



**XXXII. OTDK
2015**

Kémia és Vegyipar Szekció



Kaolinit-metanol komplexek szimulációs vizsgálata

Készítette:

Katona Richárd

Vegyésszmérnök Bsc., III. évfolyam

Témavezetők:

dr. Kristóf Tamás

Egyetemi docens

Ható Zoltán

tanszéki mérnök

Fizikai Kémia Tanszék, Kémia Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

2014

Kivonat

Molekuláris szimulációban atomi szinten definiált rendszerekre vonatkozóan, viszonylag kevés információ birtokában jutunk termodinamikai (és/vagy dinamikai) adatokhoz, és emellett atomi szinten nyerhetünk betekintést a rendszer szerkezetébe. Mindezt többnyire a jelenleg rendelkezésre álló kísérleti módszerek képességeit felülmúló mértékben tehetjük meg.

A kaolinit többlépcsős interkalációs eljárásában az egyik gyakran használt köztes interkalálószer a metanol. Munkám során a metanolnak a kaolinit rétegei közé történő beépülését vizsgáltam molekuláris dinamikai szimulációkkal. A kaolinitet és a metanolt leíró modelleket korábbi kutatások eredményei alapján választottam, és a GROMACS programcsomag felhasználásával végeztem velük szimulációkat. Számításaimban a kaolinit rétegeinek különböző betöltöttségeihez vizsgáltam a kialakult rétegtávolságokat. A létrejött interkalációs komplexekre jellemző rétegek közötti távolságok mellett a komplexet alkotó vendégmolekulák összességének elhelyezkedését leíró eloszlásokat is meghatároztam, majd ezekből megállapítottam a legjellemzőbb rétegek közti molekulaorientációkat. Az a kísérleti eredményekből valószínűsíthető tény, hogy a metanol hidroxil-csoportja a kaolinit oktaédes rétegéhez, míg a metil-csoportja a tetraédes rétegéhez orientálódik, az eredményekből egyértelműen látható. A számítások alapján a kísérletekből ismert stabil metanol-kaolinit komplex mellett egy nagyobb rétegtávolsággal bíró komplex kialakulásának lehetősége is felmerült.

Tartalom

1. Bevezetés.....	3
2. A kaolinit és interkalációs vizsgálatai	4
3. Molekuláris szimulációk	6
3.1. Általános jellemzés.....	6
3.2. Intermolekuláris kölcsönhatások és számításuk	6
3.3. A Monte Carlo módszer	8
3.4. A molekuláris dinamika módszer	9
4. Az elvégzett számítások részletei	11
4.1. Az alkalmazott potenciálmodell	11
4.2. Elvégzett számítások	15
5. Eredmények.....	16
5.1. Rétegtávolság.....	16
5.2. Szerkezeti vizsgálatok	19
6. Összefoglalás	27

1. Bevezetés

A kaolinit az egyik leggyakoribb 1:1 típusú réteges agyagásvány. Egyetlen kaolinit-réteg egy tetraéderes szilícium-dioxid és egy oktaéderes alumínium-hidroxid rétegből áll. Ezek a kémiai kötésekkel összekötött kettős rétegek (a továbbiakban csak „rétegek”) hidrogénkötésekkel kapcsolódnak egymáshoz, felépítve az ásvány adott rétegtávolsággal jól definiált struktúráját. A hidrogénkötések azonban könnyen bonthatók, ami a kaolinit könnyű alakíthatóságához és lágyságához vezet. Alkalmazástól függően a kaolinit természetes állapotban fellelhető formáját gyakran módosítják különböző fizikai és kémiai eljárásokkal. A szükséges módosítások eléréséhez a rétegek közötti hidrogénkötések felszakítása sokszor erősen poláris molekuláknak a rétegek közötti térbe való beépítésével történik (interkaláció). Manapság is számos tanulmány foglalkozik a különböző molekulák hatékonyságával a kaolinitrétegek szeparációjára [1-6]. Az interkalációs kutatások egyik fontos iránya, hogy a rétegek közötti távolságot olyan nagyra növeljék, hogy közöttük a vonzás megszűnjön, rétegek váljanak le, idegen kifejezéssel delamináció jöjjön létre. A levált egyedi lapkák sokszor nanocsőszerű alakot vesznek fel: ezek a nanocsövek különböző nanokompozitok hasznos összetevői lehetnek. A kaolinit rétegeinek szétválasztása általában többlépcsős interkalációs folyamat, mivel a spontán módon beépülő interkalálószerrek (pl. dimetil-szulfoxid, karbamid, formamid, kálium-acetát) nem eredményeznek elegendően nagy rétegtávolságot, amely kiindulópont lehet a delaminációhoz [7-8]. Az első lépcsőben használt interkalálószerreket ezért ki kell cserélni jóval nagyobb molekulájú anyagokra (pl. nagy szénatomszámú alkil-aminokra), amihez többnyire először egy köztes interkalációs lépést alkalmaznak. Ebben a lépésben olyan anyagokkal helyettesítik a kezdetben a rétegek közé beépült molekulákat, amelyek már könnyebben lecserélhetők a nagymolekulájú anyagokra. A köztes interkalációs lépéshez gyakran használnak metanolt [8]. A metanol viselkedése a rétegek között kulcsfontosságú a végső termékek tulajdonságaira nézve, ezért több kutatómunka is foglalkozik ezzel a kérdéssel.

Az interkalátumokat, kiindulási anyagaikat és az interkalációs folyamatokat a közelmúltig röntgendiffrakciós, infravörös- és Raman-spektroszkópiái, termogravimetriás, illetve egyéb kísérleti módszerekkel vizsgálták, mára azonban ezek mellett elterjedté váltak a különböző elméleti, kémiai számítási módszerek [9]. Munkám során a metanolra, mint a kaolinit köztes interkalálószerére irányuló kutatásokhoz kívántam hozzájárulni molekuláris szimulációs vizsgálatokkal. A számítógépes szimulációk a kísérletekhez képest elméleti vizsgálatoknak, az elméletekhez képest pedig kísérleteknek számítanak. A molekuláris

szimulációk előnye, hogy velük betekintést nyerhetünk atomi szinten a rendszer szerkezetébe, és mindezt olyan mértékben tehetjük meg, ahogyan arra jelenleg egyetlen kísérleti módszer sem képes. A molekuláris szimulációknak ezt az előnyét kihasználva a következő fejezetekben meghatározom a kaolinit rétegek közötti terének metanolmolekulákkal való betöltésének lehetőségeit, illetve az interkaláció során létrejött interkalátumok rétegek közötti szerkezetét.

2. A kaolinit és interkalációs vizsgálatai

Ásványtani besorolás alapján a kaolinit a kaolinitcsoport tagja, amely csoport tagjai csakis szimmetriájukban térnek el egymástól. A kaolinit réteges szerkezetű szilikát, és rétegei szilícium-, alumínium-, oxigén- és hidrogénatomokból állnak. A szerkezet tetraéderezs részét SiO_4^{2-} egységek építik fel. Ezek az egy síkban lévő három oxigénatomjuk által hatszögletes elrendeződésben kapcsolódnak össze a szomszédos tetraéderrel, míg az SiO_4^{2-} 4. oxigénatomja szabadon marad. Az így kialakult sík az $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]_n$ kémiai összegképlettel írható le: látható, hogy ebben negatív töltésfelesleg alakul ki. Ez a töltésfelesleg egy oktaéderezs szerkezet ráépülésével egyenlítődik ki, amely az előzőhöz hasonlóan szintén hatszögletes elrendeződésű. A középpontban alumíniumatom foglal helyet, míg a csúcsokon oxigénatom és OH^- található. A teljes szerkezet felépítésében tehát egy tetraéderezs és egy oktaéderezs sík kapcsolódik össze kémiaiilag, közös oxigénatomokon keresztül. A tiszta kaolinit stabil rétegtávolsága (bázislaptávolság) 0,72 nm körül van.

A kettős kaolinitréteg egyik oldalát – a szerkezetről eddig írtak alapján – oxigénatomok, a másikat hidroxil-csoportok határolják, ezért ezek a rétegek poláros természetűek. A kaolinitben a hidroxil-csoportok az őket körülvevő kémiai környezetük és helyzetük alapján három csoportba sorolhatók. Megkülönböztetünk külső-, belső- és belső felületi OH-csoportokat. Külső OH-csoportoknak nevezik a kaolinit szemcse legkülső felületi rétegén elhelyezkedő OH-csoportokat. A kaolinit szerkezetét stabilizáló, oktaéderezs réteghez kapcsolódó csoportok az ún. belső felületi OH-csoportok, míg az ún. belső OH-csoportok az oktaéderezs és tetraéderezs rétegek közös csatlakozási pontjaiban találhatóak. A kaolinit további szerkezeti tulajdonsága, hogy a tetraéderezs és oktaéderezs síkok kapcsolódásánál deformáció léphet fel, mivel a tetraéderezs és oktaéderezs gyűrűk mérete nem pontosan azonos, ezért delamináció során a levált kaolinitlapkák általában nem maradnak sík helyzetben, hanem feltekerednek.

A kaolinithez hasonló ásványokban (kaolinit, dicit, nakrit) deformáció mellett bizonyos rendezetlenség is előfordulhat, amely a belső síkok rendezetlenségéből és a rétegek egymásra épülésének szabálytalanságából is eredhet. A rétegek egymásra épülésének rendje mesterségesen is megváltoztatható, mint a már említett interkalációval. Tunney és Detellier tanulmánya [7] például a kaolinit metanollal történő interkalálására irányult, és ebben a munkában részletesen kitérnek a szerkezet megváltozására. A kaolinitet poláris molekulákkal, dimetil-szulfoxiddal, illetve N-metil-formamiddal kezelték, majd a kapott terméket tovább reagáltatták metanollal. Röntgendiffrakcióval, infravörös spektroszkópiával, valamint termogravimetriával vizsgálták a szerkezetet és az összetételt. Eredményül azt a következtetést vonták le, hogy az elsődleges effektus, a megnövelt rétegtávolság fenntartása mellett, a metanol bizonyos körülmények között akár képes kémiai típusú kölcsönhatásba is lépni a kaolinitrétegekkel (kölcsönhatásba léphet a belső felületi OH-csoportokkal, illetve a metil-csoport beépülhet az $(\text{SiO}_4^{2-})_6$ -makrogyűrűkbe). Komori és munkatársai szintén a metanol szerepével foglalkoztak a kaolinit többlépcsős interkalációjában [8]. Kiindulásként a kaolinitet N-metil-formamiddal reagáltatták, majd a kapott komplexet tovább kezelték metanollal. NMR-spektroszkópiai vizsgálattal bizonyították, hogy a metanol helyet cserélt a kiindulási poláris interkalálószerrel, és egyúttal kismértékben meg is növelte a rétegtávolságot. Ezt a közbenső interkalációs komplexet felhasználva a szerzőknek ezután sikerült nagy szénatomszámú alkil-aminokra lecserélni a metanolmolekulákat, hogy a rétegek teljes szeparációját érthessék el.

Kutatóhelyemen a kaolinit interkalációjával több tanulmány foglalkozott, melyekben a kaolinit néhány klasszikus interkalálószerére, a DMSO-ra, a formamidra, a karbamidra és a kálium-acetátra vonatkozó szimulációs eredmények kerültek bemutatásra. Az egyik, részben a témában született PhD-dolgozatban [9] a kaolinit különböző vendégmolekulákkal történő betöltése során kialakult komplexek jellemzésére szolgáló rétegtávolságokat határozták meg, különböző termodinamikai sokaságon végzett számításokban, különböző merev intermolekuláris kölcsönhatási modellek alkalmazásával (ld. Smirnov-Bougard és módosítása [10-11], CLAYFF [12], GROMOS96 [13]). Az egyes rétegtávolságok pontos meghatározására a rendszer szabadentalpia-minimumát is vizsgálták, ugyanis a stabil rétegtávolságok helyét illetően a rendszer szabadentalpiájának rétegtávolság-függése pontosabb képet ad: a betöltöttség vs. rétegtávolság függvény meredek szakaszának inflexiós pontjához egy lokális szabadentalpia-minimum tartozik. A dolgozathoz tartozó munkákban a különböző szimulációs eredmények és kísérleti adatok (amelyek egy része helyben született) között általában jó egyezést sikerült találni. Egy újonnan megjelent potenciálmodellel

(INTERFACE [14]) a kutatóhelyen később újabb vizsgálatokat végeztek a kaolinit interkalációjának modellezésére [15], a már bemutatott interkalálószerekkel, illetve újabbak alkalmazásával is (pl. ammónium-acetát), mindannyiszor kísérleti vizsgálatokkal szoros együttműködésben [16,17]. Az eddigi tapasztalatok alapján elmondható, hogy az újabb, flexibilis potenciálmodell még jobbnak bizonyult a kaolinit szimulációjára.

3. Molekuláris szimulációk

3.1. Általános jellemzés

A szimulációkat szokás a természet megismerésének harmadik módjaként emlegetni az elméleti és kísérleti módszerek mellett, mivel ezek egyfajta számítógépes kísérletek: a valódi laboratóriumi kísérletekhez képest elméleti eljárásoknak számítanak, de a tisztán elméleti módszerekhez (pl. állapotegyenletekhez) képest kísérleteknek. Az úgynevezett molekuláris szimuláció során meglévő mikroszkopikus adatokból további mikroszkopikus, illetve makroszkopikus információkat nyerünk a kérdéses rendszerről. A molekuláris szimulációs információszerzésre két módszer alkalmazható: egyik az úgynevezett determinisztikus molekuláris dinamikai módszer (MD), másik a sztochasztikus Monte Carlo módszer (MC). Míg az MD számításoknál a rendszert az őt alkotó részecskék mozgásegyenleteinek megoldásával vizsgáljuk, ettől eltérő a sztochasztikus elveken alapuló MC módszer, amely egy adott tulajdonság meghatározásához az adott termodinamikai sokaságnak megfelelően, de időtől független módon járja be a lehetséges állapotokat és mintavételezi azokat. Mintavételezésnél a részecskék aktuális elrendeződésének és a részecskék közötti vonzó/taszító kölcsönhatásoknak az ismeretében határozzuk meg a kiszámítandó tulajdonság értékét.

3.2. Intermolekuláris kölcsönhatások és számításuk

A molekuláris szimulációs számítások végrehajtása sok esetben függ a technikai felszereltségtől: egyes számítások lebonyolítását sok esetben akadályozhatja a rendelkezésre álló számítógépes kapacitás és idő. A szimulációs idő jelentős részét a részecskék közötti kölcsönhatások számítása teszi ki, ezért különféle egyszerűsítéseket és elméleteket alkalmaznak annak lerövidítésére. Ilyen közelítés az ún. effektív párpotenciál használata. Effektív párpotenciál alkalmazásakor azt tételezzük fel, hogy a nagyszámú rendszerbeli részecske között érvényesülő kölcsönhatásokat fel lehet bontani páronkénti járulékok, vagyis

párpotenciálok összegére. A párpotenciál-függvények tulajdonképpen két tetszőleges részecske kölcsönhatási energiáját írják le a köztük levő távolság függvényében. A molekuláris szimulációkban nagyon gyakran használatos a Lennard-Jones-párpotenciál:

$$u_{LJ}=4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

ahol u_{LJ} a kölcsönhatási energia i és j részecske között, r_{ij} a részecskék közötti távolság, míg a σ és ε a Lennard-Jones-párpotenciál méret- és energiaparamétere. Ha a két részecske különböző, akkor ezek a paraméterek például a Lorentz-Berthelot-szabály [18] alkalmazásával a következőképpen számolhatóak:

$$\sigma = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad (2)$$

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j}. \quad (3)$$

A rendszert alkotó részecskék több atomból is felépülhetnek, emiatt ezeket gyakran több kölcsönhatási centrummal szokás jellemezni, a különböző atomokhoz különböző potenciálparamétereket definiálva. Pontosabb számítások során a Lennard-Jones-párpotenciál mellett egyéb kölcsönhatásokat leíró párpotenciálokat is használnak: ezek közül a legfontosabb a töltés-töltés kölcsönhatást leíró Coulomb-potenciál. Ha összegezzük az effektív párpotenciálok aktuális értékeit, megkapjuk a rendszer adott részecskekonfigurációhoz tartozó potenciális energiáját.

A rendszerbeli kölcsönhatások megfelelő, a makroszkopikus viszonyokhoz hasonló figyelembevétele érdekében alkalmazzuk az ún. periodikus határfeltételt [18]. A rendszert ilyenkor úgy kezeljük, mintha az aktuális V térfogatú szimulációs dobozunk a tér minden irányából önmaga képmásaival lenne – falak és határfelületek nélkül – körülvéve. Ebből következően az eredeti dobozban lévő mozgások megegyeznek az annak képmásaiban lejátszódó mozgásokkal, és a dobozok közötti átjárható falak segítségével az eljárás fenn tud tartani egy adott részecskeszámot a V térfogatú központi szimulációs dobozban. Ez ugyan bizonyos periodicitást visz bele a szimulációba, de a hatás nagyobb részecskeszámok mellett már elhanyagolható.

A számítási idő csökkentésére a kölcsönhatásokat fel szokás még bontani rövid és hosszú távú részre is. A rövid távú kölcsönhatásokat az ún. „minimum image” konvenció [18] alapján számítják. A konvenció lényege, hogy egy adott részecske többivel való kölcsönhatásának számításakor a részecskét a periodikus rendszer egy V térfogatú cellája középpontjának tekintjük, és csak a cellában található részecskékkel való párkölcsönhatásokat

számítjuk. A számítások egyszerűsítése érdekében gyakran csak azokat a részecskéket vesszük figyelembe, amelyek e középponti részecskétől r_c távolságra vannak. Ezt a távolságot nevezzük levágási hosszúnak (idegen kifejezéssel „*cut-off*”-nak). Azokat a részecskéket, amelyek a levágási tartományon belül, illetve ahhoz közel vannak, sokszor az úgynevezett szomszédlista tartja számon. Ez a fentiekhez hasonlóan egyszerűsíti a számítások menetét és csökkenti számítástechnikai erőforrásaink kihasználtságának mértékét. A hosszú távú kölcsönhatásokat egyszerű esetben (pl. Lennard-Jones-párpotenciál) véges konstans korrekcióként vehetjük figyelembe, időnként azonban (pl. töltés-töltés vagy dipólus-dipólus kölcsönhatás esetén) speciális megoldásokra van szükség a megfelelő pontosság és konvergencia biztosítása érdekében. Elektrosztatikus kölcsönhatások számításakor a legnépszerűbb és leggyakrabban alkalmazott eljárás az ún. Ewald-összegzés [19]. A módszer alapelve, hogy a rendszert egy – legalábbis elvben – végtelen sugarú gömb középpontjába helyezve, és a gömböt a rendszernek a tér három irányában periodikusan ismétlődő másolataival feltöltve, a központi cella töltéseinek cellán belüli elektrosztatikus kölcsönhatásai mellett a másolatok töltéseivel létrejött kölcsönhatásait is összegezzük.

3.3. A Monte Carlo módszer

A Monte Carlo módszer klasszikus szemléltető példája a rulett, mivel az eljárás során a nevezetes játékhoz hasonlóan véletlenszámokat generálunk.

A statisztikus termodinamika szerint ha $F(\xi)$ a rendszer valamely mérhető fizikai mennyisége, amely ξ állapotok függvénye, akkor F várható értéke:

$$\langle F \rangle = \int F(\xi) P(\xi) d\xi. \quad (4)$$

Az összefüggésben szereplő $P(\xi)$ jelöli a rendszer valószínűségi sűrűségfüggvényét a ξ állapotok felett. F várható értékét tehát az alapján határozzuk meg, hogy megfelelően sok konfiguráció mintavételezése után kiszámítjuk minden konfigurációhoz az F értéket, majd az átlag képzésénél súlyozzuk ezt a konfiguráció létrejöttének valószínűségével. A Monte Carlo szimulációs számításokban az új konfiguráció létrehozása és a mintavételezés véletlenszerűen, az ún. Markov-lánc megvalósításával történik. Ekkor a rendszer nem rendelkezik memóriával, és a rendszer pillanatnyi állapotának ismeretében határozzuk meg a következő állapotot. A meghatározandó $P(\xi)$ valószínűségi sűrűségfüggvény alakját így csak az alkalmazott termodinamikai sokaság dönti el. Az alkalmazott termodinamikai sokaságtól függően egy új konfiguráció generálása a rendszer részecskéinek elmozdításával, a részecskék

rendszerbe való behelyezésével vagy rendszerből való kivételével, esetenként a rendszer méretének változtatásával történhet.

3.4. A molekuláris dinamika módszer

A molekuláris dinamikai módszer célja a molekuláris rendszer egyszerű mechanikai leírása. A módszer alapjában nem támaszkodik statisztikus fizikai elméletre, de a részecskék új és új pozícióinak generálásával lehetővé teszi a vizsgált rendszer mintavételezését. Mivel a mintavételezés itt nem véletlenszerű, hanem determinisztikus, a fizikai mennyiségek átlagértéke időátlagként áll elő. Egy N részecskét tartalmazó zárt rendszer részecskéinek mozgásegyenletei minden egyes részecskére a következőképp írhatók fel:

$$\mathbf{v}_i = \left(\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} \right) = \frac{\mathbf{I}_i}{m_i}, \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{I}_i}{\partial t} \right) = - \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \right) = \mathbf{F}_i, \quad (6)$$

ahol $\mathbf{r}$ az i részecske pozíciója, $\mathbf{v}$, $\mathbf{I}$, m és $\mathbf{F}$ a részecske sebessége, impulzusa, tömege és a részecskére ható eredő erő, ami a többi részecskétől származik, míg U a rendszer potenciális energiája. E differenciálegyenleteket numerikus integrálással oldjuk meg az idő függvényében. Integráló algoritmusnak célszerű olyan módszert alkalmazni, amelyben az algoritmus minden időlépésben csak egyszer számol az erőkkel, mert ez lényegesen rövidíti a számításhoz szükséges időt. Az eljárást pl. egyszerűen elő lehet állítani egy, a pozícióknak idő szerinti Taylor-sorfejtése alapján:

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-\Delta t) + \mathbf{F}_i(t) \frac{(\Delta t)^2}{m_i}. \quad (7)$$

A sorfejtésben a Δt az időléptetést jelöli, és a második derivált felírása a (6) egyenlet kifejezésével történik. Ez a gyakorta használt ún. Verlet-módszer, amelynek egyszerűsége mellett további előnyei közé tartozik, hogy az algoritmus stabil, reverzibilitás jellemzi, és az új pozíciók meghatározásához csak egy lépésre visszamenőleg tárolja a részecskék koordinátáit [18,20]. A számításhoz fontos figyelembe venni, hogy a (7) egyenlet nemlineáris differenciálegyenlet, ugyanis erők a részecskék pozícióinak (egymástól való távolságának) bonyolult, sokszor hatványfüggvénye szerint változnak. Ebből adódik, hogy a kezdeti feltételekben lévő különbségek a rendszer rendkívül érzékeny, mivel ezek az időben exponenciálisan növekednek, ezáltal az eredetileg szomszédos trajektóriák hamarosan távol kerülnek egymástól.

A molekuláris dinamikai számításoknak a termodinamikai sokaságok közül alapesetben a mikrokanonikus sokaság felel meg, amelyben a részecskeszám, a térfogat és a belső energia (E) rögzített. Több egyéb sokaság is létrehozható, ha az adott sokaság jellemzéséhez szükséges állapotjelzők a részecskék pillanatnyi mechanikai tulajdonságaiból kifejezhetők. Így a belső energia rögzítése helyett sokkal gyakorlatiasabb feladat, hogy a rendszert T hőmérsékleten kell termosztálni: az így kialakított sokaság a kanonikus sokaság (NVT sokaság). A termosztáló eljárások kiindulópontja az a tény, hogy a teljes rendszer E energiája felbontható a részecskék pozíciójától függő potenciális (U) és az impulzusoktól függő kinetikus (K) energiára:

$$E(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = U(\mathbf{r}^N) + K(\mathbf{p}^N). \quad (8)$$

A kinetikus energiajárulékra az alábbi egyenlet teljesül, ha csak a részecskék translációs mozgását kell figyelembe venni:

$$\sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (9)$$

A hőmérséklet biztosításának egyik bevett módja a Berendsen-féle termosztálás, amely minden időlépésben a sebességeket a

$$\kappa = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{t_T} \left(\frac{T}{\vartheta} - 1 \right)} \quad (10)$$

faktorral szorozza. A kifejezésben ϑ az aktuális kinetikus hőmérséklet és t_T egy beállított időállandó (csatolási állandó), amely a rendszer termosztáthoz való csatolásának erősségét szabályozza. Az állandó hőmérséklet biztosítása mellett a másik előforduló gyakorlati igény a nyomás (p) rögzítése, létrehozva az NpT sokaságot. Erre használatos pl. a Berendsen-féle barosztát, mely a termosztáláshoz hasonló módon definiál egy korrekciós faktort. A megcélzott nyomás beállítását ez a barosztát úgy biztosítja, hogy a következő szorzófaktorral változtatja a szimulációs dobozméretet:

$$\mu = \left[1 - \frac{\beta \Delta t}{t_p} (p - \zeta) \right]^{1/3}. \quad (11)$$

A képletben β az izoterm kompresszibilitási tényező és ζ az aktuális nyomás. Ezen egyszerű példaként felhozott, hőmérsékletet és nyomást rögzítő eljárásokon kívül egyéb módszerek is használatosak (pl. Nose-Hoover- [21,22] és Parinello-Rahman-eljárás [23,24]). Ezek általában

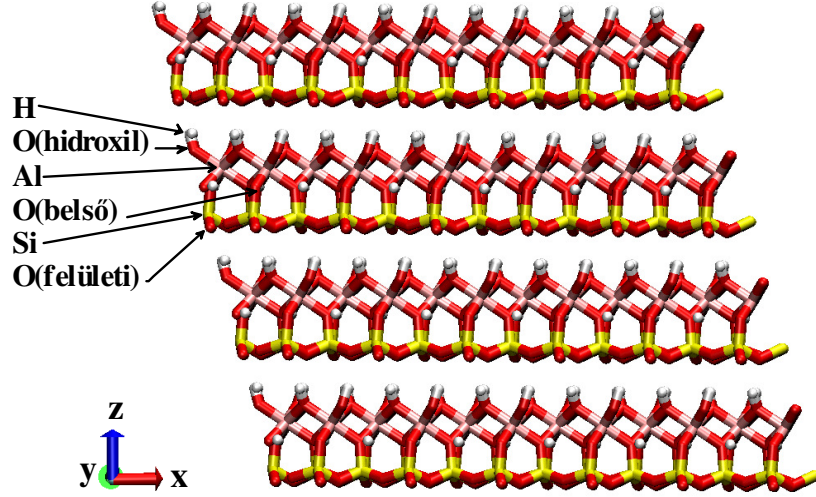
összetettebb eljárások, és a fentiekkel szemben a rendszer adott sokaságoknak megfelelő korrekt fluktuációit is képesek szolgáltatni.

Általában a molekuláris dinamikai módszert kell használni, ha időfüggő folyamatokat akarunk tanulmányozni, de a módszer a Monte Carlo módszernél előnyösebb abban is, hogy algoritmusai jobban párhuzamosíthatók, ezáltal az adott számítási feladat gazdaságosabban szétosztható akár több processzorra is.

4. Az elvégzett számítások részletei

4.1. Az alkalmazott potenciálmodell

Az elkészített szimulációs doboz 96 kettős elemi cellából állt, x-, y- és z-irányban 6×4×4-es elrendezésben, melyben 4 kaolinitréteg helyezkedett el (a kaolinit elemi cellájának összegképlete $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). A kaolinitrétegek kialakítására összesen 816 atomot használtam fel (96 Al atom, 96 Si atom, 432 O atom és 192 H atomot), amelyek megadott koordinátái kialakították a kísérletileg meghatározott és az alábbi rácsparaméterekkel jellemzett (C_1 tércsoport-szimmetriájú) struktúrát: $a = 0,5154$ nm, $b = 0,8942$ nm, $c = 0,7391$ nm, $\alpha = 91,93^\circ$, $\beta = 105,05^\circ$ és $\gamma = 89,80^\circ$ [25]. A 90° -tól eltérő szögparamétereket és a térirányokban különböző hosszparamétereket követve a szimulációs doboz nem a gyakran használt szabályos kocka volt. Az így elkészített szimulációs doboz a tér minden irányából önmaga képmásaival lett körülvéve, emiatt a legfelső réteg fölötti tér az alsó réteggel volt kapcsolatban. Az alkalmazott négy rétegből adódóan a szimulációs dobozban így összesen 4 rétegeközi tér állt rendelkezésre a vendégmolekulák befogadására (1. ábra).



1. ábra. A szimulációs cella felépítése

A kutatóhelyen eddig többféle potenciálmodellt kipróbáltak a kaolinit molekuláris szimulációs vizsgálataiban [9, 10, 12]. Az egyik újabban megjelent potenciálmodell-rendszer (INTERFACE [14]) nagyon alkalmasnak bizonyult a részletes interkalációs vizsgálatokra [15, 26]. Az INTERFACE potenciálmodell-rendszer leírja mind a molekulák közötti, mind a molekulákban lévő kölcsönhatásokat a szimulációs számításhoz. Paramétereit számos anyagra tesztelték, például néhány rétegszilikátra és laponcentrált köbös rácsú fémre. A meghatározott és tesztelt paraméterekkel jól reprodukálható sok kísérleti tömbfázisbeli, illetve felületi tulajdonság (pl. kompresszibilitási tényező, kristálycella-paraméterek, nyírófeszültség, adszorpciós energia, stb.). Ahhoz, hogy ezt a kiváló potenciálmodell-rendszert létrehozzák, szükséges volt a fizikai-kémiai folyamatok atomi szintű értelmezése az atomi töltéssparaméterek szempontjából, valamint a kísérleti és a számított eredmények komponensenkénti összevetése különböző validáló eljárások segítségével. Az INTERFACE-modell a következő összefüggéssel dolgozik:

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \sum_{ij \text{ kötő}} K_{r,ij} (r_{ij} - r_{0ij})^2 + \sum_{ijk \text{ kötő}} K_{\theta,ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{0,ijk})^2 + \\
 & + \sum_{ijkl \text{ kötő}} \frac{1}{2} V_{\varphi,ijkl} \left[1 + \cos(n\varphi_{ijkl} - \varphi_{0,ijkl}) \right] + \sum_{ijkl \text{ kötő (síkban)}} K_{\chi,ijkl} (\chi_{ijkl} - \chi_{0,ijkl})^2 + \\
 & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{ij \text{ nemkötő} \\ (1,2 \text{ and } 1,3 \text{ kivételével})}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{\substack{ji \text{ nemkötő} \\ (1,2 \text{ and } 1,3 \text{ kivételével})}} \epsilon_{ij} \left(\left(\frac{R_{0,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\left(\frac{R_{0,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \right). \quad (12)
 \end{aligned}$$

A potenciális energia, ahogy a képletben is látható, több tényező összegéből adódik. Benne az első tag négyzetes összefüggésként írja le az atomok közötti kötéshossz változásából adódó többletet, amiben a $K_{r,ij}$ konstans, r_{ij} az atomok közötti távolság és r_0 az egyensúlyi (pl. kísérletileg meghatározott) kötéshossz. Ehhez hasonlóan, a második tagban szereplő $K_{\theta,ijk}$ konstans és a $\theta - \theta_0$ -al jelölt különbség négyzetének szorzata kifejezi az egyensúlyi kötésszögtől való eltérésből eredő energiát. A harmadik és negyedik járulék a trigonometrikus torziós potenciál és a síkon kívüli szögtorziós potenciál (e kettőt sokszor nem alkalmazzák). A nemkötő kölcsönhatásokat az utolsó két tag reprezentálja. Ez a Coulomb-kölcsönhatás (benne q az atomi töltés és ϵ_0 a vákuum permittivitása) és az általános (fentebb már definiált) Lennard-Jones-kölcsönhatás. A merev kötésekkel vett modellekkel szemben ebben a flexibilis modellrendszerben az úgynevezett nemkötő kölcsönhatásokat molekulán belül is számoljuk, de az elfogadott konvenció értelmében csak az egymástól legalább három kötésnyi távolságra lévő atomok között (amely párokra közvetlen kötő kölcsönhatások már nincsenek definiálva). Az INTERFACE potenciálmodell-rendszer a fenti formalizmussal a CHARMM [27] potenciálmodell-rendszer egyfajta kiterjesztésének, kibővítésének tekinthető.

Az INTERFACE potenciálmodell-rendszerben újonnan a kaolinitre is konkrétan megadtak paramétereket [28], amelyek a hidrogénre vonatkozó adatok kivételével teljesen megegyeznek az általam használtakkal; a hidrogénhez tartozó Lennard-Jones-paraméterekre még más hasonló rétegszilikátra vonatkozó, és néhány százalékkal eltérő értékeket használtam (megjegyzendő, hogy a (12) egyenletben szereplő harmadik és negyedik tag paraméterei zérus értékűek). A vegyes Lennard-Jones-kölcsönhatások számítására a Lorentz-Berthelot-szabályt használtam. Az alkalmazott paramétereket az 1. táblázat foglalja össze.

A munkámban a választott interkalálószer a metanol, melynek modellezésére az CHARMM potenciálmodell-rendszer keretein belül a CHARMM27 modellt alkalmaztam, a „Topology for the Charmm General Force Field v. 2b7 for Small Molecule Drug Design”-nak a szerkezeti leírása alapján. A metanolra alkalmazott paramétereket szintén az 1. táblázat [14, 29] tartalmazza.

1.táblázat. Kaolinit és a metanol potenciálparaméterei [14, 29].

Nemkötő	q/e	R_0/nm	$\varepsilon/(\text{kJ/mol})$
Kaolinit			
Si	+1,1	0,400	0,20934
Al	+1,45	0,420	0,20934
O(felületi)	-0,55	0,350	0,10467
O(belső)	-0,75833	0,350	0,10467
O(hidroxil)	-0,68333	0,350	0,10467
H	+0,2	0,1098	0,0544284
Metanol			
C	-0,04	0,412	0,3347
H (metil csoport)	+0,09	0,264	0,0920
O	-0,65	0,354	0,6364
H (hidroxil csoport)	+0,42	0,0449	0,1924
Kötések		r_0/nm	$K_0/(\text{kJ}(\text{mol} \cdot \text{nm}^2)^{-1})$
Kaolinit			
Si-O, Al-O kötések		kísérleti	180032
H-O kötések		kísérleti	207247
Metanol			
C-H kötés		0,111	134725
C-O kötés		0,142	179075
O-H kötés		0,096	228028
Szögek		$\Theta_0/^\circ$	$K_\Theta/(\text{kJ}(\text{mol} \cdot \text{rad}^2)^{-1})$
Kaolinit			
O-Al-O, O-Si-O, és Al-O-Si szögek		kísérleti	711,8
H-O-Al szögek		kísérleti	48,15
Metanol			
H-O-C szögek		106,0	240,6
H-C-H szögek		108,4	148,5

4.2. Elvégzett számítások

Az interkalációs komplexekre jellemző különböző rétegtávolságok a szimulációs doboz z-irányú változtatásával érhetők el, ami a doboz térfogatának változását eredményezi. Ezért a cellatérfogat, azon belül a z-irányú dobozméret lesz a számítás legfontosabb eredménye. A kísérleti körülmények reprezentálásra környezeti hőmérséklet és nyomás, mint bemenő adat megadása szükséges ($p = 1,013\text{ bar}$ és $T = 298\text{ K}$). Az ilyen számításokhoz állandó molekulaszámot (N), rögzített nyomást (p) és hőmérsékletet (T), vagyis NpT sokaságot használnak. Az NpT sokasággal történő szimulációk során itt tulajdonképpen hipotetikus betöltöttségekhez keresünk hipotetikus rétegtávolságokat, állandó hőmérsékleten és nyomáson. A stabil rétegtávolságot az irodalom szerint az a tartomány fogja meghatározni, ahol a számított rétegtávolság nem változik jelentősen a betöltöttséggel. A számítások során csak a rétegek közti terek vendégmolekulákkal való betöltöttségét határoztam meg, a kaolinit szemcsék külső felületén lejátszódó adszorpció jelenségét nem vettem figyelembe.

Az MD szimulációkat a GROMACS [30] programcsomag segítségével végeztem. A számításokban egyenként 25 000 000 MD lépést írtam elő, 1 fs hosszúságú időlépésekkel: ez 25 ns teljes számítási időnek felel meg. Az alkalmazott integrátor az ún. leap-frog integrátor volt. A van der Waals- és a Coulomb-kölcsönhatások levágási hossza 1,2 nm volt, az elektrosztatikus kölcsönhatás hosszútávú korrekciójához a Particle Mesh Ewald módszert [31, 32] alkalmaztam. A szimulációk során a hőmérsékletet és a nyomást is kétféle eljárással tartottam állandó értéken: az egyensúlyba hozó szakaszban a robosztusabb sebességátskálázást alkalmazó termosztátot és a Berendsen-féle barosztátot alkalmaztam. A szimulációk átlagoló (produkciós) szakaszában a Nose-Hoover-féle termosztát és a Parrinello-Rahman-féle barosztát biztosította az egzakt NpT sokaság fenntartását. A nyomásra szemi-izotróp nyomásbeállítást alkalmaztam, ami azt jelenti, hogy x- és y-irányban azonos, de z-irányban ettől eltérő mértékű méretváltoztatást engedélyeztem. A kompresszibilitási tényező, mint vezérlő paraméter értékének megszabásával x- és y-irányban kismértékű összenyomhatóságot (vagy tágulást) engedélyeztem a kristálynak (a valóságnak megfelelően), míg z-irányban jóval nagyobb mértékűt.

A számítások kezdeti konfigurációjának kialakításához mindig az 1. ábrán látható üres kaolinitcellából indultam ki, amelynek rétegtávolságát mesterségesen az eredeti 0,72 nm értékről 1,4 nm-re húztam szét. Ezt követően a rétegek közti tereket véletlenszerű (Monte Carlo-típusú) részecskebehelyezések alkalmazásával már viszonylag könnyen lehetett metanolmolekulákkal feltölteni. A molekulák kezdeti elhelyezkedése így minden rétegek közti

térben véletlenszerű volt (mind a molekulák középpontját, mind a molekulák orientációját tekintve), egyedül a molekulaszámnak kellett mindegyik rétegek közötti térben azonosnak lennie. Egyfajta energiaminimalizálás céljából a számítás kezdeti szakaszában egy rövid NVT szimulációt is alkalmaztam, amikor az előre beállított rétegtávolság nem változott. Jelen esetben a kezdeti konfiguráció generálásának ez az eljárása bizonyult a legalkalmasabbnak, amit az is alátámasztott, hogy a végleges NpT szimulációk során már egy néhányszor tízezer időlépéses kezdeti monoton növekedés vagy csökkenés után a végső átlagérték közelébe jutott a rétegtávolság (sok pontban több kezdeti konfiguráció generálásával, illetve többszöri futtatással is ellenőriztem az eredményeket).

A szimulációkat több számítógépből felépített ún. számítógépes klaszterrel végeztem. A rendelkezésre álló nagy kapacitás lehetővé tette, hogy ilyen nagy szimulációs feladatok futtatása is egyenként mindössze 1-2 napig tartson. Ugyanis a molekuláris dinamikai eljárásra alkalmazott programcsomag (GROMACS) algoritmusainak igen nagymértékű párhuzamosíthatósága lehetővé tette egyszerre több processzor alkalmazását egy-egy szimulációhoz, ezzel is gyorsítva a számolási sebességet (becslésem szerint egyetlen ilyen szimuláció lefuttatása egyetlen szokványos processzormagon átlagosan kb. 1 hónapig tartott volna).

5. Eredmények

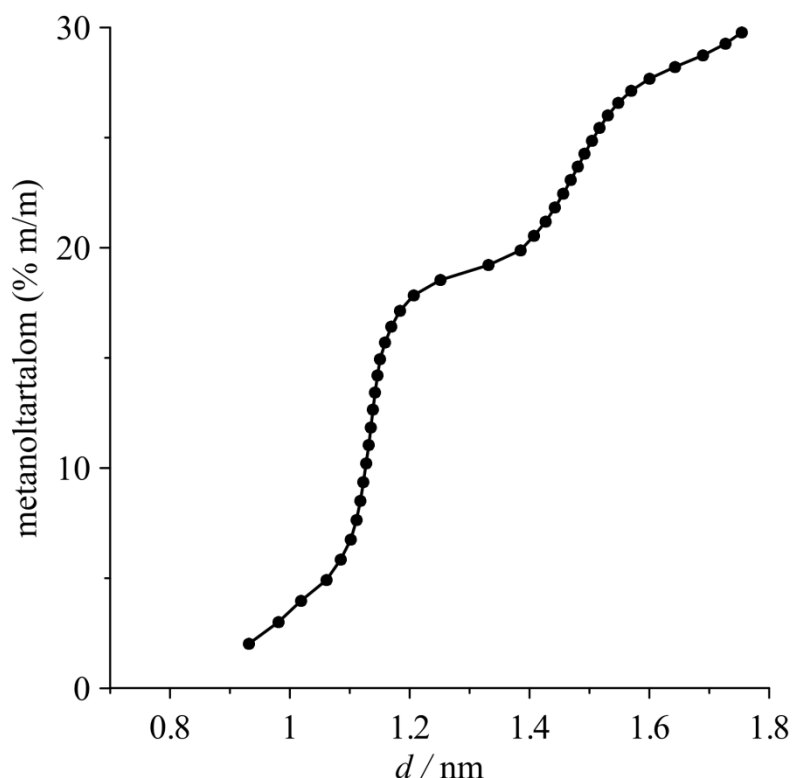
5.1. Rétegtávolság

Az NpT szimulációs számítások során, a kaolinit különböző hipotetikus betöltöttségeihez hipotetikus rétegtávolságokat meghatározva, tulajdonképpen az előre beállított kaolinit-metanol összetételeknél számoltam a szimulációs cella átlagos térfogatát. A különböző szimulációkban, különböző metanoltartalmaknál kapott rétegtávolságokat a 2. táblázatban foglaltam össze.

2. táblázat. Kaolinit különböző betöltöttségeihez kapott rétegtávolságok szimulációs átlagértékei. A kaolinit metanoltartalma a kaolinit egy elemi cellájára jutó metanolmolekulák számával és tömegszázalékban is fel van tüntetve.

<u>Metanoltart.</u> $N_{\text{metanol}}/\text{elemi}$ cella	<u>Metanoltart.</u> m/m %	<u>Rétegtávolság</u> nm	<u>Metanoltart.</u> $N_{\text{metanol}}/\text{elemi}$ cella	<u>Metanoltart.</u> m/m %	<u>Rétegtávolság</u> nm
0,17	2,03	0,93	1,83	18,54	1,25
0,25	3,01	0,98	1,92	19,22	1,33
0,33	3,97	1,02	2,00	19,89	1,38
0,42	4,92	1,06	2,08	20,54	1,41
0,50	5,84	1,08	2,17	21,19	1,43
0,58	6,75	1,10	2,25	21,83	1,44
0,67	7,64	1,11	2,33	22,46	1,46
0,75	8,52	1,12	2,42	23,07	1,47
0,83	9,37	1,12	2,50	23,68	1,48
0,92	10,21	1,13	2,58	24,28	1,49
1,00	11,04	1,13	2,67	24,87	1,50
1,08	11,85	1,14	2,75	25,45	1,52
1,17	12,65	1,14	2,83	26,02	1,53
1,25	13,43	1,14	2,92	26,58	1,55
1,33	14,20	1,15	3,00	27,13	1,57
1,42	14,95	1,15	3,08	27,68	1,60
1,50	15,69	1,16	3,17	28,21	1,64
1,58	16,42	1,17	3,25	28,74	1,69
1,67	17,14	1,18	3,33	29,26	1,73
1,75	17,84	1,21	3,42	29,78	1,75

A szimulációs átlagértékek alapján kerestem a stabil rétegtávolságú komplexet: ahol a vendégmolekula-tartalom nagymértékű változáson megy keresztül, miközben a detektált rétegtávolság csak kismértékben változik, ott található a stabil komplex. Ebben a pontban a szimulációs eredményünk összevethető kísérleti (pl. röntgendiffrakciós) adatokkal. A 2. ábrán a kaolinit-metanol rendszer számított rétegtávolságának függvényében ábrázoltam a hipotetikus betöltöttségeket.



2. ábra. A kaolinitnak a szimulációkban vett betöltöttségei metanollal a rétegtávolság függvényében 298 K hőmérsékleten és 1,013 bar nyomáson. A számítások statisztikus hibái a szimbólumméretben belül vannak.

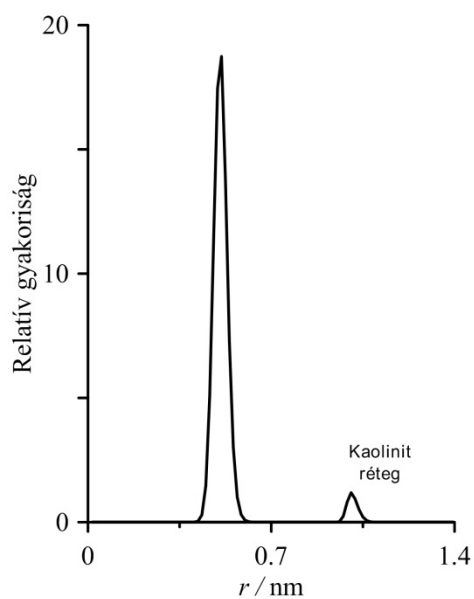
Az ábrán az 5,8 és 17,1 tömegszázalékok közötti metanoltartalom tartományában látható meredek szakasz meghatározza a stabil kaolinit-metanol komplexet, amelyre az e tartomány közepén található inflexiós pont tekinthető reprezentánsnak (11,85 m/m %-os metanoltartalom). Az e pontban leolvasható $d(1) = 1,13$ nm-es érték vehető a stabil komplex rétegtávolságának. A számítás egy másik stabil komplexet is valószínűsít a 20,5 és 27,1 tömegszázalékok közötti tartományban. Ennél a megállapítható bázislaptávolság $d(2) \approx 1,48$ nm. Ez utóbbi komplex stabilitása azonban az ábra alapján bizonytalan, mert a meredeken felfutó szakasz nagyobb dőlést mutat az 5,8 és 17,1 tömegszázalékok közötti tartományhoz viszonyítva. A szimulációk statisztikus hibájából adódóan ilyenkor az adott tartományban – a tapasztalatok alapján – a rendszernek egy elég nagy bizonytalansággal meghatározható – nem éles és nem mély – lokális szabadentalpia-minimuma található. A kísérletekben a stabil rétegtávolságot reprezentáló d értéket röntgendiffraktogramok csúcspozícióiból határozzák meg. Az egyik legfrissebb kísérleti munkában [33] $d = 1,12$ nm rétegtávolságúnak találták a kaolinit-metanol komplexet. Ez alapján elmondható, hogy a kísérleti eredménnyel jó egyezést

sikerült elérni a számított első bázislaptávolságra vonatkozóan. A második stabil bázislaptávolság létezése ellenben kérdéses. Más interkalálószerkezetek esetében (pl. kálium-acetát) előfordul, hogy a röntgendiffrakciós vizsgálatok során két különböző reflexiós csúcs jelenik meg, amelyek szerkezetileg is különböző stabil komplexekhez tartoznak [16]. A metanol esetében az 1,5 nm körüli rétegtávolságú komplex létezésére jelenleg nem áll rendelkezésre kísérleti adat.

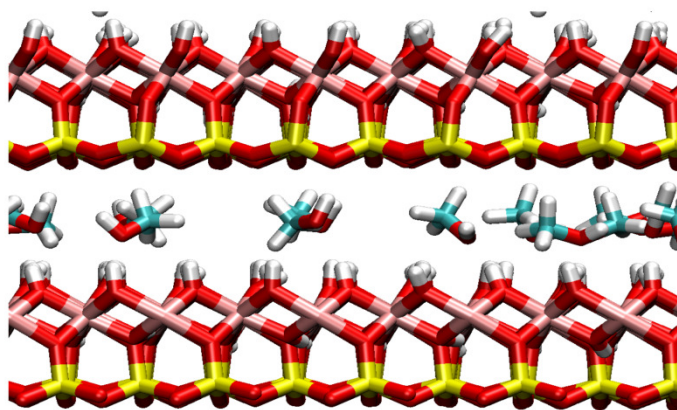
5.2. Szerkezeti vizsgálatok

Az interkalátumok szerkezetének felderítésére szolgáló kísérleti módszerek nem mindig tudnak elegendően részletes információt szolgáltatni. Jelen molekuláris szimulációk során a realisztikus potenciálmodellekkel, valamint a viszonylag nagy szimulációs rendszermérettel végzett számításoknak köszönhetően részletes (és reményeink szerint nagyon valóságos) szerkezeti adatokat nyerhetünk, akár a molekulák orientációjáról, akár a molekulák elhelyezkedéséről.

A molekulák elhelyezkedése a rétegek között sűrűségprofilokkal ábrázolható. A sűrűségprofilok a molekulák előfordulásának relatív gyakoriságát adják meg a kaolinitrétegek tömegközéppontjától +z-irányban vett r távolság függvényében. A sűrűségprofilokat a metanolra vonatkozóan a 3-6. ábrákon ábrázoltam különböző betöltöttségek esetén. Az ábrákon látható, hogy a stabil komplex esetén (11,85 m/m %-os metanoltartalomnál) egy éles csúcs, míg a 2. ábra alapján eredetileg feltételezett második stabil komplex esetén (23,68 m/m %-os metanoltartalomnál) két könnyen elkülöníthető, intenzív csúcs jelenik meg. Levonható a következtetés, amit a sűrűségprofilok mellett ábrázolt szimulációs pillanatfelvételek is jól mutatnak, hogy a komplexekben a metanolmolekulák egy-, illetve kétrétegű elrendeződése alakul ki a kaolinitrétegek között. A 3. ábra referenciaként mutat egy kis betöltöttségű esetet (5,84 m/m %-os metanoltartalomnál), ahol a vendégmolekulák egyrétegű, de kis sűrűségű elrendeződése látható. Az 5. ábrán egy átmeneti hipotetikus rétegtávolsághoz tartozó sűrűségprofil is látható (18,53 m/m %-os metanoltartalomnál), amelynél a csúcs kiszélesedése és szeparálódása az egyrétegű elrendeződés fokozatos felbomlására utal.

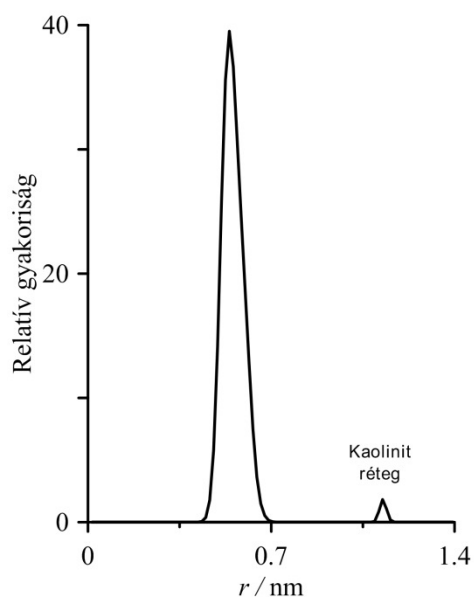


a

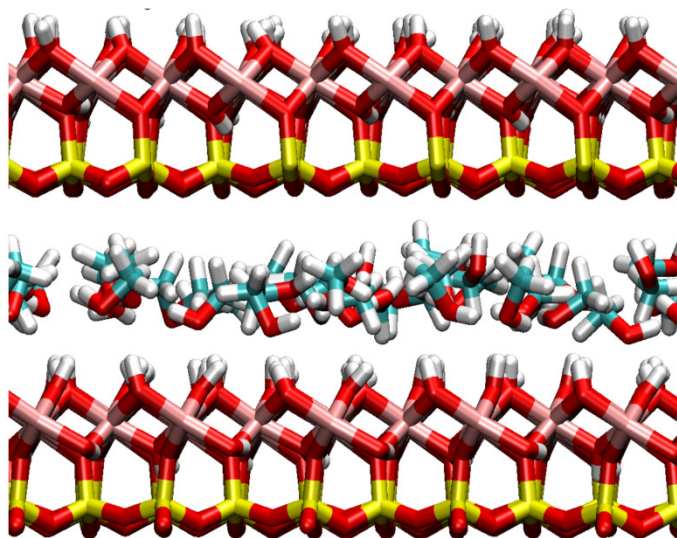


b

3. ábra. Az 5,84 m/m %-os metanoltartalommal jellemzett kaolinit-metanol rendszer (a) sűrűségprofilja és (b) jellemző szimulációs pillanatfelvétele.

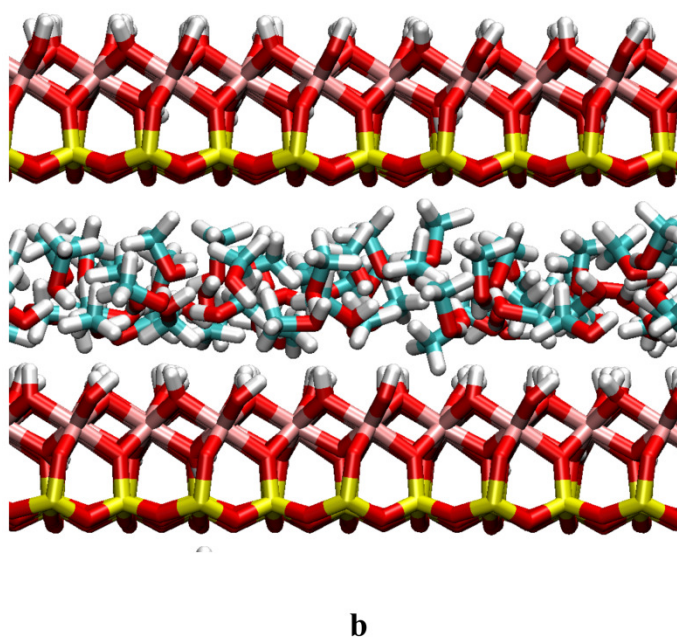
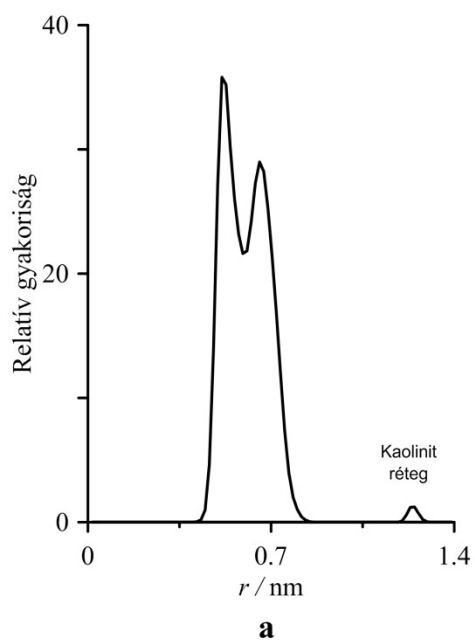


a

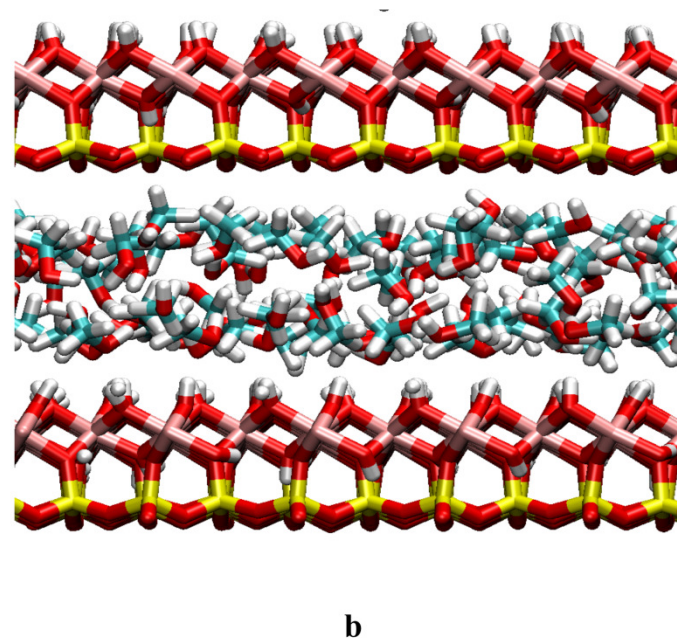
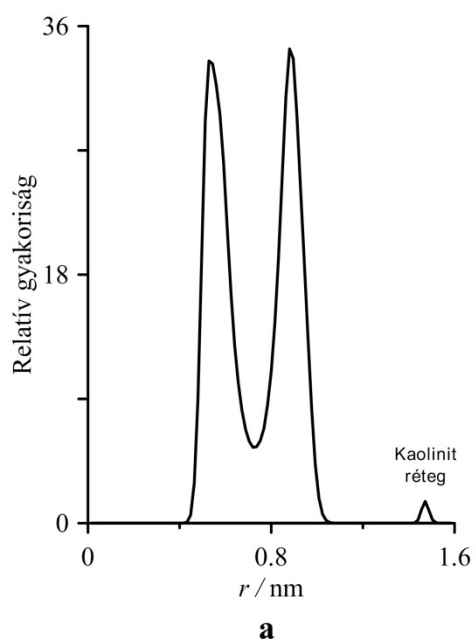


b

4. ábra. A 11,85 m/m %-os metanoltartalommal jellemzett kaolinit-metanol rendszer (a) sűrűségprofilja és (b) jellemző szimulációs pillanatfelvétele.

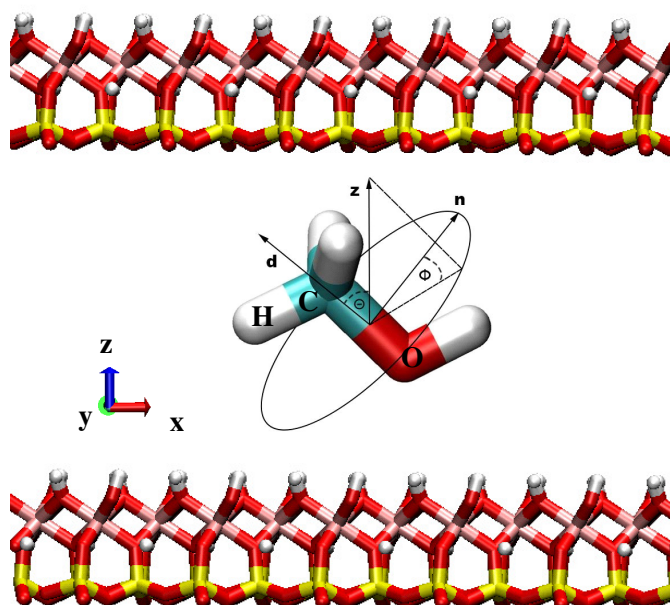


5. ábra. A 18,53 m/m %-os metanoltartalommal jellemzett kaolinit-metanol rendszer (a) sűrűségprofilja és (b) jellemző szimulációs pillanatfelvétele.



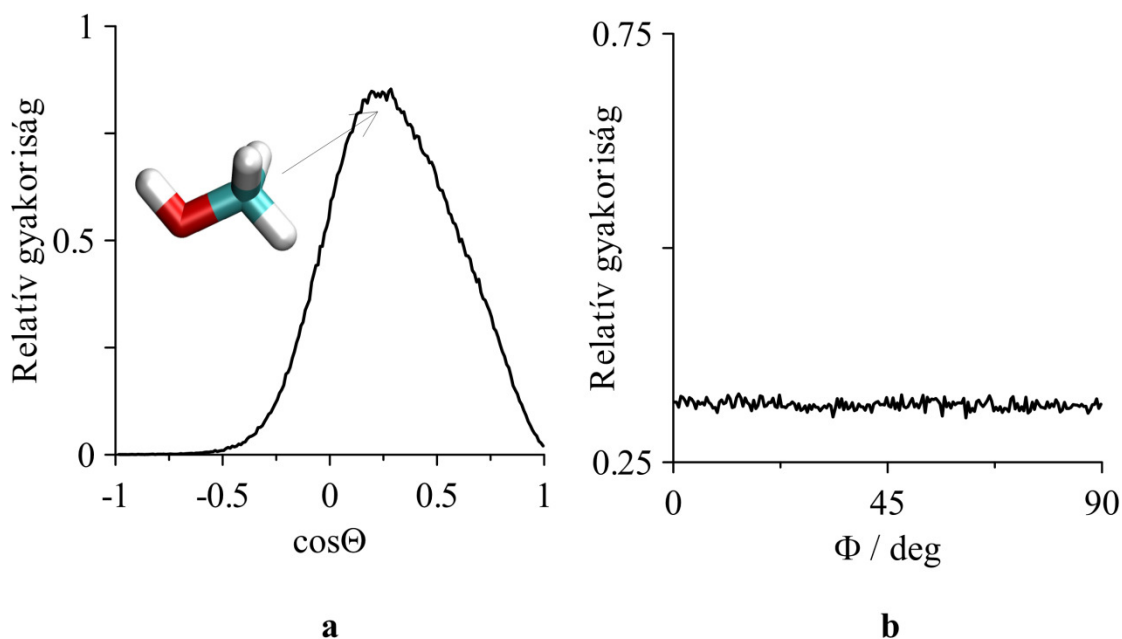
6. ábra. A 23,68 m/m %-os metanoltartalommal jellemzett kaolinit-metanol rendszer (a) sűrűségprofilja és (b) jellemző szimulációs pillanatfelvétele.

A vendégmolekulák rétegek közötti orientációjának megállapítására az egyik lehetséges módszer a molekulák dipólusmomentum-vektorának és a molekulasíkok normálvektorának eloszlására vonatkozó analízis. A dipólusmomentum fizikai vektormennyiség, mely a negatív töltések súlypontjából a pozitívak súlypontja felé irányul, nagyságát pedig a két töltéssúlypont közötti távolság és a töltések szorzata adja meg, míg az itt vett normálvektor a molekula kiválasztott jellemző síkjára merőleges vektor. A 7. ábrán definiált Θ szög a z- tengely és a metanol dipólusmomentuma által bezárt szög, míg a Φ a z-tengely molekulasíkjára vett vetülete és a normálvektor által bezárt szög. Jedlovsky és munkatársai [34] munkája nyomán belátható, hogy molekulák felülethez viszonyított elrendeződését legalkalmasabb ezen két szög eloszlásával meghatározni. Ide tartozó megjegyzés, hogy a dipólusmomentum a metanol molekula esetében a C-O kötés tengelyétől kissé eltérő irányban áll (a hidroxil-csoport hidrogénatomja miatt), ezért a szerkezet értelmezése így kissé nehézkes. Megoldásként a dolgozat további részében dipólusmomentum alatt egy módosított dipólusmomentumot értek, melyet úgy kaptam, hogy a kérdéses hidrogénatom parciális töltését zérusnak vettem, és ezzel a C-O kötés mentén alakult ki a dipólusvektor. Ugyanígy, mivel a metanolmolekulának nincs egyértelmű molekulasíkja, ezért azon a C-O-H atomhármason (ahol a H az OH-csoport része) által meghatározott síkot értem.

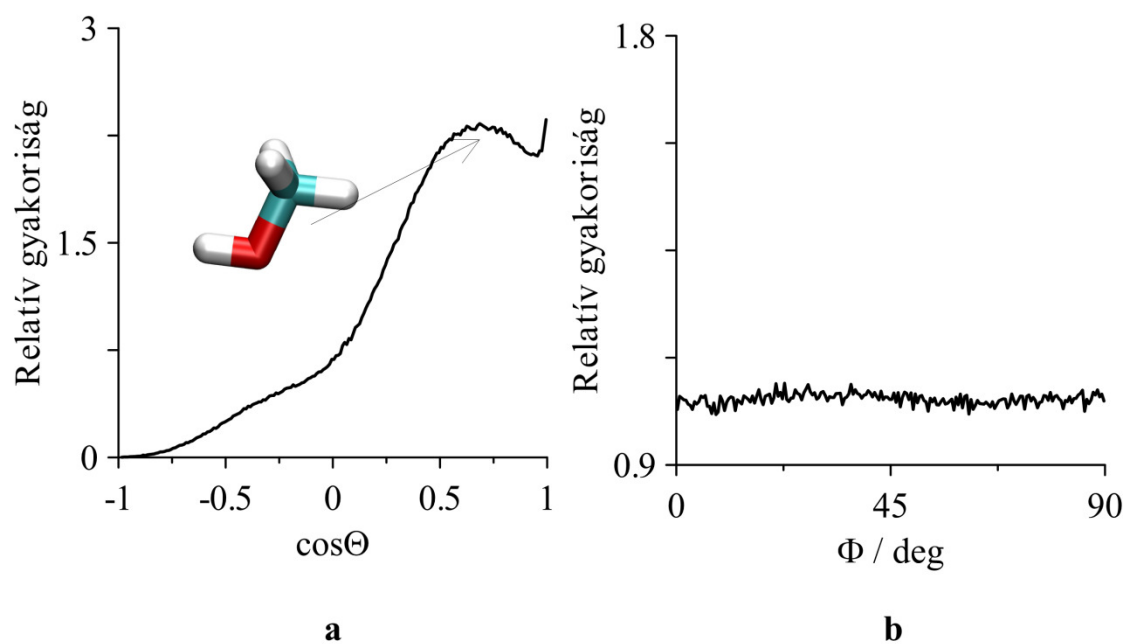


7. ábra. A molekula orientációjának definíciója metanolra. **d** a molekula dipólusmomentumát reprezentáló vektor, **z** a kaolinitréteg felületére merőleges tengely, **n** a molekula síkjára merőleges vektor.

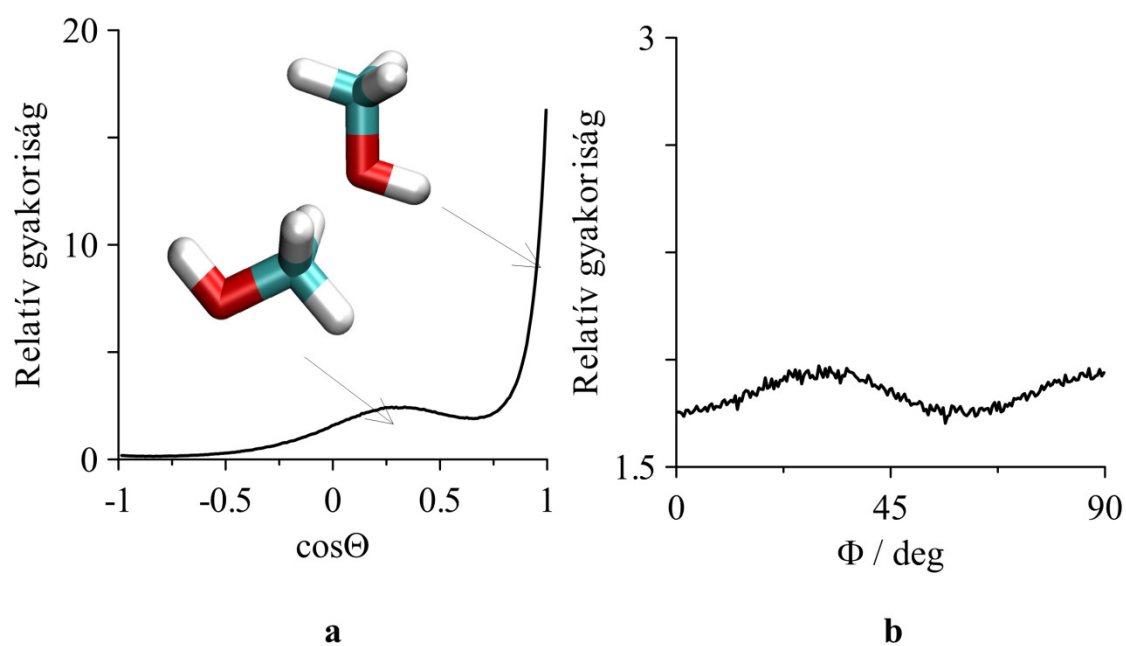
A kialakult rétegekben belüli molekulák orientációját leíró szögeloszlások különböző betöltöttségek esetén a 8-11. ábrákon láthatók. A legkisebb, vagyis 5,84 m/m %-os metanoltartalomnál (8. ábra) a szögeloszlások legvalószínűbb értéke $\Theta = 66^\circ$, míg a Φ szög esetén a gyakorisági görbe nem adott maximumot. A Θ szög értékéből adódik, hogy a metanolmolekulák dipólusmomentumai enyhén a kaolinitrétegek tetraéderes síkjai felé mutatnak, miközben a Φ szöget leíró görbe elárulja, hogy a molekulák gyakorlatilag szabadon foroghatnak a dipólusmomentum-vektor, mint tengely körül. A betöltöttség növelésével a Θ szög értéke csökken, vagyis a rétegek közötti tér növekedésével a molekulák számára elegendő hely lesz ahhoz, hogy a z-tengellyel közel párhuzamos beállásokat is megvalósítsanak. A kísérletivel közel megegyező rétegtávolságnál (11,85 m/m %-os betöltöttségnél) a kaolinit-metanol komplexben $\Theta \approx 25^\circ$, míg a Φ szög eloszlását mutató görbe továbbra is rendkívül diffúz.



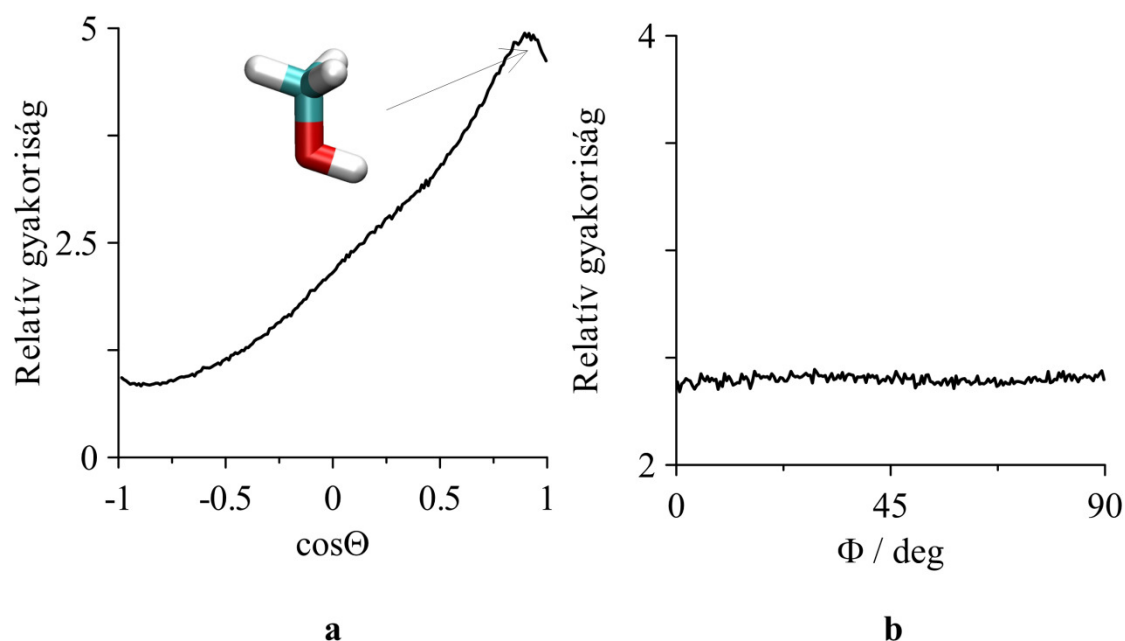
8. ábra. Az 5,84 m/m %-os metanoltartalommal jellemzett kaolinit-metanol rendszer szögeloszlásai.



9. ábra. A 11,85 m/m %-os metanoltartalommal jellemzett kaolinit-metanol rendszer szögeloszlásai.



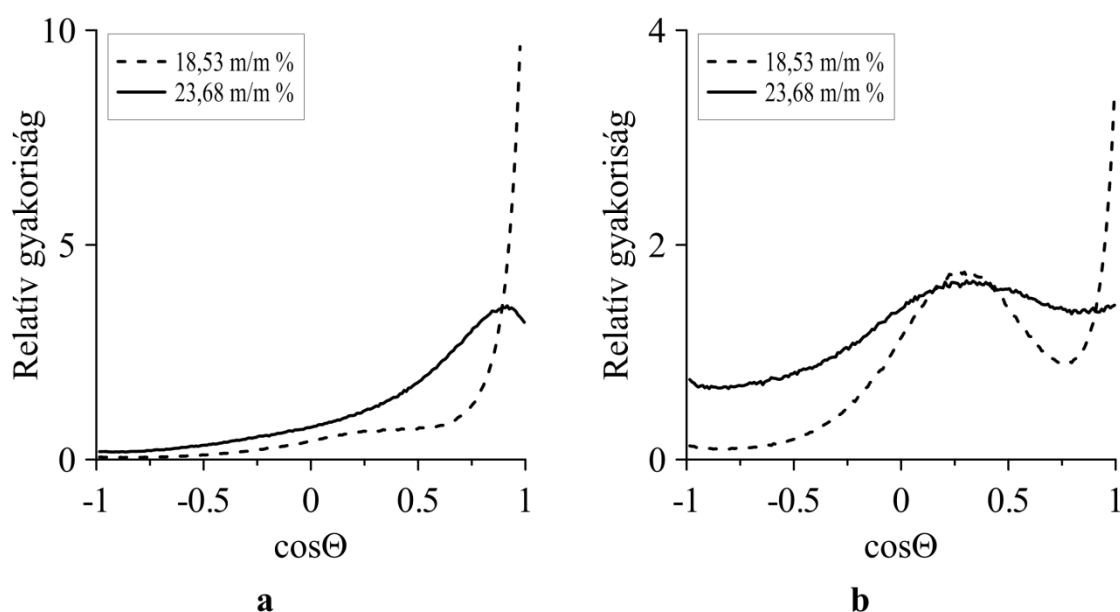
10. ábra. A 18,53 m/m %-os metanoltartalommal jellemzett kaolinit-metanol rendszer szögeloszlásai.



11. ábra. A 23,68 m/m %-os metanoltartalommal jellemzett kaolinit-metanol rendszer szögeloszlásai.

A 10. ábrán az átmeneti hipotetikus komplex (18,53 m/m %-os metanoltartalom) molekulaorientációit leíró görbéket ábrázoltam. Az ábrázolt szögeloszlásokból leolvasható, hogy a Θ szög legvalószínűbb értéke 72° -nak illetve 0° -nak adódott, a Φ szög eloszlása alapján pedig a z-tengely vetülete és a molekulásík normálvektora által meghatározott legvalószínűbb szögek 40° illetve 90° . A Θ -értékekből következtethető, hogy a metanol-molekulák kétféleképpen rendeződnek a kaolinit rétegei között. Az egyik esetben a z-tengellyel párhuzamosan beállást mutatnak, míg másokban a z-tengelyhez képest dőlten, dipólusmomentumukkal enyhén a tetraéderes sík felé mutatva állnak. A 11. ábrán a szimulációs pillanatfelvételen is (6. ábra) szabad szemmel láthatóan jól elkülönült metanolréteggel rendelkező komplex (23,68 m/m %-os metanoltartalomnál) teljes $\cos\Theta$ -görbéje látható. Ez monoton növekvő, és $\cos\Theta = 1$ körüli értéknél veszi fel a maximumot, ami azt jelenti, hogy a molekulák legvalószínűbb beállása a z-tengellyel közel párhuzamos. Mivel azonban a 18,53 m/m %-os metanoltartalomnál kétféle valószínű beállítás jelent meg, érdemes itt részletesebb elemzést végezni. A két betöltöttségnél külön-külön ábrázoltam ezeket a szögeloszlásokat a kaolinit tetraéderes és oktaéderes síkjai közelében lévő metanolmolekulákra. A molekulákat a megfelelő sűrűségprofilok minimumpontjai alapján rendeltem egyik vagy másik metanolréteghez. A 12. ábrán látható, hogy mind az átmeneti komplexben, mind a két, egymástól jól elváló metanolréteget tartalmazó

komplexben az oktaéderes réteghez közel interkalálódott metanolmolekulák dipólusmomentumának legjellemzőbb beállása 66° fok, míg a tetraéderes sík közelében ugyanez 0° . Ez magyarázható azzal, hogy míg a kis rétegtávolságnál (amikor egyetlen vendégmolekula-réteg alakul ki) a metanolmolekulák másodlagos kötést igyekeznek kialakítani, mind a tetraéderes síkot alkotó $(\text{SiO}_4^{2-})_6$ -makrogyűrűkkel, mind az alumínium-hidroxid síkok felületi OH-csoportjával, addig a bázislaptávolság növekedésével a metanolmolekuláknak lehetősége adódik a két különböző sík eltérő hatása alapján különböző módon orientálódni. Az átmeneti komplex esetében az oktaéderes síkhoz közeli rétegben maximum látható 0° körüli értéknél is, aminek oka, hogy a második molekularéteg kialakulásához a szükséges rétegtávolság még nem jön létre, így a vendégmolekula-rétegek között sok esetben átfedés tapasztalható. A másik komplex esetén elmondható, hogy mivel a rétegek között nincs átfedés (eltűnt a 0° körüli csúcs), a második molekularétegben a molekulák legvalószínűbb beállása már a kaolinit oktaéderes síkjával kialakított kölcsönhatásnak kedvező ($\Theta \approx 66^\circ$), de elegendő hely van többféle beállítás megvalósulására is (az eloszlás viszonylag diffúz).



12. ábra. A 18,53 m/m %-os illetve 23,68 m/m %-os metanoltartalommal jellemzett kaolinit-metanol rendszer szögeloszlás-görbéi a kaolinit tetraéderes síkjaihoz (a) és oktaéderes síkjaihoz közelebbi vendégmolekula-rétegekre (b).

6. Összefoglalás

Munkám során a kaolinit metanollal való interkalációjakor létrejött komplexeket vizsgáltam NpT sokaságon végzett molekuláris szimulációkkal. A relatíve nagy szimulációs rendszerméretekkkel és nagymértékben realizisztikus potenciálmodellekkel végrehajtott szimulációk során a kaolinit különböző hipotetikus betöltöttségeihez hipotetikus rétegtávolságokat számoltam. A kapott eredmények alapján kerestem a stabil komplexeket, valamint meghatároztam az interkalátumok szerkezetét leíró sűrűség- és szögeloszlásokat. Eredményül azt kaptam, hogy egy stabil kaolinit-metanol komplex detektálható egyértelműen a szimulációk segítségével. Ennek számított bázislaptávolságára vonatkozóan a kísérleti eredményekkel jó egyezést sikerült elérni. Egy második stabil kaolinit-metanol komplex létezésére nincs kísérleti adat, és a jelenlegi szimulációs predikciók alapján sem tudtam egyértelműen bizonyítani ezen komplex létezését.

A szimulációk során meghatározott, a molekulák egyedi orientációját és a molekularétegek elhelyezkedését leíró eloszlásprofilok alapján megállapítható, hogy a kísérletivel egyező rétegtávolság esetén az interkalált molekuláknak egy egyrétegű elrendeződése alakul ki a kaolinitrétegek között. Nagyobb hipotetikus rétegtávolságoknál kétrétegű elrendeződés is kialakulhat, ahol az egyes molekularétegeken belül a részecskék többnyire egy jól meghatározott orientációt vesznek fel. Az egyrétegű elrendeződésben a molekulák kissé dőlten, dipólusmomentumukkal a kaolinit tetraéderes síkja felé mutatnak. A kétrétegű elrendeződésben molekularétegenként változik az eloszlás. Az Si-O síkok közelében lévő rétegben a molekulák a z-tengellyel közel párhuzamos beállásokat vesznek fel, miközben az Al-OH síkokhoz közelebb lévő rétegben kialakult jellemző orientáció hasonlóságot mutat az egyrétegű elrendeződéshez.

Irodalomjegyzék

1. C. Detellier, S. Letaief: Kaolinite-polymer nanocomposites. In: F. Bergaya, G. Lagaly (eds) Handbook of clay science, vol 5 (Developments in Clay Science). Elsevier, Amsterdam, pp 707-719 (2013).
2. K. Wada: Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *Am. Mineral* **46**, 78-91 (1961).
3. G. Lagaly, R. M. Barrer, K. Goulding: Clay-organic interactions. *Phil. Trans. R. Soc. London A* **311**, 315-332 (1984).
4. R. L. Frost, T. H. Tran, J. Kristóf: The structure of an intercalated ordered kaolinite, a Raman microscopy study. *Clay Miner* **32**, 587-596 (1997).
5. J. E. Gardolinski, F. Wypych, M. P. Cantano: Exfoliation and hydration of kaolinite after intercalation with urea. *Quim Nova* **24**, 761-767 (2001).
6. M. Valášková, M. Rieder, V. Matějka, P. Čapková, A. Slíva: Exfoliation/delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite-urea intercalates. *Appl Clay Sci* **35**, 108-118 (2007).
7. J. J. Tunney, C. Detellier: Chemically modified kaolinite. Grafting of methoxy groups on the interlamellar aluminol surface of kaolinite. *J. Mater. Chem.* **6**(10), 1679-1685 (1996).
8. Y. Komori, Y. Sugahara, , K. Kuroda: A kaolinite–NMF–methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite. *J. Mater. Res.* **13**, 930-934 (1998).
9. G. Rutkai: Nanopórusos rendszerek vizsgálata molekuláris szimulációkkal, Doktori (PhD) értekezés (2010)
10. K.S. Smirnov, D. Bougeard: A molecular dynamics study of structure and short-time dynamics of water in kaolinite. *J. Phys. Chem.* **B 103**, 5266 (1999)
11. Q. Fang, S. Huang, W. Wang: Intercalation of dimethyl sulphoxide in kaolinite: Molecular dynamics simulation study. *Chem. Phys. Lett.* **411**, 233 (2005).
12. R. T. Cygan, J.J. Liang, A.G. Kalinichev: Molecular Models of Hydorxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field *J. Phys. Chem.* **B108**, 1255-1266 (2004)
13. D.P. Geerke, C. Oostenbrink, N.F.A. van der Vegt, W.F. van Gunstern: An Effective Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Dimethyl Sulfoxide and Dimethyl Sulfoxide Water Mixtures *J. Phys. Chem.* **B108** 1436-1455 (2004)

14. H. Heinz, T. J. Lin, R. K. Mishra, F. S. Emami: Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures the INTERFACE force field *Langmuir* **29**, 1754-1765 (2013)
15. Z. Ható, É. Makó, T. Kristóf: Water-mediated potassium acetate intercalation in kaolinite as revealed by molecular simulation. *J. Mol. Model.* **20**, 2140 (2014).
16. G. Rutkai, É. Makó, T. Kristóf: Simulation-assisted evidence for the existence of two stable kaolinite/potassium acetate intercalate complexes. *J. Colloid Interface Sci.* **349**, 442-445 (2010).
17. É. Makó, A. Kovács, Z. Ható, B. Zsirka, T. Kristóf: Characterization of kaolinite-ammonium acetate complexes prepared by one-step homogenization method *J. Colloid Interf. Sci.* **431** 125-131 (2014)
18. M. P. Allen, D. J. Tildesley: Computer Simulation of Liquids, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, (1987)
19. S. W. de Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith: Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **373**, 27-56 (1980)
20. A. Baranyai, and L. Pusztai: Rendezetlenség kondenzált fázisokban: III. Számítógépes szimulációk. In: Csákvári, B. (szerk.) A kémia újabb eredményei 80, Akadémiai Kiadó, Budapest, (1995).
21. S. Nose: A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.* **52**, 255-268 (1984).
22. W. G. Hoover: Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* **31**, 1695-1697 (1985).
23. M. Parrinello, A. Rahman: Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.* **52**, 7182-7190, (1981).
24. S. Nose, M. L. Klein: Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. *Mol. Phys.* **50**, 1055-1076 (1983).
25. D. L. Bish: Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K. *Clay. Clay Miner.* **41**, 738-744 (1993).
26. Z. Ható, G. Rutkai, V. Jadran, T. Kristóf: Communication: Molecular simulation study of kaolinite intercalation with realistic layer size. *J. Chem. Phys.* **141**, 091102 (2014).
27. A. D. MacKerell Jr.: Atomistic models and force fields. In: O. M Becker, A. D. MacKerell Jr, B. Roux, M. Watanabe (eds) Computational biochemistry and biophysics. Dekker, New York, pp 7-38 (2001)

28. INTERFACE FF 1.3, www2.uakron.edu/cpspe/dpe/web/nsl/interface-force-field.php (hozzáférve: 2014. 11.)
29. P. Bjelkmar, P. Larsson, M. A. Cuendet, B. Bess, E. Lindahl: Implementation of the CHARMM force field in GROMACS: analysis of protein stability effects from correction maps, virtual interaction sites, and water models. *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 459-466 (2010)
30. H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen: GROMACS: a message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comput. Phys. Commun.* **91**, 43-56 (1995).
31. T. Darden, D. York, L. Pedersen: Particle mesh Ewald: An N·log(N) method for Ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.* **98**, 10089-10092 (1993).
32. U. Essmann, L. Perera , M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee , L. G. Pedersen: A smooth particle mesh ewald potential. *J. Chem. Phys.* **103**, 8577-8592 (1995).
33. J. Matusik, E. Scholtzova, D. Tunega: Influence of synthesis conditions on the formation of a kaolinite-methanol complex and simulation of its vibrational spectra. *Clay. Clay Miner.* **60**, 227-239 (2012).
34. P. Jedlovsky, Á. Vincze, G. Horvai: New insight into the orientational order of water molecules at the water/1,2-dichloroethane interface: a Monte Carlo simulation study. *J. Chem. Phys.* **117**, 2271-2281 (2002).

Köszönetnyilvánítás

Dolgozatom a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 projekt keretében készült. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.