omega_{21}} \left(R_1(R_1 - 1) \right. \right. \\ & \left. \left. + \int_0^{R_1} \frac{R_1(R_1 - y_1)}{\sqrt{R_1^2 - y_1^2}} dy_1 \right) + r_1 - 6R_1 + 12 \right).\end{aligned}\quad (39)$$

Nach der Ausrechnung des Integrals und Vollziehung des Grenzüberganges $r_1 \rightarrow \infty$ erhält man für λ_{12} einen nach der komplexen Herleitung überraschend einfachen Ausdruck:

$$\lambda_{12} = 2\sqrt{\omega_{21}} + 1. \quad (40)$$

Ein identischer Ausdruck war zuvor auch für die geometrische Wechselwirkung zwischen parallel orientierten Rechtecken mit gleichem Kantenverhältnis bzw. zwischen parallelen Quadraten gefunden worden.

Verallgemeinerungen

Die in den vorangegangenen Abschnitten erzielten Ergebnisse haben gezeigt, daß offenbar jeder λ_{ij} -Wert aus zwei Anteilen zusammengesetzt ist. Ein absoluter Anteil, der zugleich einen Minimalwert darstellt, resultiert aus der Plazierung aller im Inneren des betreffenden Teilchens liegenden Segmente und hat den Wert $\lambda_{ij,abs} = 1$. Der andere Anteil wird durch das Produkt aus der Wurzel des Größenverhältnisses ω_{ji} der beteiligten Moleküle und einem ausschließlich für die geometrische Form der Teilchen charakteristischen Wert $\lambda_{ij,geo}$ gebildet. Letzterer ist das Resultat der Wechselwirkungen zwischen den Randsegmenten beider Teilchen und hat wegen der Ausdehnung der adsorbierten Teilchen in zwei Dimensionen den Minimalwert $\lambda_{ij,geo} \geq 2$. Für λ_{ij} kann man daher auch schreiben

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ij,geo} \sqrt{\omega_{ji}} + 1. \quad (41)$$

Wenn ein λ_{ij} -Wert für die geometrische Wechselwirkung zwischen Teilchen gleicher Größe bekannt ist ($\omega_{ij} = 1$), dann kann (41) zur Berechnung der λ_{ij} -Werte für Teilchen gleicher geometrischer Formen aber unterschiedlicher Molekülgrößen benutzt wer-

den, indem man $\lambda_{ij,geo}$ nach der Gleichung

$$\lambda_{ij,geo} = \lambda_{ij} - 1 \quad (42)$$

ermittelt und in (41) einsetzt.

4. Bestimmung der Geometrie-Parameter durch Monte-Carlo-Simulation

Während man durch die Modellrechnungen nicht nur zu einem tieferen Verständnis der gegenseitigen geometrischen Behinderung adsorbierter Teilchen auf einer kontinuierlichen Fläche gelangt ist, sondern zugleich konkrete Werte der Geometrie-Parameter für einfache Teilchenformen im Rahmen der Modellvorstellungen erhalten wurden, können Computerexperimente dabei helfen, die auf diese Weise ermittelten λ_{ij} -Werte zu überprüfen und darüber hinaus λ_{ij} -Werte für noch andere geometrische Teilchenformen zu bestimmen.

Ein quadratischer Ausschnitt der Oberfläche mit der Größe 1×1 (willkürliche Einheiten) wird gewählt, wobei die Ränder die periodische Randbedingung erfüllen. Die Teilchen werden auf der Oberfläche durch zweidimensionale geometrische Figuren repräsentiert, deren Lage durch je eine x -Koordinate, eine y -Koordinate und gegebenenfalls durch einen Drehwinkel δ (vgl. Abb. 2) eindeutig definiert sind.

Die Aufgabe der Simulation besteht nun darin, zufällige Konfigurationen mit der gewünschten Anzahl von N_j Teilchen der Sorte j und der Größe σ_j zu erstellen. Da keine energetischen Wechselwirkungen zwischen den Adteilchen zu berücksichtigen sind, haben alle Konfigurationen den gleichen Energiegehalt, so daß eine vereinfachte Monte-Carlo-Simulation verwendet werden kann. Zur Durchführung einer Simulation wird die Oberfläche zunächst mit den N_j Teilchen vorbelegt. Anschließend wird die aktuelle Konfiguration im Wechsel so lange durch eine vorgegebene Anzahl von Platzwechseln geändert und analysiert, bis ein Gleichgewichtszustand über einen längeren Zeitraum gehalten wird.

Die Art und Weise, wie die Startkonfiguration erzeugt wird, spielt für die Lage des Gleichgewichtes keine Rolle. Es hat sich aber herausgestellt, daß die Dauer bis zur Gleichgewichtseinstellung dann am kürzesten ist, wenn bei der Vorbelegung jeweils eine Gruppe von Teilchen sukzessive, also irreversibel auf die Oberfläche gebracht wird, vor der Plazierung der nächsten Gruppe von Teilchen jedoch das System

durch eine adäquate Anzahl von Platzwechseln wieder nahe an das Gleichgewicht gebracht wird. Auf diese Weise entfernt sich das System nie zu weit von seinem Gleichgewichtszustand und ermöglicht dadurch die Vorbelegung mit einem höheren Beladungsgrad, als es bei einer ausschließlich durch irreversible Adsorption erzeugten Vorbelegung möglich wäre (s. z. B. [9, 10]).

Die Analysen der Konfigurationen sollen nicht nur Aufschluß darüber geben, ob das System um einen Gleichgewichtszustand fluktuiert, sondern Ziel ist es, Werte für die Geometrie-Parameter λ_{ij} zu gewinnen. Zu diesem Zweck ermittelt man durch eine ausreichende Anzahl an Stichproben die Wahrscheinlichkeit $w_i(N_j)$, daß ein zusätzlich zu den N_j Teilchen der Sorte j auf die Oberfläche gebrachtes Teilchen der Sorte i mit keinem der vorhandenen Teilchen überlappt. Wenn alle bereits adsorbierten Teilchen derselben Sorte j angehören, dann ist diese Wahrscheinlichkeit nach dem Modell der kontinuierlichen Oberfläche gegeben durch die Beziehung

$$\begin{aligned} w_i(N_j) &= \frac{v_i(N, N_j)}{N} \\ &= \frac{N - r_j N_j}{N} \prod_{k=2}^{r_i} \frac{N - r_j N_j - k + 1}{N - (r_j - \lambda_{ij}) N_j - k + 1}. \end{aligned} \quad (43)$$

Führt man schon hier die Abkürzung

$$\theta_j = \frac{r_j N_j}{N} = \sigma_j N_j \quad (44)$$

ein und approximiert den Produktterm durch eine Potenz, dann erhält man den Ausdruck

$$w_i(\theta_j) = (1 - \theta_j) \left(\frac{1 - \theta_j}{1 - \theta_j + \frac{\lambda_{ij}}{r_j} \theta_j} \right)^{r_i - 1}. \quad (45)$$

Der Übergang zu einer kontinuierlichen Oberfläche kann nun durch Vollziehung des Grenzüberganges $r_i \rightarrow \infty$ erfolgen und führt, wenn die Teilchen der Sorten i und j den gleichen Platzbedarf haben, zu der Beziehung

$$\lambda_{ij} = \frac{1 - \theta_j}{\theta_j} \ln \left(\frac{1 - \theta_j}{w_i(\theta_j)} \right), \quad (46)$$

die die Berechnung eines λ_{ij} -Wertes aus der Wahrscheinlichkeit $w_i(\theta_j)$ gestattet. Diese Gleichung stellt somit eine Verbindung zwischen dem Modell der kontinuierlichen Oberfläche und dem Computerexperi-

ment her und bildet deshalb die Basis für die Ermittlung von λ_{ij} -Werten aus Simulationsergebnissen.

Abbildung 6 zeigt die Fluktuationen der durch Stichproben ermittelten Werte der Wahrscheinlichkeit $w_i(\theta_i)$ um ihre Gleichgewichtswerte für verschiedene Bedeckungsgrade θ_i am Beispiel kreisförmiger Teilchen. In Abb. 7 sind die aus den Mittelwerten der w_i -Werte nach (46) berechneten λ_{ii} -Werte für kreisförmige und parallel bzw. beliebig angeordnete quadratische Figuren in Abhängigkeit vom Beladungsgrad θ_i aufgetragen. Es wird deutlich, daß die aus den Simulationsergebnissen gewonnenen Werte für den Geometrie-Parameter bei kleinen Beladungsgraden im Rahmen der statistischen Schwankungen mit den aus den Modellrechnungen erhaltenen Werten von $\lambda_{ii} = 3$ bzw. $\lambda_{ii} = 3,546$ übereinstimmen. Bei höheren Beladungsgraden bis $\theta_i \approx 0,5$ steigen die Simulationswerte aber um 20 bis 50% an. Bedeckungsgrade oberhalb von 50% sind schwer zu simulieren, da das System infolge der Fluktuationen immer irgendwann in eine Situation gerät, in der praktisch keine Teilchen mehr plaziert werden können, so daß die Konfiguration in diesem Zustand eingefroren wird. Eine Vergrößerung des Systems könnte hier noch Abhilfe schaffen, doch steigen die Rechenzeiten dann schnell in inpraktikable Dimensionen.

Diese drei durch Simulation getesteten Fälle machen deutlich, daß die berechneten Werte für die Geometrie-Parameter im Rahmen des Modells zwar korrekt sind, daß aber die verwendeten Näherungen bei der statistischen Beschreibung der Monoschicht nur bei kleinen Beladungsgraden keinen merklichen Einfluß auf das Ergebnis haben. Bei höheren Beladungsgraden zeigt der Anstieg der λ_{ii} -Werte, daß die Wahrscheinlichkeit $w_i(\theta_i)$ durch das CS-Modell etwas zu hoch eingeschätzt wird. Bei der Anwendung des Modells auf reale Systeme ist aber festzustellen, daß die Beladungsgrade in den meisten Fällen ohnehin keine größeren Werte als $\theta_i \approx 0,3$ erreichen, so daß die berechneten Werte für die Geometrie-Parameter in guter Näherung verwendet werden können.

5. Anwendung des CS-Modells

Die Anwendung des Continuous-Surface-Modells (CS-Modell) zur Beschreibung experimenteller Adsorptionsdaten reiner Komponenten und zur Vorausberechnung von Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichten bereitet keine grundsätzlichen Pro-

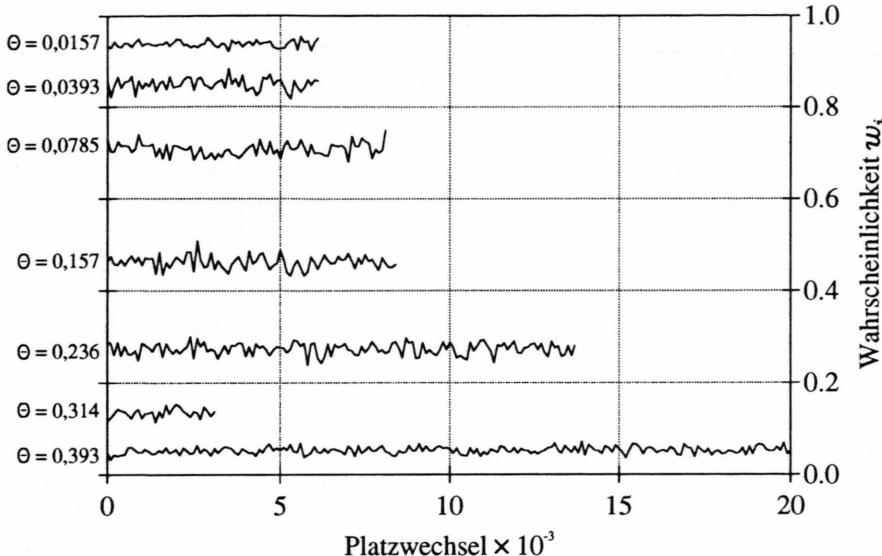


Abb. 6. Fluktuation der w_i -Werte bei der simulierten Adsorption kreisförmiger Teilchen.

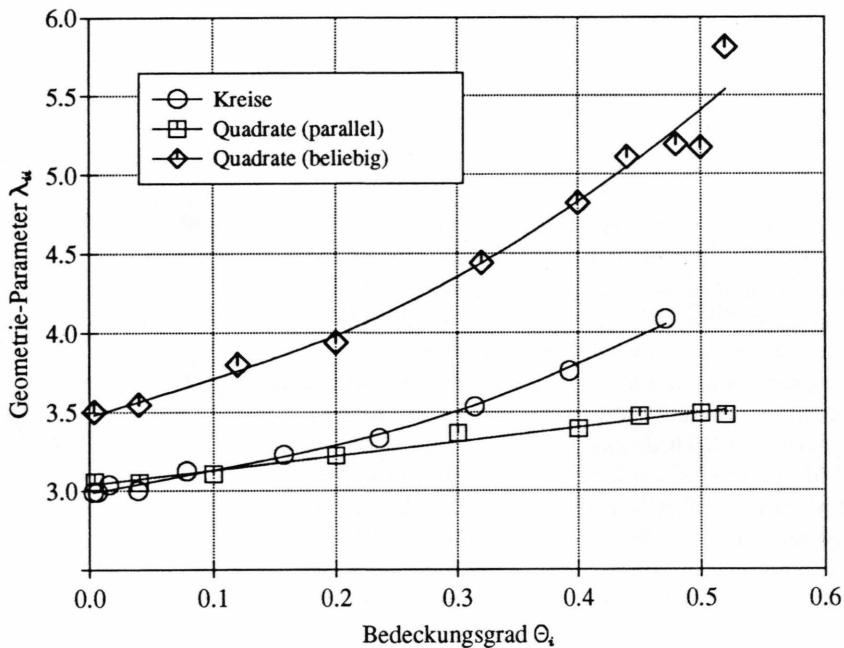


Abb. 7. Simulationswerte des Geometrie-Parameters für verschiedene Teilchenformen.

bleme. Durch nichtlineare Regression wird die Isothermengleichung nach dem CS-Modell in der Form

$$K_i p_i = \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} \exp\left(\frac{\lambda_{ii} \theta_i}{1 - \theta_i}\right) \quad (47)$$

mit den Parametern K_i und n_i^∞ an die Adsorptionsdaten der reinen Komponente i angepaßt, wobei der

Geometrie-Parameter λ_{ii} beispielsweise aus Moleküldaten in Verbindung mit den Modellrechnungen vorher abzuschätzen ist. Zur Vorausberechnung der Ko-adsorptionsisotherme eines Adsorptionssystems mit den beiden Komponenten 1 und 2 auf der Grundlage der Adsorptionsdaten der reinen Substanzen sind zusätzlich die Geometrie-Parameter λ_{12} und λ_{21} nach den beschriebenen Methoden zu berechnen. Da auch

die effektiven Größenverhältnisse ω_{12} bzw. ω_{21} der beteiligten Molekülsorten aus den experimentell ermittelten Monoschichtkapazitäten gewonnen werden können (s. (27)), sind sämtliche Parameter, die für die Anwendung der Mehrkomponenten-Adsorptionsisothermen nach dem CS-Modell benötigt werden, verfügbar. Die Berechnung der Koadsorptionsisotherme erfolgt schließlich durch simultane Lösung der beiden Koadsorptionsisothermen für die Komponenten $i = 1$ und $i = 2$ nach einem iterativen Verfahren.

Bei der Vorausberechnung der Koadsorption unterschiedlich großer Moleküle verschiedener Gase, wie Freone, Kohlenwasserstoffe und anorganischer Gase, auf Aktivkohle und porösem Siliciumdioxid waren durch die Anwendung des CS-Modells dann befriedigende Übereinstimmung mit experimentellen Koadsorptionsdaten und eine Verbesserung gegenüber üblicherweise verwendeten Modellen zu erzielen, wenn sich die Systeme nicht durch besonders ausgeprägte Nichtidealität auszeichneten [8, 11].

Zusammenfassung

Die Entwicklung zuverlässiger Methoden für die Vorausberechnung von Mehrkomponenten-Adsorptionsisothermen auf der Basis experimentell bestimmter Adsorptionsisothermen der reinen Adsorptiva erfordert ein umfassendes Verständnis aller möglichen Einflußgrößen. Bei der mathematischen Modellierung von Koadsorptionsprozessen, an denen Teilchen unterschiedlicher Molekülgrößen beteiligt sind, wird deutlich, daß die klassischen Konzepte, wie das Langmuir-Modell, in diesem Fall nicht anwendbar sind. Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik wurde das CS-Modell für die Koadsorption unterschiedlich großer Teilchen auf einer kontinuierlichen Oberfläche entwickelt. Der unterschiedlichen geometrischen Form der Adteilchen wird in diesem Modell durch die Einführung von Geometrie-Parametern Rechnung getragen.

Da Modellrechnungen und Monte-Carlo-Simulationen die Bestimmung der Geometrie-Parameter aus Moleküldaten ermöglichen, ist das CS-Modell zur Vorausberechnung von Mehrkomponenten-Adsorptionsisothermen geeignet. Die Übereinstimmung mit experimentellen Koadsorptionsdaten ist mit Ausnahme stark nichtidealster Systeme befriedigend.

Verzeichnis der wichtigsten Symbole

ε	Adsorptionsenergie eines Teilchens	J
θ	Bedeckungsgrad	
λ_{ij}	Geometrie-Parameter	
μ_i^0	chemisches Standardpotential	J/mol
μ	chemisches Potential	J/mol
σ	Platzbedarf eines Adteilchens	\AA^2
τ	Verhältnis von Länge zu Breite eines Teilchens	
ω_{ij}	Verhältnis des Platzbedarfs der Adteilchen	
F	Helmholtz-Energie	J/mol
k	Boltzmann-Konstante	J/K
K	Adsorptionskonstante	1/mbar
m	Summe aller adsorbierten Teilchen	
N	Anzahl der Adsorptionsplätze	
N_0	Anzahl freier Gitterplätze	
N_j	Teilchenzahl	
n^∞	Monoschichtkapazität	mol/kg
p	Druck	mbar
r_i	durch ein Adteilchen der Sorte i besetzte Gitterplätze	
T	Temperatur	K
z	Koordinationszahl des Gitters	
Z_i	molekulare Zustandssumme eines isolierten Admoleküls i	
Z	kanonische Zustandssumme	
Z_K	Konfigurationszustandssumme	

- [1] E. C. Markham and A. F. Benton, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 497 (1931).
- [2] S. Scholl, M. Schachtl, W. Sievers, and A. Mersmann, Chem. Eng. Technol. **14**, 311 (1991).
- [3] D. Avnir, D. Farin, and P. Pfeifer, J. Chem. Phys. **79**, 3566 (1983).
- [4] F. Gottsleben and D. Hesse, Hung. J. Ind. Chem. **20**, 121 (1992).
- [5] C. Meyer and D. Hesse, Chem.-Ing.-Tech. **65**, 1478 (1993).
- [6] T. L. Hill, Statistical Mechanics, McGraw-Hill Book Comp., New York (1956).
- [7] C. Meyer and D. Hesse, Chem. Eng. Technol. **17**, 119 (1994).
- [8] C. Meyer, Einfluß von Molekülgrößen auf Koadsorptionsprozesse aus der Gasphase: Messung – Modellierung – Simulation (Dissertation/Hannover 1994), Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, VDI-Verlag, Düsseldorf 1994.
- [9] P. Schaaf and J. Talbot, Phys. Rev. Lett. **62**, 175 (1989).
- [10] P. C. Hemmer, J. Statist. Phys. **57**, 865 (1989).
- [11] Fischer, J., Diplomarbeit, Hannover 1994.