



Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2013



Montmorillonit nanokompozitok vizsgálata számítási kémiai módszerekkel

Készítette: Táborosi Attila

Témavezető: Dr. Kurdi Róbert
egyetemi adjunktus

Pannon Egyetem
Mérnöki Kar
Környezetmérnök B.Sc. Szak
Környezetmérnöki Intézet
2012

Kivonat

Munkám alapvető célja a montmorillonit-didodecil-dimetil-ammónium (MMT-DDDMA) komplex szerkezetvizsgálata volt, a kísérletes úton meghatározott kationcsere-kapacitás (CEC – Cation Exchange Capacity), illetve az ehhez tartozó bázislap távolság függvényében. Nem foglalkoztam az egyes szerkezetekhez tartozó pontos energia értékek kiszámításával, de a molekulamechanikai módszer használatával az egyes szerkezetekhez tartozó energiaértékek tekintetében relatív sorrendet tudtam felállítani.

A kísérletes módszerek során R.L. Frost és munkatársai a montmorillonit bázikus kationjait DDDMA kationra cserélték le. A MMT-DDDMA komplex modellezéséhez ezért szükséges volt a csere-kation konformáció analízisének elvégzésére is, az interkalálószer (DDDMA) legstabilabb állapotának megállapítása érdekében.

Elvégeztem mind az „üres”, mind az interkalált MMT illetve MMT-komplex rácsszerkezetének meghatározását különböző ioncsere-kapacitás értékek függvényében. Az így kapott szerkezeteket illetve bázislap távolság értékeket korreláltattam, a kísérletes úton meghatározott röntgendiffrakciós mérési adatokkal.

Megállapítottam, hogy korlátai ellenére is jól használható a molekulamechanikai módszer a nagy atomszámú montmorillonit-komplex szerkezetének felderítésére és a kísérleti adatokból tett következtetéseket a számításos módszerek jól kiegészítik.

Abstract

In my work the basic goal was to exam the montmorillonite-didodecyl-dimethyl-ammonium (MMT-DDDMA) complex structure as function of CEC (Cation Exchange Capacity) and basal spacing which were determined with experimental work. I didn't deal with different structure energies, but with the molecular modeling method I could set up an energy order between the different structures.

In the experimental work R.L. Frost and fellow workers exchanged the montmorillonite's cations to DDDMA cations. Therefore conformation analysis needed to be done for the exchange-cation (DDDMA) to find out the most stable state.

I defined both the "empty" and intercalated MMT or rather MMT-complex grid structure as function of different cation exchange capacity. I compared the obtained structures with X-ray diffraction results.

I determined that the molecular modeling method can be used well to find out montmorillonite-complex structures which consist of big amount of atoms and the computational methods expand well the experimental results.

Tartalom

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. Az agyagásványok	2
2.2. Az agyagásványok csoportosítása	3
2.3. A vizsgált agyagásvány: Montmorillonit	3
2.4. A röntgendiffrakciós módszer (XRD)	4
2.5. Az alkalmazott módszer	5
2.6. A molekulamechanikai erőter (MM)	6
2.6.1. Kötő kölcsönhatások	6
2.6.2. Nemkötő kölcsönhatások	8
3. Kísérleti rész	10
3.1. Célkitűzés	10
3.2. DDDMA konformáció analízise	10
3.3. Az „üres” montmorillonit rácsszerkezetének meghatározása	13
3.4. A MMT-DDDMA komplex szerkezetének meghatározása	16
3.5. Az XRD adatok összehasonlítása a kapott eredményekkel	19
4. Összefoglalás	21
5. Kitekintés	22

Köszönetnyilvánítás

Irodalomjegyzék

Ábrajegyzék

Fogalomtár

1. Bevezetés

A montmorillonit TOT vagy 2:1 típusú agyagásvány (MMT). Állandó negatív felületi töltését a rétegeközi kationok (általában bázikus kationok: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} és Mg^{2+}) semlegesítik, amelyek természetes körülmények között könnyen lecserélhetők. Ezért a montmorillonit a környezetvédelmi technológiákban is fontos szerepet tölt be, mint a hulladéktárolók lehetséges szigetelőanyaga, vagy természetes adszorbens. Újabban agyagásvány hibridanyagok előállításában is nagy szerepet kap. A bázikus kationok szennyező nehézfémekre vagy szerves ionokra való lecserélése a mobilitást lecsökkenti, valamint a szennyezés másodnyersanyagként való hasznosítását is lehetővé teszi. Az agyagásvány hibridanyagoknak anyagtudományi jelentőségük is figyelemre méltó (katalizátorok, felületi bevonatok, speciális tulajdonságú kompozitok).

A számításhoz kémiai módszereket ma már egyre gyakrabban és hatékonyabban használják a kísérleti módszerek kiegészítésére (esetenként helyettesítésére), köszönhetően az informatika rohamos fejlődésének és a számítógépek teljesítménynövekedésének. Segítségükkel a laboratóriumi munkák tervezhetőbbé válnak, a reakcióidők és a laboridő lerövidíthető.

A számításhoz kémiai módszerek nagy kihívása a nagy atomszámú rendszerek kezelése. A molekulamechanikai módszer jól alkalmazható az óriásmolekulák vagy a nagy atomszámú rendszerek, komplexek szerkezetének meghatározására. Nagy előnye a gyors számítás, de a szerkezetekhez tartozó energiát pontatlanul számolja, így csak egyfajta relatív energia sorrendet tudunk felállítani. Azokban az esetekben, ahol a preparáció további lépéseit a stabilitást befolyásoló paraméterek függvényében kell megválasztani, ez az információ is óriási segítség a laboratóriumi munkában.

A dolgozatban a MMT- didodecil-dimetil-ammonium (DDDMA) komplex molekulamechanikai erőter (Spartan 10; MMFF94) segítségével modellezett szerkezetét mutatom be. Meghatároztam a MMT-DDDMA komplex szerkezeti geometriáit és a hozzájuk tartozó relatív energiákat. A szerkezeti geometria alapján számolt bázislap értékek jól közelítették a kísérleti adatokat.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Az agyagásványok

Az agyagásványok a szilikátokon belül a filloszilikátok, vagy más néven a rétegszilikátok csoportjába tartoznak. A Si-tetraéderek, valamint az Al-oktaéderek által alkotott síkok összekapcsolódása rendkívül változatos szerkezeteket eredményez.

A rétegszilikátok sokféle magmás, metamorf és üledékes kőzet uralkodó vagy járulékos alkotói. Emellett számos talajtípusok ásványi komponensei között is sokszor megtalálhatóak. Összességében mintegy 5%-kal vesznek részt a földkéreg felépítésében, viszont arányuk a felszínen és a felszín közelében ennél azonban sokkal nagyobb. [1]

Jelenlétük a növényvilág szempontjából nagy fontosságú, mivel a száraz időjárási viszonyok között a talaj részben a rétegszilikátok segítségével tartja meg a vizet. A növények jelentős létfontosságú kémiai elemhez is a filloszilikátok közreműködésével jutnak hozzá. Fontos még megemlíteni, hogy az élővilág jelenléte, sőt minősége nagymértékben az adott helyen előforduló rétegszilikátoktól függ. [1]

Az agyagásványokat felületi tulajdonságaiktól függően széles körben alkalmazzák a kerámia iparban, adalékként a polimer, a gyógyszer és a gumiiparban, a reológiai¹ tulajdonságokat javító komponensként a különféle festékekben és kozmetikumokban, illetve az elektronikai iparban. [2, 3] Általában az ipari érdeklődésre számot tartó agyagásványok egy vagy két polimerizált szilikát-oxigén tetraéderes rétegből és egy polimerizált alumínium vagy magnézium oxigén/hidroxil oktaéderes rétegből állnak, melyek egymás felett helyezkednek el. [4]

¹ lásd Fogalomtár

2.2. Az agyagásványok csoportosítása

Az agyagásványokat csoportosíthatjuk a rétegkomplexumokat felépítő rétegek száma alapján:

- TO típusú ásványok (1:1): az ásványt felépítő rétegkomplexumok két rétegből állnak
- TOT típusú ásványok (2:1): az ásványt felépítő rétegkomplexumok három rétegből állnak
- TOTO típusú ásványok (2:2): az ásványt felépítő rétegkomplexumok négy rétegből állnak.

A kísérletim során a TOT típusúak közül, a montmorillonit agyagásványt vizsgáltam.

2.3. A vizsgált agyagásvány: Montmorillonit

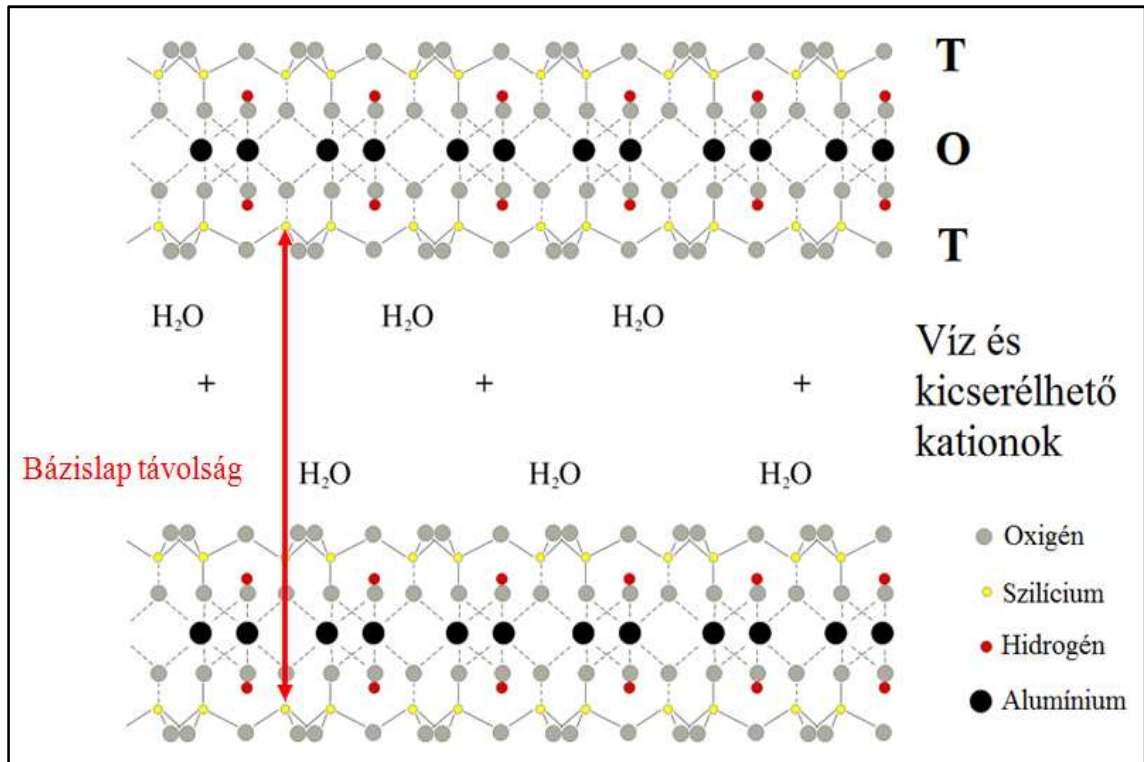
A montmorillonit TOT, vagy 2:1 típusú rétegszilikát, amelyben a tetraéderes (T) Si-ot tartalmazó rétegek között egy oktaéderes (O), általában Al(III)-ot tartalmazó réteg található, amely helyettesíthető Fe(III) vagy Mg(II) központi atommal. A T és O rétegek közös oxigén atomokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz és TOT réteg komplexumokat alakítanak ki. [6] (**1. ábra**)

A montmorillonit negatív felületi töltéssel rendelkezik az izomorf helyettesítésnek köszönhetően az oktaéderes lapoknál. Ezt a negatív felületi töltést a rétegek közötti kationok (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} és Mg^{2+}) kompenzálják. A kationok és a töltéssel rendelkező rétegek között erős kölcsönhatás lép fel, különösen a poláris oldószer jelenlétében és könnyen hidratáció jöhet létre. A rétegek közötti kationok lecserélődhetnek és jellemzően a rétegek közötti távolság megnövekszik (az agyagásvány megduzzad) többnyire a hidratált kationok miatt. A réteges szerkezetű agyagásványok szerves molekulákat/ionokat is interkalálhatnak². A montmorillonitok hidratációs és a dehidratációs reakcióihoz számos földtani folyamat társul, mint például a kőolaj vándorlása. [4]

A montmorillonit duzzadó képességét széles körben alkalmazzák különféle vegyületek interkalációjára, vagy nanohibridek, agyagásvány organokomplexek előállítására.

² lásd Fogalomtár

Intenzív kutatások folynak új tulajdonságú agyagásvány-polimer nanokompozitok³ előállítására, amelyek hőállóságát, szivárgási tényezőjét az autó és az elektronikai ipar hasznosítja, vagy speciális felületi bevonatként használhatók. [4]



1. ábra: A montmorillonit szerkezeti képe

Az agyagásványok szerkezetéről, az interkaláció elméleti hátteréről és az agyagásvány organokomplexek szerkezetéről megszerzett tudásunk az agyagásvány nanostruktúrák és nanohibridek és speciális kompozitok előállítását segíti. Ebben a folyamatban mind a kísérleti (például a bázislap távolságok⁴ megállapítása röntgen diffrakciós módszerekkel [7]), mind a számítási kémiai módszerekre támaszkodnunk kell.

2.4. A röntgendiffrakciós módszer (XRD)

Az egyik legfontosabb módszer a molekulaszerkezet meghatározására a röntgendiffrakció. Szilárd anyagok kristályos szerkezete azonos típusú atomok ismétlődő síkjaiból épül fel. Amikor a rétegekre röntgensugarat bocsátunk, a sugár

³ lásd Fogalomtár

⁴ lásd Fogalomtár

visszaverődik a felületről. A kristályrácson elhajolt röntgensugarak pontsorozatot hagynak egy fényérzékeny lemezen, azaz diffrakciós képet kapunk. Ebből az atomok helyzete meghatározható a kristályban. [8]

Frost és munkatársai spektroszkópai módszerekkel egyes szerves molekulák és a Na-montmorillonit közötti kationcsere⁵ következtében bekövetkező bázislap távolság változását határozták meg. [9] Vizsgálatokat végeztek hexadecil-trimetil-ammónium (HDTMA), dodecil-trimetil-ammónium (DDTMA) és didodecil-dimetil-ammónium (DDDMA) kationokkal környezetbarát adszorbensek előállítása céljából. Munkám során ezeket az adatokat használom, az ausztrál csoporttal való szakmai együttműködés keretében.

2.5. Az alkalmazott módszer

Az informatika fejlődésével, valamint a számítógépek teljesítménynövekedésével a számítási kémiai módszerek egyre hatékonyabbak. Legnagyobb előnyük, hogy a kísérletes módszerek mellett bizonyos korlátok között független módszerként használhatók és segítségükkel a kísérletes munka tervezhető és lerövidíthető. Az agyagásványok kutatásában is alkalmaztak már elméleti módszereket. Ilyen méretű rendszerekben azonban az elektronok egy részének elhanyagolásával is túl sok részecskével kellene dolgoznunk. A kvantumkémiai módszerek alkalmazásakor ezért a szakirodalomban minden esetben nagymértékű közelítéseket, egyszerűsítéseket alkalmaztak a vizsgálandó szerkezetek meghatározásakor. A számítási idő csökkentése érdekében maximalizálták a szerkezeteket felépítő atomok számát, vagy a geometriai optimalizálások alatt nem teljesen rugalmas szerkezetekkel dolgoztak. [10]

Munkám során ezeket a megkorlátásokat igyekeztem minimálisra csökkenteni, így a számításokhoz a molekulamechanika eszközrendszerét választottam. A molekulamechanika klasszikus mechanikán alapuló módszerei nagyméretű rendszerek modellezésére, szimulációjára alkalmasak. [11, 12] A rendszer leírása során az erőteret leíró matematikai függvény és a paraméter készlet megválasztása tekintetében nincs

⁵ lásd Fogalomtár

legjobb, az minden esetben a pontosság és a gyors számíthatóság közötti kompromisszum eredménye.

2.6. A molekulamechanikai erőter (MM)

A molekulamechanika nem tartozik a kvantumkémiai szerkezetvizsgáló módszerek közé. A molekulamechanikai módszerek a magok helyzetét úgy vizsgálják, hogy az elektronokat csak erőter révén veszik figyelembe.

A molekulamechanikában használatos erőterekben alkalmazott energiatagok kötő és nemkötő kölcsönhatások jellemzésére szolgálnak:

$$E_{\text{összes}} = E_{\text{vegyérték}} + E_{\text{nem-kötő}}.$$

Kötő kölcsönhatások közé többek között az egymással közvetlen kötésben lévő atomok között fellépő kötésnyújtási, a kötéshajlítási és a torziós kölcsönhatások tartoznak:

$$E_{\text{vegyérték}} = E_{\text{nyújtási}} + E_{\text{hajlítási}} + E_{\text{torziós}} + \dots.$$

A nemkötő kölcsönhatások közé tartoznak az egymáshoz közel lévő atomok között tapasztalható taszítás, az egymástól távol lévő atomok között kialakuló vonzás, valamint az elektrosztatikus effektusok [12]:

$$E_{\text{nem-kötő}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{H-kötés}}.$$

2.6.1. Kötő kölcsönhatások

Minden egyes kötéstávolságnak⁶ és kötésszögnek⁷ definiálhatunk egy egyensúlyi értéket. Ha a kötéstávolság eltér annak egyensúlyi értékétől, akkor ez energianövekedést eredményez. Ezt a következő egyenlettel írhatjuk le:

⁶ lásd Fogalomtár

⁷ lásd Fogalomtár

$$E_r = \frac{1}{2}k_r(r - r_0)^2$$

ahol:

k_r – a kötéshez tartozó erőállandó

r – számított kötéstávolság

r_0 – az egyensúlyi kötéstávolság.

Ugyanez az eset a kötésszög esetén is a következő egyenlet alkalmazható:

$$E_\theta = \frac{1}{2}k_\theta(\theta - \theta_0)^2$$

ahol:

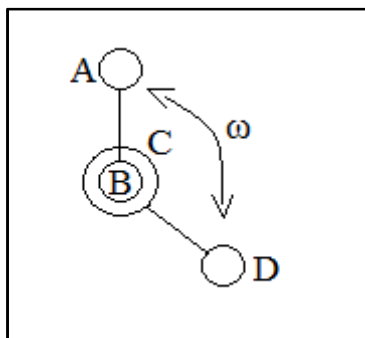
k_θ – kötésszöghöz tartozó erőállandó

θ – a számított kötésszög

θ_0 – az egyensúlyi kötésszög.

Ha egy molekula atomjai a kötések kölcsönös taszítása miatt egymáshoz képest nem fordulhatnak el szabadon, akkor torziós gátról beszélünk. Ezért bevezették a torziós gátra jellemző torziós energiát.

Ehhez első lépésben definiálni kell egy függő változót, a torziós szöget⁸.



2. ábra: A torziós szög

Mivel a torziós energiagátat leíró görbe a torziós szög koszinuszával arányos, ezért a molekulamechanikában a következő egyszerű képlettel írják le az energiát:

⁸ lásd Fogalomtár

$$E_{\omega} = k_{\omega}(1 - 3\cos\omega)$$

ahol:

k_{ω} – a torziós szöghöz tartozó erőállandó

ω – a torziós szög

Bonyolultabb rendszereknél, szerkezeteknél azonban az egyenlet csak részben alkalmas az energia leírására. A Fourier-sor alkalmazásával

$$E_{\omega} = \sum_j \frac{1}{2} E_j (1 - \cos(j\omega))$$

majd az első három tag kifejtésével, megkapjuk a molekulamechanikában használt egyenletet

$$E_{\omega} = \sum \left[\frac{E_1}{2} (1 + \cos\omega) + \frac{E_2}{2} (1 - \cos 2\omega) + \frac{E_3}{2} (1 + \cos 3\omega) \right]$$

ahol:

E_j – a Fourier koefficiens.

Az egyes tagokhoz fizikai értelem is kapcsolható, nevezetesen az első tag a dipólus-dipólus kölcsönhatásból származik. A második tag a telített kötés körüli gátolt rotáció esetén a hiperkonjugációra, telítetlen kötés esetén a konjugációra utal. A harmadikat a térbeli hatásoknak tulajdonítható.[12]

2.6.2. Nemkötő kölcsönhatások

A molekulaszervezet pontosabb energetikai jellemzésére a nyújtási-hajlítási taggal közelített 1,3 nemkötő kölcsönhatás mellett egyéb intramolekuláris kölcsönhatásokat is figyelembe vesz az MM, melyek közül a van der Waals kölcsönhatás a legfontosabb.

A van der Waals három részből tevődik össze, melyek a dipólusnyomatékkal és töltéssel nem rendelkező molekulákra jellemző diszperziós kölcsönhatás, a dipólusnyomatékkal

rendelkező atomok dipól-dipól kölcsönhatások energiája és az effektív töltések között fellépő Coulomb erők energiája.

A van der Waals-jellegű másodlagos kölcsönhatások egyidejű számítására a Lennard-Jones potenciált alkalmazzák:

$$E_{vdW} = \sum_{ij \ni vdw} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right]$$

ahol:

első tag – a kis távolságokban jelentkező taszítás

második tag – a nagy távolságokban jelentkező vonzás

A_{ij} és B_{ij} – egyes atomokra vagy atompárok.

A töltések között kialakuló nemkötő kölcsönhatások számolására az erőkterek többségében a Columb-potenciált alkalmazzák:

$$E_{Coulomb} = \sum_{ij \ni Coulomb} \left[\frac{q_i q_j}{D R_{ij}} \right]$$

ahol:

q_i és q_j – atomi töltések

R_{ij} – köztük lévő távolság

D – dielektromos állandó

Az intra- vagy intermolekuláris H-kötés leírására pedig a következő egyenlet használható:

$$E_{H-kötés} = \sum_{ij \ni H-kötés} \left[\frac{C_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{R_{ij}^{10}} \right]$$

Ezt a tagot nem minden molekulamechanikai erőterben építik be, mivel kvantumkémiai számításokkal bizonyították, hogy az ilyen másodlagos kötések egyszerű elektrosztatikus kölcsönhatásokkal is modellezhetőek.[12]

3. Kísérleti rész

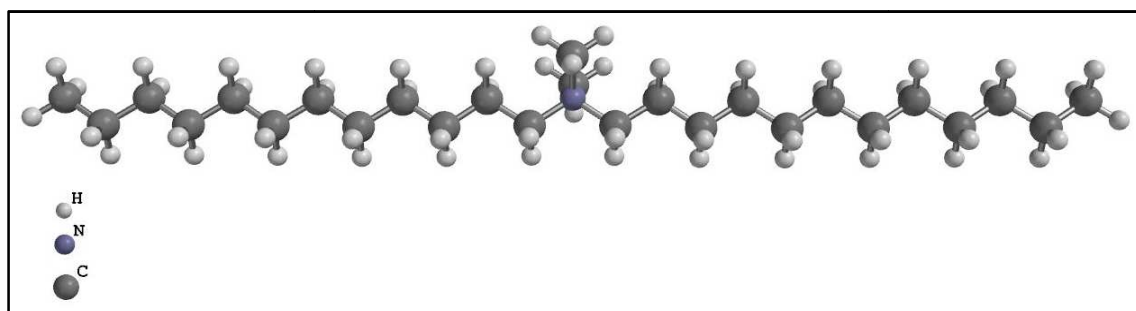
3.1. Célkitűzés

Elsődleges célom az volt, hogy a kísérleti úton megállapított kationcsere (CEC) értékekhez tartozó bázislap távolságok esetén meghatározzam, hogy az MMT-DDDMA komplex milyen lehetséges szerkezetet vehet fel a rétegek közti térben. Nem volt célom a szerkezetekhez tartozó pontos energia értékek meghatározása. A molekulamechanikai módszerből adódóan viszont a szerkezetek között relatív energia sorrendet tudtam felállítani.

A kémiai számításokat minden esetben az általam rendelkezésre álló Spartan 10 for Windows program MMFF erőterével végeztem el.

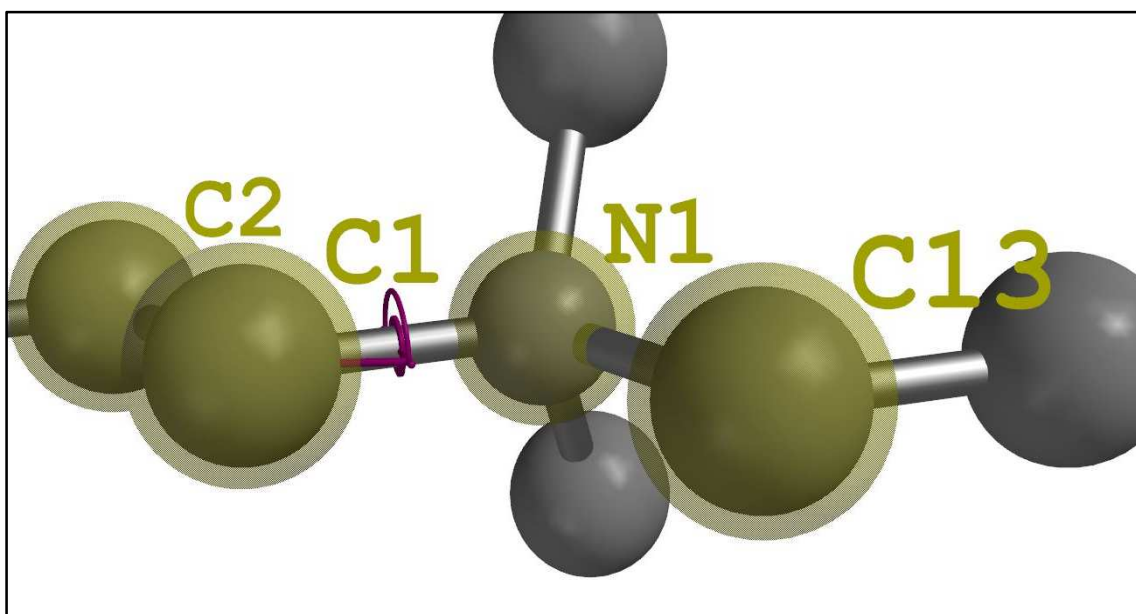
3.2. DDDMA konformáció analízise

Frost és munkatársai DDDMA kationt használták a különböző rétegek közti kationok lecserélésére. Ezért első lépésként az ion konformáció analízisét végeztem el annak érdekében, hogy megtaláljam az interkalálószer legstabilabb állapotát. A **3. ábrán** látható a felépített reagens, amely 83 db atomból áll.



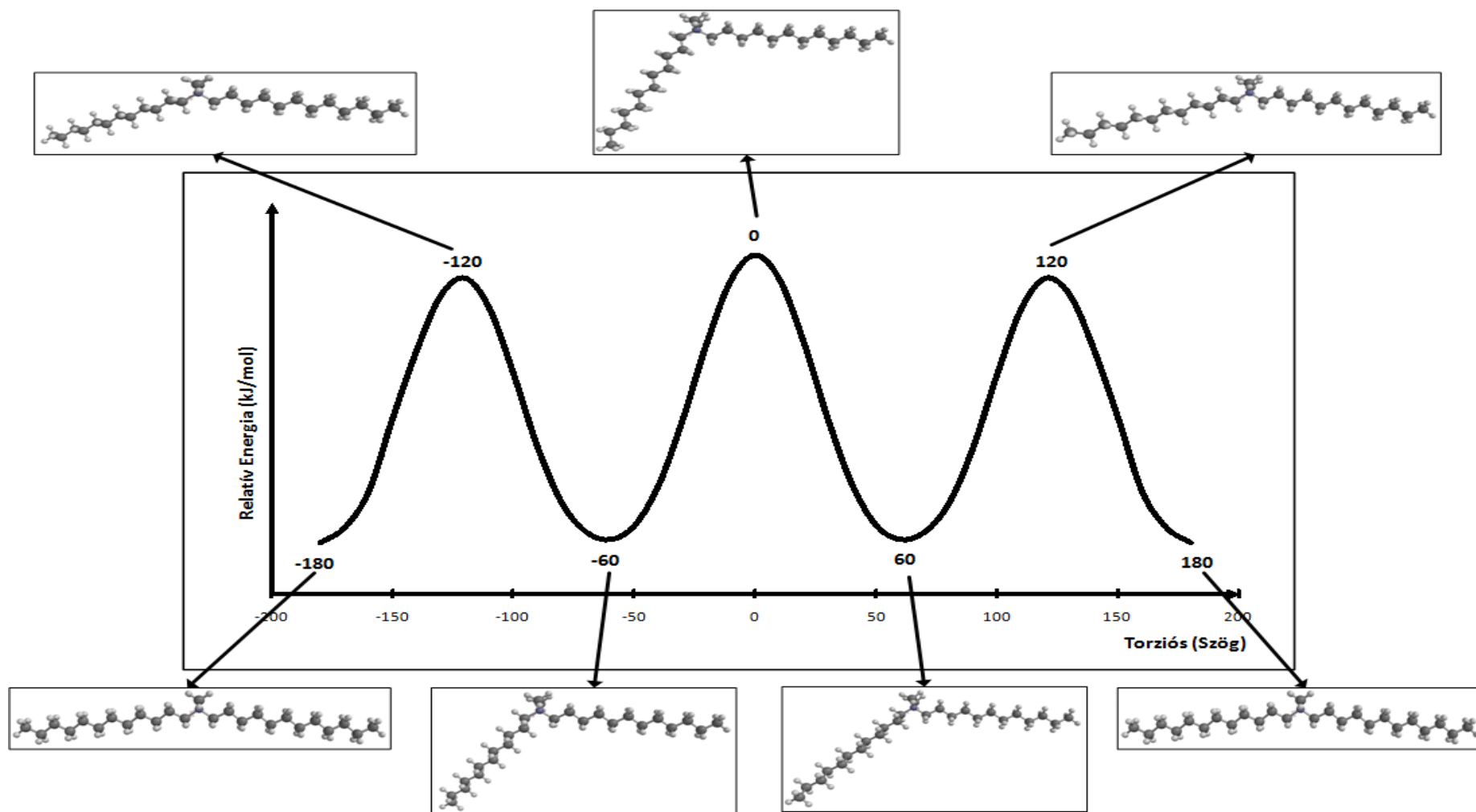
3. ábra: A DDDMA kation

A megépítés után az **4. ábrán** bemutatott torziós szöget 10^0 -ként változtattam, miközben lépésenként meghatároztam az adott szerkezetekhez tartozó energiákat. (Az optimalizálás alatt csak a bemutatott torziós szöget tartottam a rögzített értékeken a molekula többi része szabadon rezeghetett.) A kapott eredményeket diagramon ábrázoltam a relatív energia és a torziós szög függvényében (**5. ábra**).



4. ábra: A kiválasztott torziós szög (C2-C1-N1-C13)

Az eredmények alapján 1 db globális minimumot, 2 db lokális minimumot, illetve 2 db lokális maximumot és 1 db globális maximumot kaptam. A globális minimum 180° (-180°)– nál található. (A $+180^\circ$ és -180° értékek ugyanazt a szerkezetet jelölik!) A 2 db lokális minimum 60° és -60° rajzolódik ki, itt a szerkezet egy V alakot vesz fel. A további számítások során a 180° -os konformert használtam.

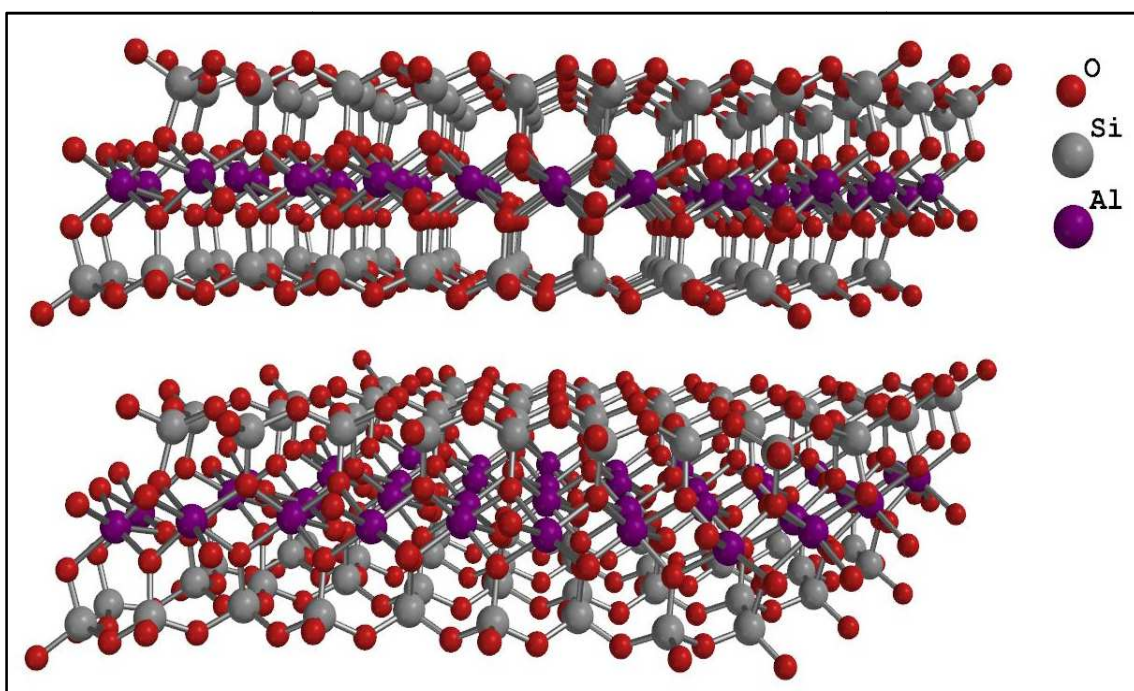


5. ábra: A DDDMA konformáció analízis eredményei ábrázolva a torziós szög és a relatív energia függvényében

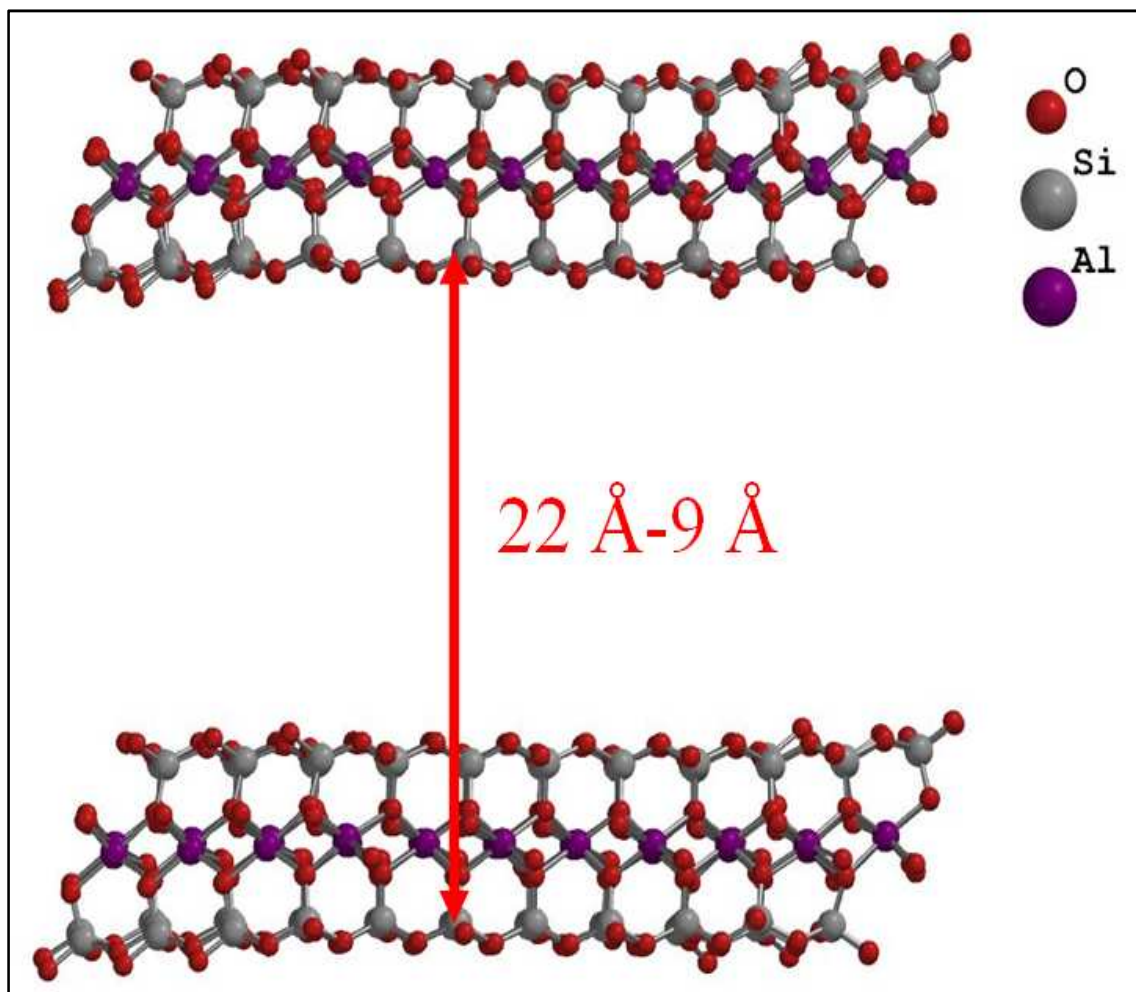
3.3. Az „üres” montmorillonit rácsszerkezetének meghatározása

A MMT réteget 920 db atomból (2 db TOT réteg = $2 \cdot 460$ atom) építettem fel (6. ábra) az irodalmi adatok alapján [13]. Ezt az atomszámot a molekula mechanikai modell teljesítőképessége, illetve a számításhoz szükséges gépidő határozta meg. Első lépésként a „tisztá” montmorillonit (mely nem tartalmazott sem interkalátumot sem más kationt) egyensúlyi bázislap távolságát határoztam meg, a következő módon:

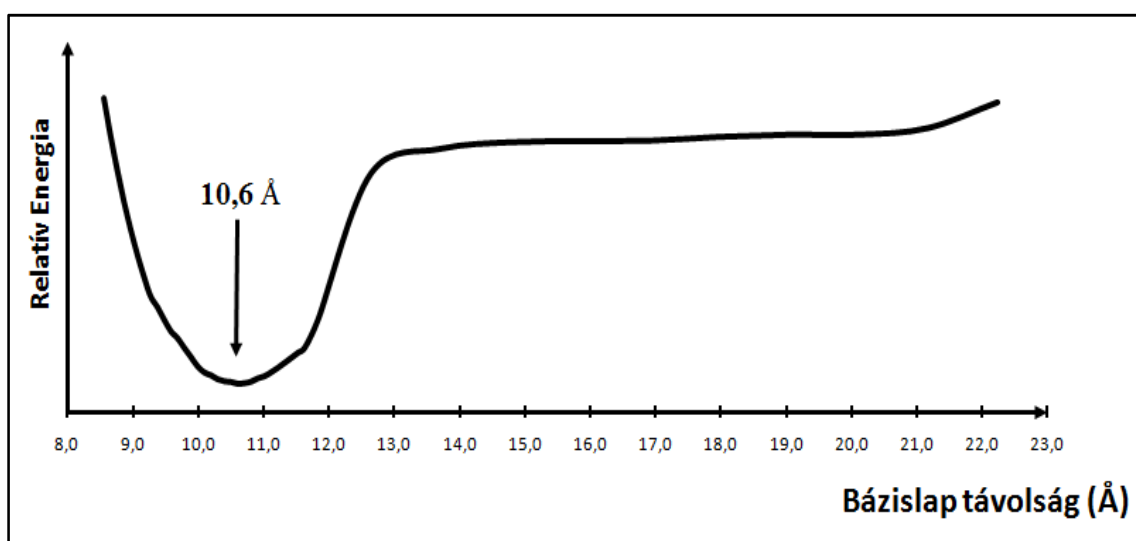
A két TOT réteg közti bázislap távolságot 22 Å-tól kiindulva folyamatosan csökkentettem 9 Å-ig 1 Å lépésközönként. (7. ábra) A pontosítás érdekében a globális minimum környékén a távolságot 0,1 Å lépésközönként csökkentettem. Az eredményeket diagramon ábrázoltam a relatív energia és a bázislap távolság függvényében. A globális minimum 10,6 Å-nél található (8. ábra), tehát ehhez a bázislap távolsághoz tartozik a legoptimálisabb/legstabilabb szerkezet.



6. ábra: Az „üres” MMT kettős réteg



7. ábra: Az „üres” MMT kiindulási bázislap távolsága és a változtatás mértéke



8. ábra: Az „üres” MMT energiája a bázislap távolság függvényében

Az XRD vizsgálatok alapján a kationcsere előtt a montmorillonitban a bázislap távolság 12,5 Å. A közel 2 Å-os különbség véleményem szerint több okból is lehetséges.

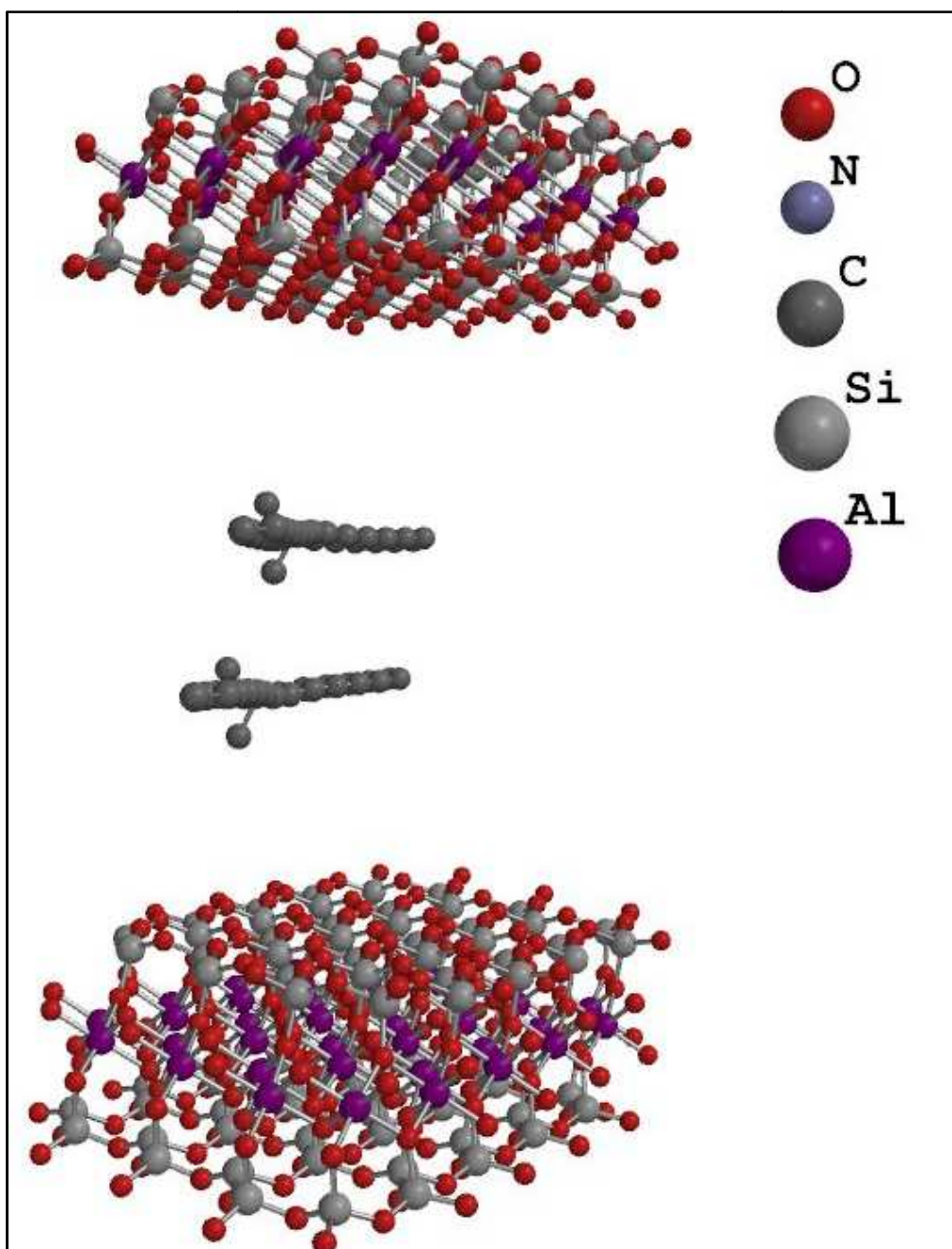
Az egyik ok a nem specifikus paraméterkészlet használata. Az általam választott MMFF erőter megfelelő pontossággal dolgozott a Felületanalitikai Kutatócsoport korábbi munkáiban, és a Spartan programban elérhető erőterek közül előzetes vizsgálataim alapján ez bizonyult a legjobbnak. Ennek a problémának a megoldása lehet egy specifikusan agyagásványokra kidolgozott molekulamechanikai erőter kifejlesztése, melyről részletesebben a Kitekintés című fejezetben szeretnék írni.

A másik lehetséges ok az, hogy ebben a munkafázisban még nem foglalkoztam a hidratációs víz, illetve a réteg közti kationok szerepével. A hidratált rétegek közti kationok figyelembe vételét a jövőben tervezem. Ennek a rendszernek a pontos leírása ugyanis termikus vizsgálatokat, célszerűen kontrollált sebességű termoanalitikai vizsgálatokat követelne meg, a hidrátvíz mennyiségének pontos megállapítása érdekében.

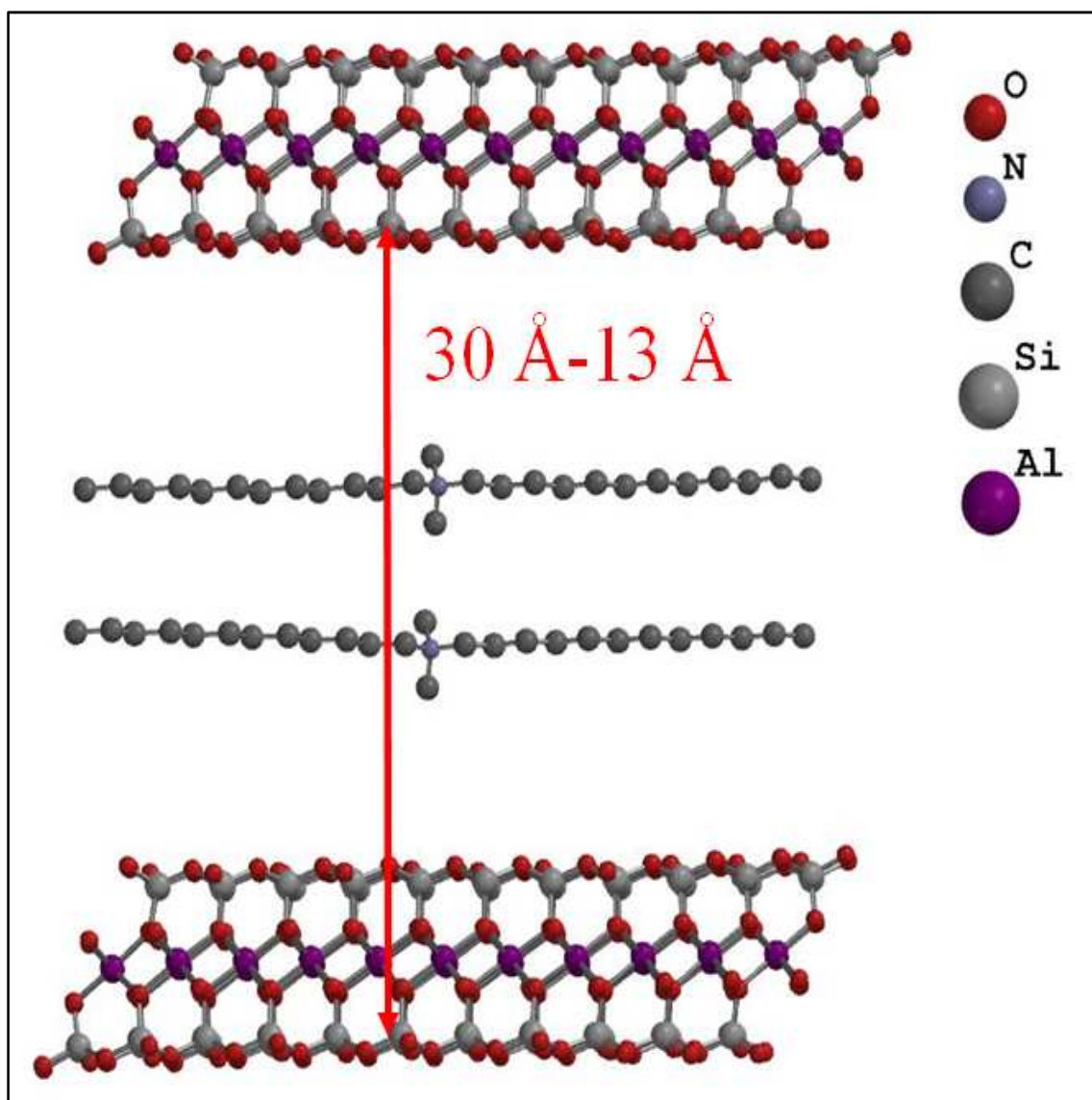
Ezt a felvetést erősíti A. Berghout és munkatársai munkája is, melyben kísérleti és számítási módszerekkel is meghatározták a „száraz” MMT bázislap távolságát. Az általuk kapott bázislap távolság értékek már jó közelítést mutatnak az elvégzett munkám eredményeivel (Kísérleti érték: 9,83 Å; DFT számítás során kapott érték: 10,24 Å). [14]

3.4. A MMT-DDDMA komplex szerkezetének meghatározása

A két réteg között 2 db DDDMA kationt elhelyezve (9. ábra) a bázislap távolságot 30 Å és 13 Å között 1 Å lépésközzel csökkentettem (10. ábra) és meghatároztam az organokomplex geometriáját és az ezekhez tartozó relatív rendszer energiákat.



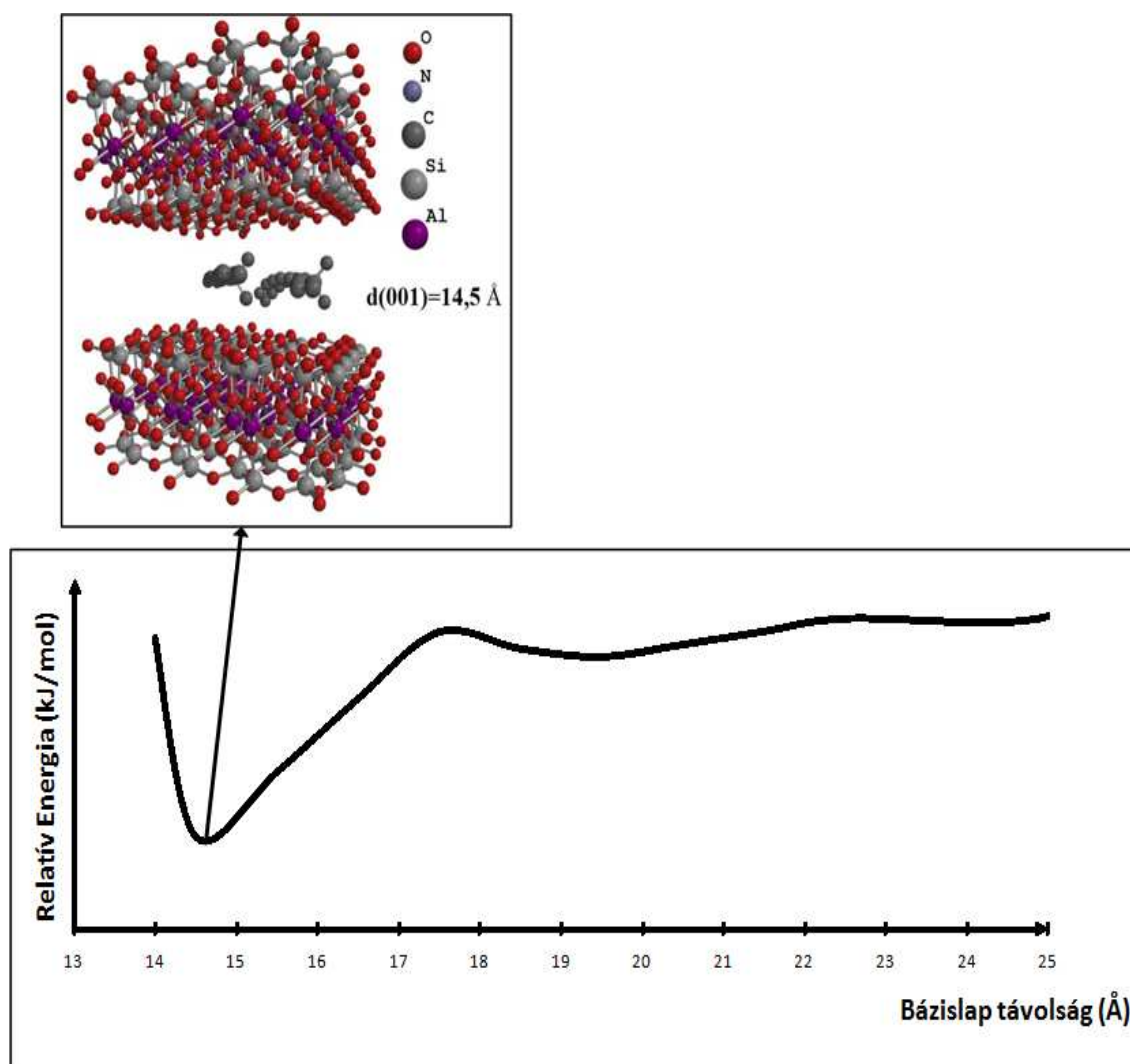
9. ábra: MMT-DDDMA organokomplex



10. ábra: MMT-DDDMA komplex kiindulási bázislap távolsága és a változtatás mértéke

A számítást úgy végeztem, hogy a maximálisan beállított bázislap távolságnál (30 Å) a DDDMA ionokat egymás fölé helyeztem el. Ezt követően a számítás során minden esetben csak a TOT rétegek közti távolságot csökkentettem, a reagens valamint a TOT rétegekben található atomok helyzetét a rétegek közti térben nem korlátoztam.

A globális minimum 14,5 Å bázislap távolságnál található, a számítások szerint ez a legoptimálisabb szerkezet, ahol a reagensek egymás mellett, azaz egy rétegben helyezkednek el a rétegek között (**11. ábra**)



11. ábra: A globális minimumban található, legstabilabb MMT-DDDMA komplex szerkezet

3.5. Az XRD adatok összehasonlítása a kapott eredményekkel

A számítások során kapott szerkezeteket próbáltam megfeleltetni az egyes CEC értékekhez tartozó XRD adatokkal

Az XRD adatokból látszik, hogy az egyes kationcsere (Cation Exchange Capacity, CEC) értékekhez felvett diffraktogrammok többféle bázislap távolságú szerkezetet valószínűsítene. A különböző CEC értékeknél megegyező bázislap távolságok esetében csak a reagens mennyisége változik, a szerkezetben nincs különbség.

15,5 Å bázislap távolság esetében (CEC = 0,25; 1,5; 2,0) a globális minimumhoz hasonlóan (14,5 Å) a reagensek a rétegek közötti térben egymás mellett, azaz egy rétegben helyezkednek el.

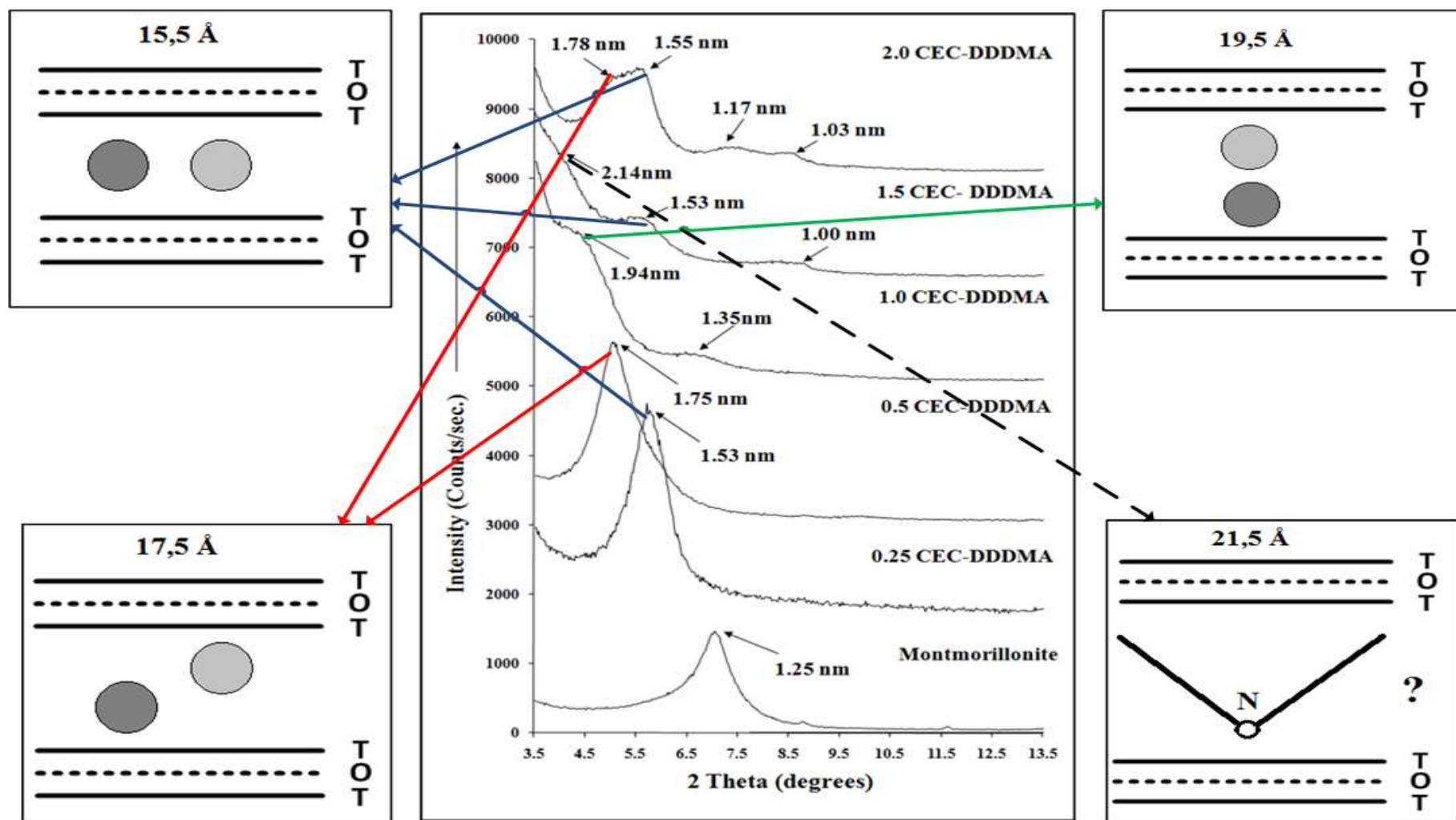
Megvizsgálva a 19,5 Å (CEC = 1) értékhez tartozó szerkezetet, a DDDMA 2 rétegben, azaz egymás fölött helyezkedik el a rétegek közötti térben.

A 17,5 Å bázislap távolsághoz tartozó (CEC = 0,5; 2,0) organokomplexben az interkalálószer kvázi másfél rétegben van jelen, egyfajta átmenetként a 15,5 Å és 19,5 Å tartozó szerkezetek között.

A jobb érthetőség miatt a szerkezeteket sematikusán is bemutatom a **12. ábrán**.

A CEC = 1,5 értékhez tartozik egy 21,5 Å bázislap távolságú komplex. Ennek a komplexnek a szerkezetét az elvégzett számítások alatt nem tudtam meghatározni. Ennek azaz oka, hogy a 21 Å értéknél már olyan messze vannak egymástól a TOT rétegek, hogy a számítások alapján már TOT-reagens + reagens-TOT kölcsönhatás alakul ki. Ebben az esetben már nem feltételezhető semmilyen kémiai kapcsolat a két réteg között, amorffá válik a rendszer.

Feltételezésem szerint a 21,5 Å értéket csak akkor tudná felvenni az MMT-DDDMA organokomplex, ha a reagens egy másik konformációban, pl. V alakban (a 3.1-es fejezetben változtatott torziós szög +60° vagy -60° értékeinél) van jelen a rendszerben.



12. ábra: XRD adatok összehasonlítása a kapott szerkezetekkel

4. Összefoglalás

Egy ausztrál kutatócsoporttal való együttműködésben Ray Frost és munkatársai a montmorillonit – didodecil-dimetil-ammónium komplexeket állítottak elő és XRD módszerrel a komplex bázislap távolságait különböző kationcsere kapacitásokra határozták meg. Munkám célja az volt, hogy molekula mechanikai módszerrel meghatározzam az egyes CEC értékekhez tartozó komplexek szerkezeti geometriáit. A Pannon Egyetem Felületanalitikai Kutatócsoportjában rendelkezésre álló Spartan 10 program MMFF erőterével dolgoztam.

Első lépésben konformáció analízis segítségével meghatároztam a DDDMA legstabilabb szerkezetét. Ezután meghatároztam az MMT szerkezetét, majd pedig két molekula DDDMA reagens viselkedését vizsgáltam a TOT rétegek közt. Munkám során információval szolgáltam a lehetséges szerkezeti geometriákról, amelyek az egyes CEC értékekhez tartozhatnak.

A kísérletes és a kémiai számításos módszer együttes alkalmazásával a komplex szerkezetének felderítése a korlátozások ellenére is azzal az előnnyel jár, hogy a kísérleti adatokból tett következtetéseket a számításos módszerekkel jól ki lehet egészíteni.

5. Kitekintés

Mivel a molekulamechanikai módszer segítségével pontos energia értéket nem lehet meghatározni, ezért távlati céljaim közt szerepel az egyes bázislap távolságokhoz tartozó szerkezetek közti pontos energia különbségek meghatározása egy magasabb rendű kvantumkémiai (DFT) módszerrel. Ehhez a vizsgálandó szerkezet és a használandó módszer között egy optimális munkapontot kell találnom. A komplex ésszerű minimalizálása és a megfelelően pontos módszer között egy egyensúlyt kell találnom, ahol még a gépidő a vállalható tartományba esik.

Munkám egy másik iránya lehet egy speciálisan agyagásványokra kidolgozott molekulamechanikai erőter létrehozása. Ennek szükségességét bebizonyította az MMFF erőterrel meghatározott Na-MMT bázislap távolság és a kísérletes adatok közötti eltérés is. A molekulamechanikai erőter paraméterezését az úgynevezett elasztikus erőter-fejlesztéssel tervezem, amelynek lényege a kötési, nyújtási és torziós tagokban lévő erőállandók folyamatos csökkentése úgy, hogy az illesztési hibák eközben minimális értékeken maradnak.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, **Dr. Kurdi Róbert** egyetemi adjunktus önzetlen segítségnyújtását, támogatását. Köszönöm a rengeteg időt, amelyet arra fordított, hogy részt vehessek ebben a nemzetközi kutatásban és minél szélesebb ismeretekre tegyek szert a kémiai számításos módszerek használatáról.

Szeretném megköszönni **Dr. Horváth Erzsébet** professzor asszonynak a kísérleti munkákba való betekintés lehetőségét. Így ismereteket szerezhettem az agyagásvány kutatásban használatos különböző anyagvizsgálati módszerekről. Köszönöm továbbá hasznos tanácsait, amelyekkel munkámat folyamatosan kísérte és segítette.

A Szerző köszönetet mond a **TÁMOP 4.2.2/B-10/1-2010-0025** program pénzügyi támogatásáért.

Irodalomjegyzék

- [1] **Szakáll Sándor:** Ásvány- és közettan alapjai, 41-42 (2011)
- [2] **T. A. Elbokl, C. Detellier:** Journal of Physical Chemistry, 67, 950 (2006)
- [3] **T. G. Pinnavaia, G. W. Beall (Eds.):** Polymer-Clay Nanocomposites, Wiley, New York, (2000)
- [4] **A. Berghout, D. Tunega, A. Zaoui:** Clays and Clay Minerals, 58, 174-187 (2010)
- [5] **Nemecz Ernő:** Agyagásványok, 61, (1973)
- [6] **Ferrage E. Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V. A.:** American Mineralogist, 90, 1358-1374 (2005)
- [7] **Y. Chun, G. Sheng, S.A. Boyd:** Clays and Clay Miner, 51, 415-420 (2003)
- [8] **Horváth A., Sebestyén A., Zábó M.:** Általános Kémia, Veszprém, (1995)
- [9] **Y. Xi, Z. Ding, H. He, R. L. Frost:** Journal of Colloid and Interface Science, 277(1), 116-120, (2004)
- [10] **Claire E., White et al.:** Journal of Physical Chemistry B, 113, 6756-6765 (2009)
- [11] **U. Burkert, N.L. Allinger:** Molecular Mechanics. ACS Monograph 177 (1982)
- [12] **Keserű György Miklós, Náray-Szabó Gábor:** Molekulamechanika. A kémia újabb eredményei, 11-98, (1995)
- [13] **Tsipursky I., Drits V.A.:** Clays and Clay Minerals, 19, 177-193 (1984)
- [14] **A. Berghout, D. Tunega, A. Zaoui:** Clays and Clay Minerals, 58, 174-187 (2010)

Ábrajegyzék

- 1. ábra** A montmorillonit szerkezeti képe
Forrás: http://foter.com/img/photo/59/montmorillonite-en_4.png
Szerkesztette: Táborosi Attila
- 2. ábra** A torziós szög
Készítette: Táborosi Attila
- 3. ábra** A DDDMA kation
Készítette: Táborosi Attila
- 4. ábra** A kiválasztott torziós szög (C2-C1-N1-C13)
Készítette: Táborosi Attila
- 5. ábra** A DDDMA konformáció analízis eredményei ábrázolva a torziós szög a relatív energia függvényében
Készítette: Táborosi Attila
- 6. ábra** Az „üres” MMT kettős réteg
Készítette: Táborosi Attila
- 7. ábra** Az „üres” MMT kiindulási bázislap távolsága és a változtatás mértéke
Készítette: Táborosi Attila
- 8. ábra** Az „üres” MMT energiája a bázislap távolság függvényében
Készítette: Táborosi Attila
- 9. ábra** MMT-DDDMA organokomplex
Készítette: Táborosi Attila
- 10. ábra** MMT-DDDMA komplex kiindulási bázislap távolsága és a változtatás mértéke
Készítette: Táborosi Attila

11. ábra A globális minimumban található, legstabilabb MMT-DDDMA komplex szerkezet

Készítette: Táborosi Attila

12. ábra XRD adatok összehasonlítása a kapott szerkezetekkel

Készítette: Táborosi Attila

Fogalomtár

1 Reológia: Az anyag deformációjának és folyásának a tudománya.

2 Interkaláció: Beékelődés: olyan folyamat, amelynek során egy réteges szerkezetű anyagot összetartó erők (pl. H-hidak) felszakadnak és a rétegek közé vendégmolekula ékelődik. A rétegeket összetartó erők módosulnak a vendégmolekula-réteg közötti kölcsönhatásokkal (pl. új típusú H-hidak alakulnak ki). A vendégmolekula hídként tartja össze a rétegeket.

3 Nanokompozit: Különféle anyagok társítása, ahol legalább az egyik komponens mérete legalább egy dimenzióban nanoméretű.

4 Bázislap távolság: Távolság a hasonló felületű, szomszédos rétegek között. A használt mértékegység: nm vagy Å.

5 Kationcserélő képesség (CEC - Cation Exchange Capacity): A talaj kation megkötő képességét adja meg, azaz adott tömegű talaj mekkora töltést tud megkötni. A használt mértékegység: meq/100g.

6 Kötéstávolság: Két egymással kötésben lévő atom távolsága.

7 Kötésszög: A központi atomtól szomszédos atomokhoz húzott szakaszok által bezárt szög.

8 Torziós szög: Az A,B,C,D atom esetében az AB és CD egyenesek által bezárt szög a BC tengelyen keresztül nézve.