

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

TÁBOROSI ATTILA

Pannon Egyetem

2017

Nano-kaolinit molekuláris klaszter modelljének kifejlesztése és alkalmazása

DOI:10.18136/PE.2017.654

PhD értekezés

Táborosi Attila

Vegyésmérnöki és Anyagtudományok Doktori Iskola

Környezetmérnöki Intézet

Pannon Egyetem

Veszprém, Magyarország

Témavezető:

Dr. Szilágyi Róbert Károly egyetemi docens

Kémia és Biokémia Tanszék

Montanai Állami Egyetem

Bozeman, MT, USA

Veszprém

2017

Nano-kaolinit molekuláris klaszter modelljének kifejlesztése és alkalmazása

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok

Doktori Iskolájához tartozóan

Írta:

Táborosi Attila

Konzulensek: Dr. Szilágyi Róbert Károly

Elfogadásra javaslom igen / nem

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton%-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem

(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém,

a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése

.....

Az EDHT elnöke

EREDETISÉGI NYILATKOZAT

Alulírott **Táborosi Attila** doktorjelölt büntetőjogi felelősségem tudatában nyilatkozom és aláírással igazolom, hogy a jelen nyilatkozat keletkezését megelőző két éven belül sikertelenül lezárt doktori eljárásom nem volt.

A doktori dolgozatom, melynek címe: **Nano-kaolinit molekuláris klaszter modelljének kifejlesztése és alkalmazása** saját, önálló munkám; az abban hivatkozott szakirodalom felhasználása a forráskezelés szabályai szerint történt. Tudomásul veszem, hogy plágiumnak számít szó szerinti idézet közlése idézőjel és hivatkozás megjelölése nélkül; tartalmi idézet hivatkozás megjelölése nélkül; más publikált gondolatainak saját gondolatként való feltüntetése.

Alulírott kijelentem, hogy a plágium fogalmát megismertem, és tudomásul veszem, hogy plágium esetén doktori dolgozatom visszautasításra kerül. Kijelentem továbbá, hogy doktori dolgozatom nyomtatott és elektronikus példányai szövegükben, tartalmukban megegyeznek.

Veszprém, 2017.

.....

aláírás

A témában eddig megjelent vagy megjelenés alatt álló publikációk jegyzéke

Cikk:

1. **Attila Táborosi**, Róbert Kurdi, Róbert K. Szilágyi: Adsorption and intercalation of small molecules on kaolinite from molecular modeling studies, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 42(1), 19-23, **2014**
2. **Attila Táborosi**, Róbert Kurdi, Róbert K. Szilágyi: The position of inner hydroxide groups and aluminium ions in exfoliated kaolinite as indicators of the external chemical environment, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 25830-25839, **2014**
3. **Attila Táborosi**, Róbert K. Szilágyi: Realistic molecular cluster models for exfoliated kaolinite, *Clay Minerals*, 50, 307-327, **2015**
4. **Attila Táborosi**, Róbert K. Szilágyi: Behaviour of the surface hydroxide groups of exfoliated kaolinite in the gas phase and during water adsorption, *Dalton Transactions*, 45, 2523-2535, **2016**
5. Balázs Zsirka, **Attila Táborosi**, Péter Szabó, Róbert K. Szilágyi, Erzsébet Horváth, Tatjana Juzsakova, Dávid Fertig, János Kristóf: Surface characterization of mechanochemically modified exfoliated halloysite nanoscrolls, *Langmuir*, 33(14), 3534-3547, **2017**
6. **Attila Táborosi**, Balázs Zsirka, Orsolya Fónagy, Erzsébet Horváth, János Kristóf, Róbert K. Szilágyi: Development and validation of molecular cluster model generations for nanokaolinite (előkészületben, *Langmuir*, **2017**)

Idegen nyelven tartott előadás csak kivonatos megjelenéssel:

1. Róbert K. Szilágyi, Róbert Kurdi, Attila Táborosi: Development of molecular cluster models for structure/property relationships of clay, *7th Mid-European Clay Conference*, **2014**
2. **Attila Táborosi**, Róbert K. Szilágyi: In silico examination of the exfoliated kaolinite, *2015 Montana ACS Spring Meeting*, **2015**
3. Róbert K. Szilágyi, Orsolya Fónagy, Mercedész Kiss, Balázs Zsirka, **Attila Táborosi**: A journey into the world of “molecules” in clay minerals: synthesis, spectroscopy, and computation, *Whitman College seminar*, **2015**

4. **Attila Táborosi**, Róbert K. Szilágyi: In silico examination of pyrite mineral structure, *Montana State University, Graduate Research Seminar*, **2015**
5. Róbert K. Szilágyi, Attila Táborosi: A discussion of molecular engineering and computational modeling of nano-clays, *Montana State University – College of Engineering Research Seminar*, **2016**
6. Róbert K. Szilágyi, Attila Táborosi, Balázs Zsirka, Scott Spring, Tacey Hicks, Takahide Yamaguchi: Quantum mechanical engineering of exfoliated kaolinite, *8th Mid-European Clay Conference*, **2016**

Magyar nyelven tartott előadás teljes szövegű megjelenéssel:

1. **Táborosi Attila**, Kurdi Róbert, Szilágyi K. Róbert: Kaolinit-komplexek interkalációs és adszorpciós vizsgálata kvantumkémiai módszerekkel, *X. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia*, **2014**

Magyar nyelven tartott előadás csak kivonatos szövegű megjelenéssel:

1. **Táborosi Attila**, Kurdi Róbert: Kaolinite belső-OH csoportjai, mint érzékeny szerkezeti indikátorok, *XI. Jedlik Ányos Szakmai Napok*, **2014**
2. **Táborosi Attila**, Kurdi Róbert, Szilágyi K. Róbert: A kaolinit agyagásvány molekuláris modelljének vizsgálata kvantumkémiai módszerekkel, *Műszaki Kémiai Napok*, **2014**
3. **Táborosi Attila**, Szilágyi K. Róbert: A pirit ásvány szerkezetének in silico vizsgálata, *Innováció a Természettudományban – Doktorandusz Konferencia*, **2015**
4. **Táborosi Attila**, Szilágyi K. Róbert: Az exfoliált kaolinit szerkezetének in silico vizsgálata, *Eötvös Loránd Tudományegyetem – Doktorandusz hallgatóktól Doktorandusz hallgatónak*, **2016**

Poszter idegen nyelven:

1. **Attila Táborosi**, Róbert Kurdi, Róbert K. Szilágyi: Investigation of the kaolinite inner-OH and outer surface-OH with new molecular cluster model using quantum chemical methods, *7th Mid-European Clay Conference*, **2014**
2. **Attila Táborosi**, Róbert K. Szilágyi: Development of molecular cluster models for nano-kaolinite from crystalline structures, *8th Mid-European Clay Conference*, **2016**
(legjobb poszter díj)

Kivonat

A „Molekula Mérnökség” egy interdiszciplináris kutatási stratégia, mely a kémiai alapkutatási módszerekre és az alkalmazott (mérnöki) kutatási szemléletre épül, valamint magában hordozza technológiák kifejlesztésének lehetőségeit. Ennek az egyik legfontosabb eleme a valóság-hű elméleti modellek kifejlesztése és alkalmazása, melyek nemcsak a kémiai rendszerek szerkezetét és összetételét írják le, de ugyanakkor a valódi kémiai rendszerek reaktivitását is reprodukálják. Az így megalkotott modellek képesek alátámasztani a kísérleti megfigyeléseket, segítik a preparatív kísérleti munkát, illetve olyan hipotézisek felállítását teszik lehetővé, melyek kísérletileg is ellenőrizhetőek, s így egy visszacsatolásként tovább fejleszthetik az elméleti modelleket.

A PhD munkám során a molekula mérnökség eszközeit a nano-kaolinitra alkalmaztam. A nano-kaolinit egy izgalmas tudományos lehetőséget rejt magában, annak ellenére, hogy kémiai összetétele egyszerű, mivel kapcsolatot teremt a makroszkopikus periodikus szerkezet és a nanoméretű molekuláris világ között. Az interkalációs, csere-interkalációs és exfoliációs folyamatok lehetővé teszik, hogy lépésenkénti kontrollált módosításokat végezhessünk a kaolinit agyagásvány periodikus szerkezetén. Így létrehozhatunk szerves/szervetlen hibrid anyagokat, illetve megszüntethetjük a teljes kristályos szerkezetet is, mellyel molekuláris nanoagyag készíthető. A módosítási lépésekkel párhuzamosan növekszik a kaolinit ipari értéke, miközben széleskörű felhasználási lehetőségek nyílnak meg (mint katalizátor-hordozó, kompozit anyagok adalékanyagaként, fotóaktív anyagként vagy a szennyvíztisztításban reagensként).

Egy új modellezési stratégiát dolgoztam ki az elméleti kémiai számítógépes modellek létrehozására a koordinációs kémia szabályait alkalmazva, hogy megfelelően leírjam a molekuláris nano-kaolinitet. A kidogozott virtuális kémiai modellel megvizsgáltam a nano-kaolinit reaktivitása szempontjából legfontosabb csoportokat (belső-hidroxid, felületi-hidroxid és hídállású-oxid). A megalkotott molekuláris klaszter modell megbízhatóságát több ponton is ellenőriztem a kísérleti eredményekkel. A dehidratációs és dehidroxilációs folyamatok mechanizmusának atomi-szintű vizsgálatával pedig a hibahelyek kialakulását, illetve a metakaolinit kialakulásának pontos szerkezeti változásait sikerült feltárni, melyeket már kísérleti módszerekkel nem lehet megállapítani.

Abstract

“Molecular Engineering” is an interdisciplinary research strategy, which is based on the fundamental basic science and engineering applications and carries the possibilities to develop technologies. An important component of these efforts is the development of realistic theoretical models, that not just highly similar structurally and compositionally, but also behave like real chemical systems with respect of chemical reactivity. These models have the utility of rationalizing experimental observations, directing experimental work, and generating experimentally testable hypotheses.

In my dissertation work, I applied the concepts of molecular engineering for nano-kaolinite. The nano-kaolinite provides an exciting scientific opportunity despite its simple composition to bridge the worlds of macroscopic materials and nanoscale molecules. Intercalation, exchange intercalation, and exfoliation processes allow for a stepwise and controlled modification of the structural periodicity, morphology, formation of organic/inorganic hybrid materials, and ultimately of molecular nanoclays with the elimination of the crystalline order. Upon modification of the kaolinite structural the industrial value of clay materials increases (like catalyst support, additives for composite materials, photoactive ingredients or reagents in waste management).

I developed a new type of computation modeling strategy on the basis of coordination chemistry principles for describing the structure and reactivity of molecular nanoclays, as the most valuable clay derivatives. I examined the most important reactive groups (surface-hydroxide, inner-hydroxide, bridging-oxide) of the nano-kaolinite with the developed virtual model. I also verified the reliability of the developed molecular cluster model with the experimental results. The investigation of dehydration and dehydroxylation processes on atomic-scale revealed the formation of structural defects and metakaolinite, which cannot be determined by experimental methods.

Abstrakt

“Molecular Engineering” ist eine interdisziplinäre Forschungsstrategie, die auf den grundlegenden fundamentalen Grundlagenwissenschaften und Ingenieurwissenschaften basiert und neuer Technologieentwicklung. Ein wichtiger Bestandteil dieser Bemühungen ist die Entwicklung realistischer, theoretischer Modelle, die nicht nur sehr ähnlich strukturell und kompositorisch sind, sondern sich auch wie reale chemische Systeme im Hinblick auf die chemische Reaktivität verhalten. Diese Modelle haben den Nutzen, experimentelle Beobachtungen zu rationalisieren, experimentelle Arbeiten zu lenken und experimentell prüfbar Hypothesen zu erzeugen.

In meiner Dissertationsarbeit habe ich die Konzepte der molekularen Technik für Nano-Kaolinite angewendet. Diesem Nano-Kaolinite bietet eine spannende wissenschaftliche Chance trotz einer einfachen Komposition, die Welten von makroskopischen Materialien und nanoskaligen Molekülen zu überbrücken. Interkalations-, Austauschinterkalations- und Peeling-Prozesse ermöglichen eine schrittweise und kontrollierte Modifikation der strukturellen Periodizität, Morphologie, Bildung von organisch/anorganischen Hybridmaterialien und letztlich von molekularen Nanoclays mit der Eliminierung der kristallinen Ordnung. Bei einer Modifikation der Kaolinitstruktur erhöht sich der industrielle Wert der Tonmaterialien.

Ich entwickelte eine neue Art von Berechnungsmodellierungsstrategie auf der Grundlage von Koordination chemischer Prinzipien zur Beschreibung der Struktur und Reaktivität von molekularen Nanoclays, als die wertvollsten Tonderivate. Ich untersuchte die wichtigsten reaktiven Gruppen (Oberflächenhydroxid, Innenhydroxid, Brückenoxid) des Nano-Kaolinites mit dem entwickelten virtuellen Modell. Ich habe auch die Zuverlässigkeit des entwickelten molekularen Clustermodells mit den experimentellen Ergebnissen überprüft. Die atomgetreue Untersuchung von Struktur/Morphologie und Vibrationsresultaten zeigte eine einwandfreie Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen. Die Untersuchung von Dehydratations- und Dehydroxylierungsprozessen im Atommaßstab zeigte die Bildung von Strukturdefekten und Metakaolinit, die nicht durch experimentelle Methoden bestimmt werden können.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Szakirodalmi összefoglaló.....	3
2.1. Rétegszilikátok.....	3
2.1.1. A kaolinit csoport.....	3
2.1.2. A kaolinit	4
2.1.3. A nano-kaolinit előállítása: interkaláció, delamináció, exfoliáció.....	5
2.2. Kísérleti módszerek.....	6
2.2.1. Pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópia	6
2.2.2. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia	9
2.2.3. Termikus analízis	11
2.3. Elméleti kémiai módszerek	13
2.3.1. Ab initio kvantumkémiai módszerek	13
2.3.2. Fél-empirikus kvantumkémiai módszerek	19
2.3.3. Báziskészletek.....	22
2.3.4. Az elméleti kémiai módszerek alkalmazása	25
2.3.5. Az alkalmazott kvantumkémiai szoftverek.....	27
2.4. Az agyagásványok szerkezeti modelljeinek irodalmi áttekintése	27
3. Reagensek adszorpciójának vizsgálata.....	29
3.1. A modellalkotás lépései	29
3.2. Kaolinit-karbamid komplex vizsgálata	31
3.3. Kaolinit-kálium acetát komplex vizsgálata	32
3.4. Kaolinit-etilén-glikol komplex	33
3.5. Következtetések.....	35
4. Az alumínium- és szilícium-méhsejtek molekuláris klaszter modelljei.....	36
4.1. Az Al-méhsejt molekuláris klaszter modelljének kifejlesztése új megközelítésben.....	36
4.2. A Si-méhsejt molekuláris klaszter modelljének kifejlesztése új megközelítésben	38
4.2. Következtetések.....	39
5. Az Al- és Si-méhsejtre megalkotott molekuláris klaszter modellek alkalmazása.....	40
5.1. A belső-hidroxid csoport vizsgálata	40

5.1.1. A molekuláris klaszter és a periodikus modellekkel kapott eredmények összehasonlítása a belső-hidroxid esetében	41
5.1.2. A külső kémiai környezet hatásának vizsgálata.....	44
5.1.3. A belső-hidroxid pozíciójának elméleti módszer és báziskészlet függősége	45
5.1.4. Az ellenionok hatása	46
5.1.5. Az Al-O távolságok változása.....	48
5.2. A felületi-hidroxid csoport vizsgálata	50
5.2.1. A kísérleti szerkezet és periodikus 1x1x1 tömbmodell összehasonlítása a felületi-hidroxid esetében	54
5.2.2. A kristályos 1x1x1 periodikus tömbmodell és az exfoliált 2x2 rétegmodell összehasonlítása a felületi-hidroxid esetében	55
5.2.3. Az exfoliált 2x2 rétegmodell és molekuláris klaszter modell összehasonlítása a felületi-hidroxid esetében.....	56
5.2.4. A felületi-hidroxidok orientációja külső kémiai környezet hiányában.....	57
5.2.5. Víz molekulák adszorpciója az O-lapon	59
5.3. A hídállású-oxid csoport vizsgálata	64
5.3.1. A hídállású-oxidok pozíciója külső kémiai környezet hiányában	65
5.3.2. Víz molekulák adszorpciója a T-lapon	66
5.4. Következtetések.....	67
6. Magasabb generációjú molekuláris klaszter modellek a nano-kaolinitra, az Al- és Si-méhsejtek összekapcsolása.....	70
6.1. Az egyesített TO-réteg modell (G_1)	70
6.2. A magasabb generációjú modellek megalkotása (G_{1+} , G_2 , G_3).....	71
6.3. A kristályszerkezetű 1x1x1 periodikus tömbmodell részleges vizsgálata	72
6.4. A nano-kaolinit referencia szerkezetének definiálása a G_{1+} molekuláris klaszter modell és a 2x2 periodikus rétegmodell segítségével	74
6.5. G_{1+} modell szerkezeti optimalizációja, a fél-empirikus és DFT módszerek összehasonlítása	78
6.6. Következtetések.....	80
7. Az ideális szerkezetű nano-kaolinit modell megalkotása.....	82
7.1. A nano-kaolinit molekuláris klaszter modelljének megalkotásához szükséges matematikai szabályok	82

7.2. A nano-kaolinit széleinek protonálódási állapota	84
7.2.1. Intuitív protonálódási vizsgálat	85
7.2.2. Az irodalom segítségével elvégzett protonálódási vizsgálatok.....	86
7.2.3. Korlátozott Monte Carlo szimuláció a szélek protonálódására	86
7.3. A dupla- ζ báziskészlet (SVP) validálása	89
7.4. A G_2 modell teljes szerkezeti optimalizációja.....	91
7.5. Az elméleti rezgési spektroszkópiai értékek meghatározása és összehasonlítása a kísérleti eredményekkel.....	93
7.6. Következtetések.....	96
8. Az ideális szerkezetű nano-kaolinit modell alkalmazása a dehidratációs/dehidroxilációs folyamatok atomi szintű leírására.....	98
8.1. A dehidratációs lépések vizsgálata.....	99
8.1.1. Felület	99
8.1.2. Szélek.....	101
8.1.3. Klatrát víz (zeolit víz)	102
8.2. A nano-kaolinit szélein lejátszódó dehidroxilációs folyamatok	103
8.3. A nano-kaolinit felületén lejátszódó dehidroxilációs folyamatok.....	105
8.3.1. A belső-hidroxidot érintő dehidroxilációs folyamatok.....	106
8.3.2. A befelé mutató felületi-hidroxidot érintő dehidroxilációs folyamatok	108
8.3.3. A kifelé mutató felületi-hidroxidot érintő dehidroxilációs folyamatok	109
8.4. A dehidratációs és dehidroxilációs folyamatok kinetikai vizsgálata.....	110
8.5. A dehidratáció és dehidroxiláció mechanizmusának leírása atomi szinten	112
8.6. Következtetések.....	114
9. Összefoglalás.....	115
10. Summary	118
Irodalomjegyzék	
Ábrajegyzék	
Táblázatjegyzék	

1. Bevezetés

Az elméleti kémia a kémia azon részterülete, mely matematikai eszközökkel írja le a fizikai világ alapvető törvényeit, hogy azokat alkalmazva kísérletileg el nem érhető mélységekben tanulmányozhassuk a kémiai szerkezetet, annak stabilitását és reaktivitását. A számításos kémia az elméleti kémia egy részterülete, mely napjainkban már általánosan elfogadott független módszernek tekinthető. Elsődleges célja a kémiával kapcsolatos problémák megoldása molekuláris szinten. A számításos kémia ma már sikeresen alkalmazható kémiai anyagok szerkezetének megállapítására, spektroszkópiai tulajdonságok kiszámítására, kémiai reakciók mechanizmusának feltárására, vagy egy adott reakció intermediereinek/átmeneti állapotainak jellemzésére. Elmondható, hogy ma már a számításos kémia nem csak kiegészíti a kísérleti kémiát, de képes arra is, hogy megjósoljon kémiai jelenségeket és így segítse a preparatív munkákat.

Az agyagásványokkal kapcsolatos kísérleti munka tervezése, optimalizálása és kivitelezése jelentős akadályba ütközik, mivel jelenleg nincs megfelelő molekuláris szintű ismeretünk a rétegek külső (adszorpció), illetve belső felületén (interkaláció) zajló folyamatok molekula mérnöki leírására. Habár számos kísérleti módszer áll rendelkezésünkre, azonban a kristály vagy molekula szerkezeti változásának és reaktivitásának megértéséhez atomi szintű megközelítésre van szükség. A kaolinit kristályos szerkezetének és felületének módosításával növelhetjük reaktivitását és ezzel értékét is, mint ipari nyersanyag. A kristályos fázis felszámolásával (delamináció és exfoliáció) az általánosan használt szerkezet vizsgálo technikák, mint a röntgendiffrakció és Raman spektroszkópia már nem alkalmazhatóak, habár az infravörös spektroszkópia adhat közvetett információt egyes szerkezeti elemek kémiai környezetéről. Jelenleg nem áll rendelkezésünkre olyan közvetlen analitikai módszer, amivel meghatározhatjuk például a nano-kaolinit atomjainak pozícióját, pedig ez nagy jelentőséggel bír, mivel a kristályos és nano-kaolinit közötti szerkezeti különbség feltárása nagyban segítheti az iparilag is hasznos agyagásványok és azon nanorészecskéinek tudatos fejlesztését. A disszertációm során első lépésben, az irodalomban is megtalálható modelleket és elméleti kémiai módszert alkalmaztam, hogy különböző szerves reagensek (karbamid, etilén-glikol, kálium acetát) adszorpció és interkaláció szerkezetét, illetve kötődési energiájukat megállapítsam a kaolinit O- és T-lap esetében. A kapott molekuláris szerkezetek ésszerűnek tünnek ugyan, de a számolt kötődési energiák nem bizonyultak kísérletileg megfelelőnek.

Emiatt újra kellett gondolnom a molekulászerkezet modellezési stratégiámat. Mivel a legértékesebbek a nano-agyagásványok, az úgynevezett „alulról felfelé” történő megközelítést alkalmaztam, használva a koordinációs kémia alapszabályait. A célom az volt, hogy jellemezni tudjam molekuláris szinten a nano-kaolinit szerkezetét, reaktivitását és ezzel segítsen a párhuzamosan folyó kísérleti munkákat. Felhasználtam a kristályos kaolinit periodicitását és szimmetriáját, hogy matematikai algoritmust készítssek a tetszőleges méretű, illetve generációjú molekuláris klaszter modellek megalkotásához a nano-kaolinit szerkezet leírásához. Ezekkel a modellekkel mind a szerkezeti, spektroszkópiai tulajdonságok, illetve a reaktivitás is vizsgálhatóak kvantumkémiai módszerekkel, azon belül is a népszerű sűrűségfüggő közelítéssel.

A molekuláris klaszter modellekkel és az *ab initio* kvantumkémiai módszerekkel tanulmányoztam a kaolinit reaktív csoportjait (belső-hidroxid, felületi-hidroxid, hídállású-oxid). Megállapítottam, hogy az elméleti szinttől függetlenül, de legalább tripla- ζ báziskészlet (def2TZVP) ajánlott, azonban a szerkezeti és energetikai kompromisszumok elfogadásával egy kisebb dupla- ζ (SVP) báziskészlet is alkalmazható a kaolinit pontos molekuláris szintű leírásához. Az utóbbi alkalmazásnak jelentősége a számítási időigénye szignifikáns csökkentése. A nano-kaolinit esetében a felületi-hidroxid csoportok kétfajta orientációt vesznek fel (elektrofil/hidrogénkötés akceptor orientáció és nukleofil/hidrogénkötés donor orientáció) szemben a kristályszerkezetű kaolinitnél, melynél csak egyfajta lehetséges (elektrofil/hidrogénkötés donor orientáció). Azt tapasztaltam, hogy a nano-kaolinit sokkal flexibilisebb a kristályos formánál és inkább molekulaként viselkedik a szomszédos rétegek merevítő hatásának hiánya miatt. Az exfoliáció során a TO-réteg hajlított állapotba kerül, így az *ab* irányú kristálysíkok periodicitása is lecsökken, illetve teljesen meg is szűnhet. Ezek az eredmények kísérletileg is megfigyelhetők, mivel a nano-kaolinit az exfoliáció következtében felcsavarodik és nanocsöves morfológiát hoz létre. A molekuláris klaszter modell széleinek protonálásával megalkottam a kristályszerkezeten alapuló, ideálisnak tekinthető hibáktól mentes nano-kaolinit részecskét. A teljes optimalizációt követően megállapítottam a nano-kaolinit rezgési spektrumát és összehasonlítottam a kísérleti eredményekkel. Meghatároztam a nano-kaolinit szerkezetére, rezgési spektrumára, energetikai viszonyaira legmegfelelőbb módszert (PW91+D/SVP/PCM). Ezzel a validált elméleti módszerrel megvizsgáltam a nano-kaolinit dehidratációs és dehidroxilációs folyamatait atomi szinten. A reakciók részletes vizsgálatainak köszönhetően elméleti szinten meg tudtam állapítani a metakaolinit egy lehetséges kialakulási folyamatát. A szimulációs eredmények követik a kísérletileg is

megfigyelt trendeket, azaz két dehidratációs és két dehidroxilációs folyamatot, melyek jelentős átfedést is mutatnak.

2. Szakirodalmi összefoglaló

2.1. Rétegszilikátok

A rétegszilikátok kristályszerkezeti megjelenésük és morfológiájuk alapján lehetnek pikkelyes-leveles, lemezesek és vékony táblásak. A pikkelyek pedig többnyire rugalmasak vagy merevek. Azokat a rétegszilikátokat nevezzük agyagásványoknak, melyek az agyagkőzetek az uralkodó alkotói és az említett morfológiai sajátságok makroszkopikusan nem megfigyelhetőek, vagyis a kristályok mérete néhány μm és mm nagyságú [1].

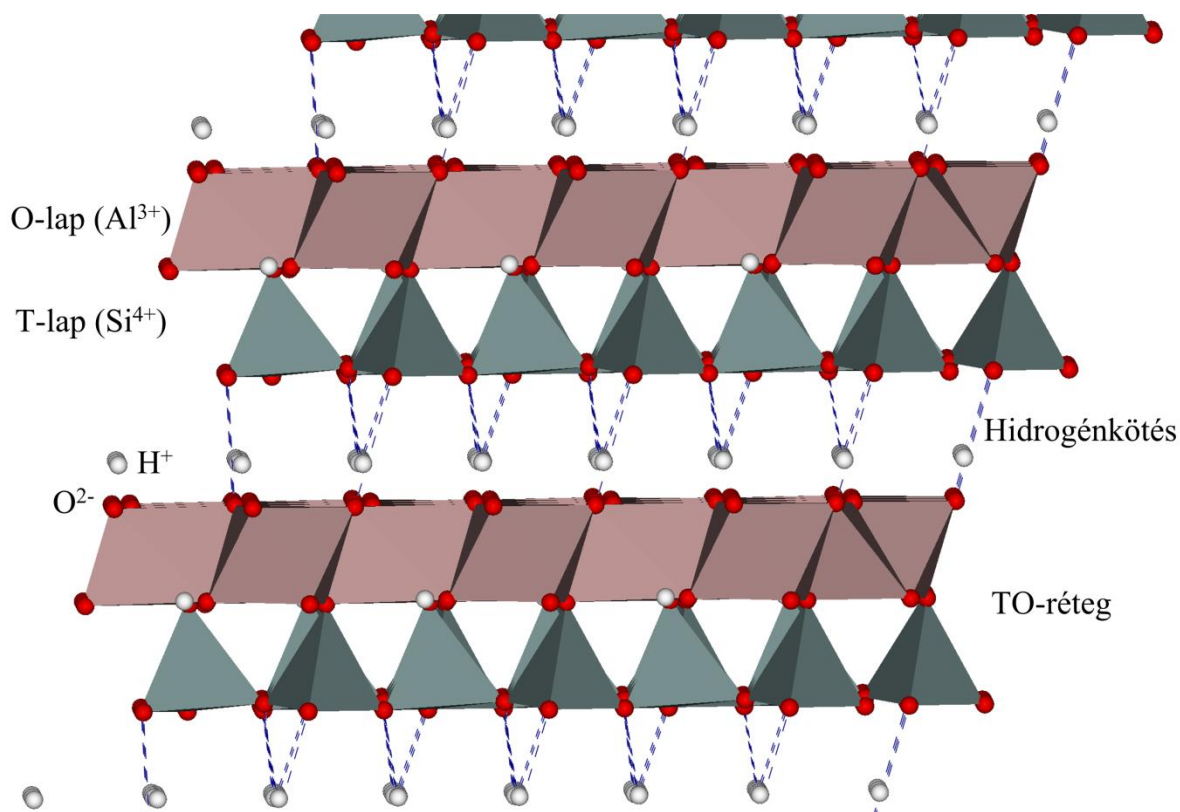
Egy fontos szerkezeti jellemzőjük, hogy a rétegszilikátok esetében mind a tetraédes (T) és oktaédes (O) lap hatos gyűrűkből áll. A tetraédes és oktaédes lapok egymásra rendezéséből levezethető a legjelentősebb rétegszilikátok szerkezete. Ezek alapján a legegyszerűbb elrendeződés, amikor egy oktaédes és egy tetraédes lap kapcsolódik össze és TO-réteget alkotnak. Ha az oktaédes lap másik oldalán is van egy tetraédes lap, akkor már TOT-rétegről beszélhetünk. Ilyen esetben a réteg töltése negatív ezért ezeknél a szerkezeteknél rétegeközi kationok is találhatóak a rétegek töltésének semlegesítése miatt [1].

2.1.1. A kaolinit csoport

A kaolinit csoport az előbb bemutatott levezetés alapján az egyik legegyszerűbb rétegszilikát, azaz egyetlen tetraédes és oktaédes lapból épülnek fel (**1. ábra**). A TO-rétegek semlegesek és egymáshoz hidrogénkötésekkel kapcsolódnak. Egyes agyagásványoknál a rétegek egymás fölötti elcsúszásában különbség van, ami a rácsállandó szögeinek megváltozását eredményezi (**1. táblázat**). Ezért lehetséges ugyanolyan kémiai összetétel esetében háromféle szerkezeti variáció: kaolinit, dickit és nakrit. A halloysit esetében a rétegeközi térben víz is található, így a kaolinit hidratált változatának is tekinthető [1].

1. táblázat: A kaolinit csoportba tartozó ásványok röntgen porDIFFRAKCIÓS módszerrel megállapított elemi cella paraméterek.

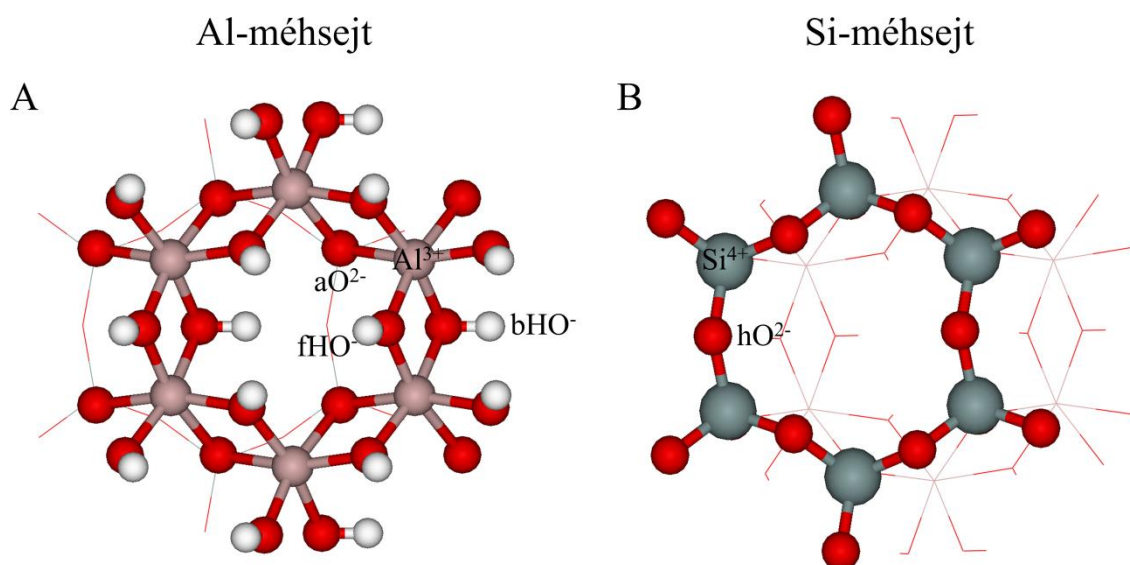
Kaolinit csoport	Kémiai összetétel	Cella paraméterek					
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Kaolinit [2,3]	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	5,15(1)	8,94(0)	7,40(1)	92(2)	105(1)	90(0)
Dickit [4,5]	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	5,15(1)	8,94(1)	7,20(2)	90(0)	97(0)	90(0)
Nakrit [6,7]	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	5,16(1)	8,92(1)	7,84(1)	90(0)	114(0)	90(0)
Halloysit [8]	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,16(0)	8,83(0)	10,25(0)	94(0)	105(0)	90(0)



1. ábra: A TO-rétegek kapcsolódása kaolinit esetében.

2.1.2. A kaolinit

A kaolinit szerkezet alapegységei az oktaédes Al³⁺ és tetraédes Si⁴⁺, melyek az O-lap és T-lap alkotói. Ideális szerkezet esetében Al³⁺ hatos koordinációjú és ehhez három *felületi-hidroxiid* (fHO⁻), kettő *apikális-oxid* (aO²⁻) és egy *belső-hidroxiid* (bHO⁻) kapcsolódik. A kristályszerkezetű kaolinit esetében a felületi-hidroxiidot további két csoportra szokás osztani: belső felületi-hidroxiidok, melyek részt vesznek a hidrogénkötések kialakításában, és a külső felületi-hidroxiidok, melyek a legkülső O-lap felületén helyezkednek el. A következő Al³⁺ oktaéder fHO⁻ és aO²⁻/bHO⁻ csoportokon keresztül kapcsolódik, és így kialakul a hat Al³⁺ oktaéderből álló méhsejt alakú gyűrű (2A. ábra). A négyes koordinációjú Si⁴⁺ esetében három úgynevezett *hidállású-oxid* (hO²⁻), melyeken keresztül további Si⁴⁺ tetraéderek tudnak kapcsolódni, egy pedig az apikális-oxid (aO²⁻), melyen keresztül az Al³⁺ oktaéderek kapcsolódnak (2B. ábra).



2. ábra: Az Al- és Si-méhsejt, illetve az ezekhez tartozó különböző csoportok elnevezése

2.1.3. A nano-kaolinit előállítása: interkaláció, delamináció, exfoliáció

Az 1960-as évek végéig a kaolinit nem expandálható ásványként tartották számon. 1962-ben Weiss [9] és Wada [10] egymástól függetlenül felfedezték, hogy a kaolinit szerves anyagokkal expandálható. Ez a folyamat az interkaláció. A reakció során a réteget összetartó hidrogénkötések felszakadnak és az expandált szerkezetben a beépülő reagens molekulák új típusú hidrogénkötéseket, ion/dipól jellegű kölcsönhatásokat hoznak létre. Csere interkaláció esetén a szerves-agyagásvány hibrid komplexbe beépült reagens egy attól eltérő szerves molekulával kerül helyettesítésre a rétegek közötti térben [11].

Az interkaláció mechanizmusa

Számos hipotézist állítottak már fel az interkaláció mechanizmusára, azonban ez a mai napig nem tisztázott. Bár a molekuláris szinten végbemenő változások külön-külön akár még triviálisnak is tekinthetők, jelenleg senki nem tudja megmondani, hogy mitől függ az interkaláció. Ez pedig igen fontos lenne a reakció tervezhetősége érdekében.

Neutronszerzés [12] vizsgálatok alapján megállapításra került, hogy a reagens adszorpciója következtében a fHO^- csoportok rendezettsége megbomlik. Ez a rétegek rugalmas deformációjához vezet, melynek következtében az interkalációs reagens beléphetnek a rétegek közötti térbe. A kisebb szemcsék esetében nem elég nagy a felület a nagyszámú reagens adszorpciójához, melyek fellazítják a rétegek közötti hidrogénkötéseket. Ezzel magyarázható,

hogy az interkaláció határfoka miért van szoros összefüggésben a nagyobb szemcsék számával.

Deng és munkatársai [13] a szerkezeti feszültségben keresték az interkaláció hajtóerejét. A T- és O-lap egymáshoz képest történő elcsúszása miatt szerkezeti feszültség alakul ki, mely az interkaláció hatására megszűnik. Nagyobb szemcsék esetében ez nagyobb szerkezeti feszültséget jelent, így ezek gyorsabban interkalálhatók.

Delamináció és exfoliáció

Delamináció az a folyamat, amikor a nagyobb aggregátumok kisebb részecskékké alakulnak át az interkaláció, illetve mechanokémiai aktiválásnak köszönhetően. Ez leginkább azzal a példával szemléltethető a legjobban, mintha egy könyvszerű kristályos morfológiát a „könyv fejezeteire” szednék szét.

Az exfoliáció során a kaolinit kémiai összetétele megmarad a kristályos kaolinithez képest, de morfológiája drámaian megváltozik, a periodikus szerkezetből hexagonális lemezek, nanoméretű chipsek és csövek/tekercek jönnek létre. Ilyenkor már az TO-rétegek nem kapcsolódnak össze hidrogénkötéssel, csak individuális TO-rétegek vannak jelen. A fenti analógia alapján a könyvszerű kristályos morfológiát lapjaira szednék szét.

2.2. Kísérleti módszerek

A kísérleti módszerek széles tára áll rendelkezésünkre, melyekkel az agyagásványok különböző tulajdonságai (szerkezet, morfológia reaktivitás) vizsgálható. Az egyik leggyakrabban használt módszer a röntgen pordiffrakció (XRD), mellyel a kristályos kaolinit szerkezeti tulajdonsága állapítható meg. A különböző elektronmikroszkópia módszerekkel (TEM/SEM) a kaolinit morfológiája vizsgálható mind kristályos és nano állapotban. Az infravörös (FT-IR) és Raman spektroszkópiával a szerkezeti, még a termikus analízissel (TA) mind a kémiai összetétel és reaktivitás is vizsgálható a kristályos és nano-kaolinit esetében egyaránt. Az említett szerkezetvizsgáló módszerek közül az elektronmikroszkópiát, az infravörös spektroszkópiát és termikus analízist bemutatom a következő fejezetben, melyeket felhasználom az általam számolt eredményekkel történő összehasonlításban.

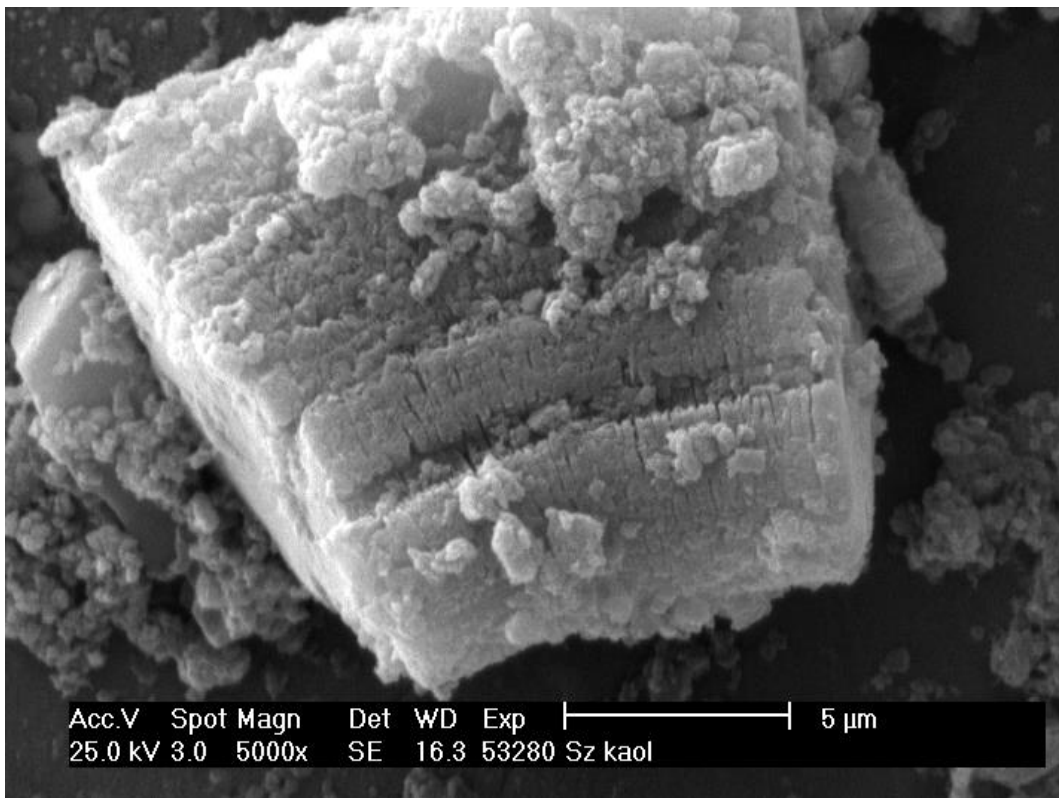
2.2.1. Pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópia

Az elektronmikroszkóp széleskörű alkalmazása annak köszönhető, hogy lehetőség nyílik az anyag megfigyelésére és jellemzésére a nanométer-mikrométer tartományban. Nagyenergiájú elektronsugár alkalmazásával szerkezeti információ nyerhető a minta topográfiájáról (a minta felületi jellemzői), morfológiájáról (a mintában található részecskék mérete és alakja),

összetételéről (milyen elemeket tartalmaz a minta és mekkora azok relatív mennyisége) és kristályosságáról (atomok elhelyezkedése a mintában) [14].

A kaolinit esetében a morfológiai (másodlagos szerkezet) változások nyomon követésére alkalmas az elektronmikroszkópia, mint például a kristályos táblás szerkezetű kaolinit átalakulása az exfoliáció során csöves, chips szerkezetű nano-kaolinná. Emellett a transzmissziós mikroszkópia (TEM) a kaolinit nanocsövek hosszának és átmérőjének megállapítására is használható [15].

Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)



3. ábra: A kezeletlen Szegi kaolinit SEM felvétele [16]

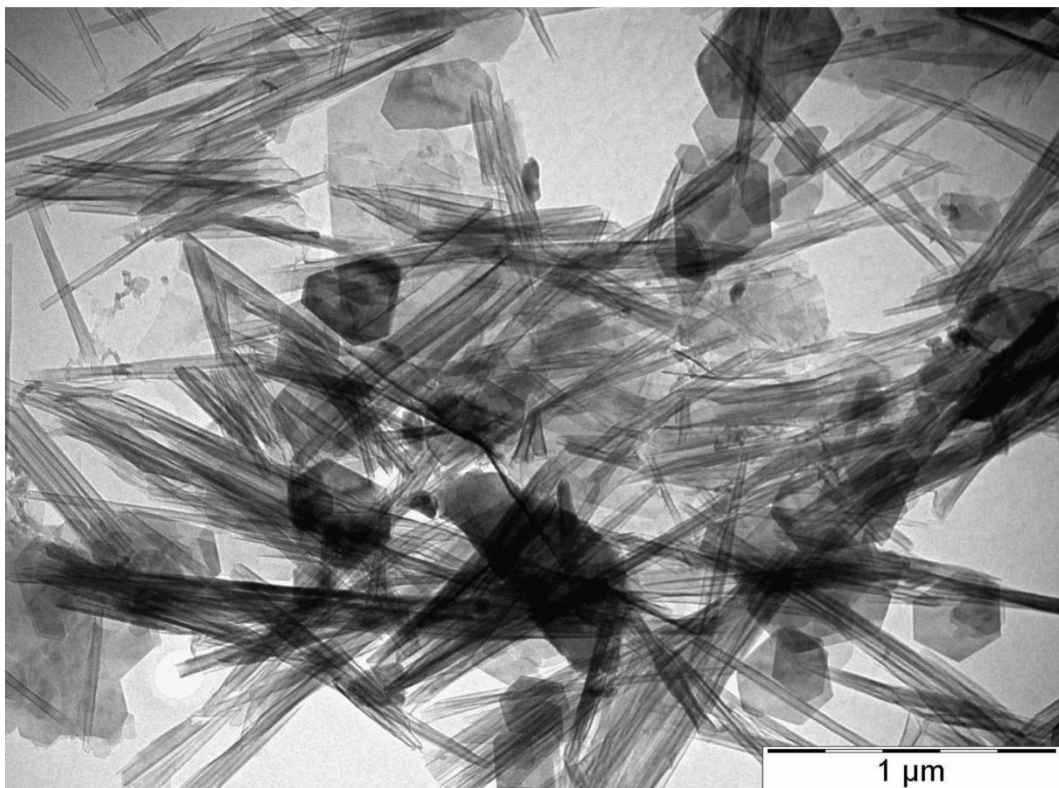
A pásztázó elektronmikroszkópiánál az elektronforrás finomszondaként működik vákuumtérben, ahogy a vizsgált minta felszínét pásztázza. Az elektronok kis mélységben behatolnak a mintába, ezért a módszer alkalmas felületi vizsgálatokra is. A felület kémiai összetételére vonatkozóan is nyerhető információ, mivel a visszavert elektronok hatására az atomok rendszámának növekedésével a kép fényereje is növekszik. Ennek következtében a minta sötét részeinél az alacsony atomszámú atomok, még a fényesebb részénél a magasabb atomszámú atomok találhatók meg. A visszaszórt sugárzásból diffrakciós kép készíthető,

mely a minta kristályszerkezetét jellemzi. A SEM módszernél mérhető a gerjesztés hatására kibocsátott fluoreszcencia sugárzás is, melyekből kémiai összetételre vonatkozó információ is nyerhető, sőt elkészíthető a felületi topográfia is [14].

A SEM módszer csupán a minta felületének elemzésére alkalmas mind a felbontás, mind a kristályszerkezeti adatok korlátozottak. További korlátozás még, hogy a mintáknak vezetőnek kell lennie, így a nem vezető anyagokat szén vagy fémvezető réteggel kell bevonni. További hiányosság még, hogy azon atomok, melyek rendszáma kisebb a szénénél nem detektálhatóak [14].

A **3. ábra** egy SEM felvételt mutat be kezeletlen kaolinit esetében, melyen jól megfigyelhető a kaolinit táblás szerkezete, azaz a TO-rétegek egymáshoz kapcsolódása hidrogénkötések segítségével.

Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)



4. ábra: Az exfoliált Surmin kaolinit TEM felvétele [17]

A transzmissziós elektronmikroszkópia egy olyan módszer, ahol az elektronsugár nem csak kölcsönhatásba lép a mintával, de át is halad rajta. Az elektronsugárt két kondenzátor lencse segítségével fókuszálják, mellyel az elektronsugár intenzitását vagyis a fényességét

szabályozni lehet, majd a kondenzátor nyíláson áthaladva a mintával érintkezik. A transzmittált elektronsugár már csak az elasztikusan szórt elektronokat tartalmazza, melyek a minta után az objektív lencsén haladnak át. Az objektív lencse és az utána lévő rések segítségével az elasztikus elektronokból készül a kép a mintáról.

Kristályos minták esetén diffrakciós mintázat is látható a szórt elektronokkal történő pásztázás során. Ha a nyaláb nem szóródik, az úgynevezett „Bright Field” kép kapható. A „Dark Field” képet akkor kapható, amikor a diffraktált elektronsugár kerül kiválasztásra az objektív nyílásokkal. A TEM módszert ma már több másik módszerrel kombinálva is lehet használni, mint például energiadiszerzív analízátorral (EDS/EDX/EDAX). A megfelelően nagyfelbontású TEM módszerrel már látható a minta morfológiája és akár még az atomok elrendeződési is, így az összetételre és kristálytani adatokra is lehet következtetni. Azonban ez egy műszeridő és mérési költség szempontjából igényes módszer és nem alkalmazható mindennapos mérésekben. A TEM működtetéséhez nagy szakértelemre van szükség és a minta előkészítése is bonyolultabb a SEM módszerhez képest [14].

A **4. ábrán** egy TEM felvétel kerül bemutatásra exfoliált kaolinit esetében. A képen nagyon jól megfigyelhető az nano-kaolinit két fajta morfológiája, azaz a nanocsöves és hexagonális táblás szerkezet. Az elektronmikroszkópos módszerek az agyagásványok esetében segítik a különböző morfológiai változások nyomon követését a különböző felület módosítások során.

2.2.2. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia

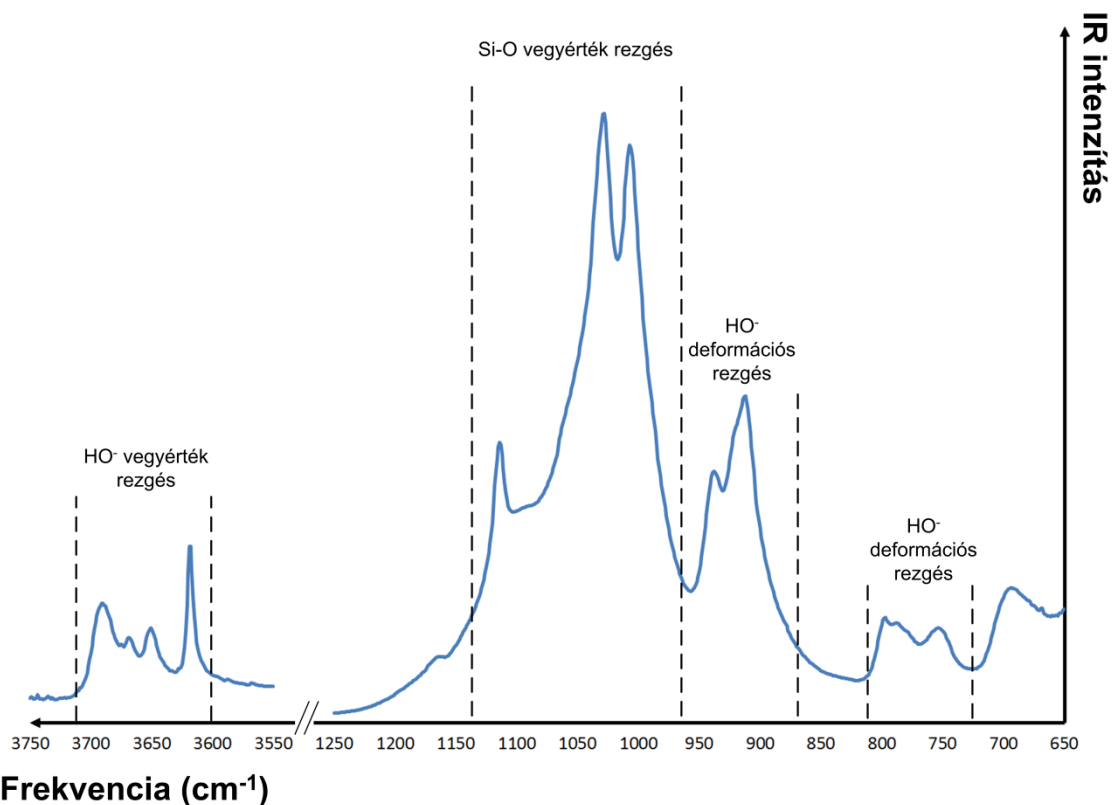
Az agyagásványok tanulmányozására az infravörös spektroszkópia az egyik legfontosabb analitikai módszer. A legnagyobb előnye, hogy gyakorlatilag bármilyen típusú (kristályos, interkalált, nano) agyagásvány minta vizsgálható változatos körülmények között roncsolás nélkül [18].

Az infravörös spektroszkópia az atomok és atomcsoportok rezgéseinek kvantumállapotain alapul. Az infravörös spektrum úgy kapható meg, hogy az infravörös sugárzás áthalad a mintán (abszorpció) és meghatározásra kerül, hogy a beeső sugárzás mely része nyelődik el egy adott energián a sugárzás energiájának függvényében. Az abszorpciós spektrumban megjelenő csúcsok megfeleltethetők a minta bizonyos rezgési frekvenciájával [18].

Az infravörös spektroszkópia alkalmazási területei között megemlíthető az ásványok azonosítása, ásványok hibáinak vagy szerkezetbe épült molekulák kvalitatív és kvantitatív elemzése, jellegzetes tulajdonság és koncentráció meghatározása, információ a rendszerben lévő atomokról és azok kötéseiről és dipólusok térbeli elrendeződéséről [18].

A kaolinit, mint a legegyszerűbb agyagásvány infravörös rezgési spektruma (5. ábra) a következő rezgési sávokból tevődnek össze:

- (1) felületi-HO⁻ vegyérték rezgés (3695 cm⁻¹, 3670 cm⁻¹, 3650 cm⁻¹)
- (2) belső-HO⁻ vegyérték rezgés (3620 cm⁻¹)
- (3) Si-O vegyérték rezgés (1115 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹, 1008 cm⁻¹)
- (4) HO⁻ deformációs rezgés (937 cm⁻¹, 914 cm⁻¹, 795 cm⁻¹, 755 cm⁻¹) [19]



5. ábra: A kezeletlen Fluka kereskedelmi kaolinit minta infravörös spektruma [20]

A HO⁻ vegyértékrezgési tartománynak kitüntetett szerepe van, mivel a belső és külső felületi változások megfigyelésének egyik legjobb módja az ebben a tartományban történő változások vizsgálata [11]. A kristályos kaolinit esetében az elemi cella négy HO⁻ csoportot tartalmaz, melyek közül egy az *ab* síkban van (belső-hidroxid), még a másik három (belső felületi-hidroxid) az *ab* síkhoz képest 65-73° közötti szöget zárnak be. A belső felületi-hidroxid tekintetében 1 szimmetrikus és 2 aszimmetrikus HO⁻ vegyértékrezgés van. Az intenzívebb szimmetrikus rezgés átmeneti momentuma merőleges az *ab* síkra, míg a gyengébb intenzitású aszimmetrikus rezgések átmeneti momentumai az *ab* síkban helyezkednek el [11].

2.2.3. Termikus analízis

A termikus analízis egy olyan kísérleti módszer, amellyel egy anyag fizikai tulajdonsága vagy annak bomlási reakciótermékei mérhetőek a hőmérséklet függvényében szabályozott hőmérséklet-program segítségével [21]. A termikus analízis legfontosabb módszerei az ásványok vizsgálatánál a termogravimetria, differenciáltermoanalízis és differenciális pásztázó kalometria.

Termogravimetria

A termogravimetria (TGA) a minta tömegét követi szabályozott atmoszférában a hőmérséklet vagy az idő függvényében, miközben a mintatartó hőmérséklete egy előre definiált program szerint változtatható. A termogram (TG) vagy bomlási görbe a tömegszázalékot az idő függvényében ábrázolja (**6. ábra**). Ma már a legtöbb TGA műszer nem csak a TG görbét, hanem annak deriváltját, az úgynevezett differenciális termogramot (DTG) is biztosítja. Bár a DTG görbe nem teljesen azonos a differenciál termoanalízis során kapott görbével, de ettől függetlenül hasonló minőségi információt tartalmaz. A DTG görbe segítségével az átlapoló reakciók között tehető különbség, ami a TG görbe esetében nem lehetséges [21].

Differenciáltermoanalízis

Differenciál termoanalízis (DTA) az a módszer, amikor a minta és a referencia anyag közötti hőmérséklet különbség mérendő a hőmérséklet függvényében, miközben mind a minta és a referencia anyag egyenletes sebességgel fűtendő. Általában a fűtési program úgy kerül beállításra, hogy a minta hőmérséklete (T_m) lineáris növekszik az idővel. A minta és a referencia anyag (T_r) közötti ($\Delta T = T_m - T_r$) hőmérséklet különbség ábrázolandó a minta hőmérséklet függvényében és így megkapható a differenciál termogram [21].

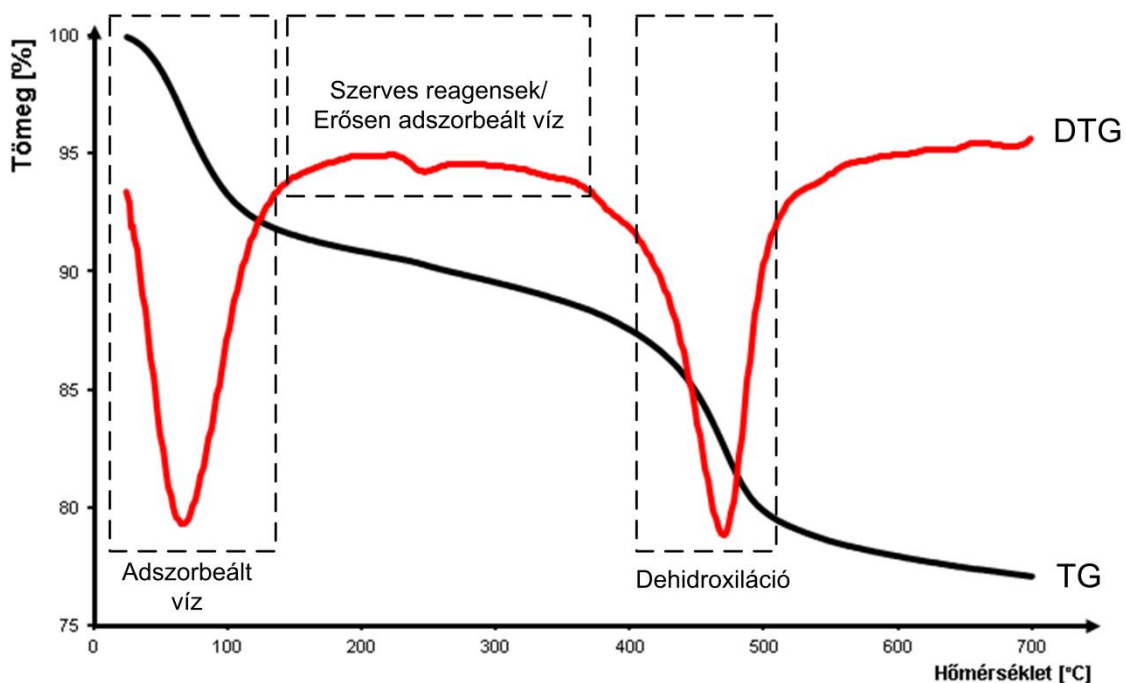
Differenciális pásztázó kalorimetria

A differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) az egyik leggyakrabban használt módszer, elsősorban sebessége és egyszerűsége miatt. A vizsgálat során a minta és a referencia anyag egy meghatározott sebességgel kerül felfűtésre vagy egy adott hőmérsékleten tartandó. A műszer a minta és a referencia anyag közötti hőáramlást méri. Az alapvető különbség a DSC és DTA módszer között, hogy a DSC módszer esetében az energia különbséget, még a DTA módszernél a hőmérséklet különbséget méri a műszer [21].

Párhuzamos termikus analízis

A legtöbb esetben egyetlen termikus analízis módszer által szolgáltatott tömegvesztési hőmérsékletváltozási és hőáramlási információ nem elégséges egy adott probléma megoldásához. A fenti információk külön-külön mérése időigényes, illetve a különböző műszerekkel szerzett eredmények összehasonlítása is nehéz. Mivel a TG és DTA (vagy DSC) technikákkal szerzett információk együttesen akár teljesnek is tekinthetők, ezért célravezető ezen mérések együttes alkalmazásával nyert eredmények felhasználása. A TG és a DTA adatok egy műszerrel történő mérésére először az 1950-es években került sor, ezáltal létrehozva az első derivatográfot.

A fenti termikus analízis módszerek alkalmasak a kaolinit csoportba tartozó ásványok szerkezeti és reaktivitás vizsgálatára. A TG és DTG görbék (6. ábra) segítségével megállapíthatók a különböző helyeken adszorbeált vizek (felületi vizek, zeolit vizek), illetve az esetlegesen interkaláció során megmaradt maradék reagensek mennyisége is. Segítséget nyújt még a dehidroxilációs (hidroxil csoportok elvesztése kétlépcsős folyamat során) megértésében és ezzel a metakaolinit kialakulásában.



6. ábra: A nano-halloysit TG és DTG görbéje [22]

Közvetlen kísérleti módszer nem áll rendelkezésre, amivel meghatározható a nano-kaolinit atomjainak pozíciója. Ez egy nagy jelentőséggel bírna, mivel a kristályos és nano-kaolinit

szerkezeti különbségek feltárása nagyban segítené az iparilag hasznosítható anyagok tudatos fejlesztését. A doktori munkám egyik tézise, hogy a számításon kémiai alkalmas ezt az űrt betölteni és a nano-kaolinit szerkezetét atomi felbontásban leírni.

2.3. Elméleti kémiai módszerek

Az elméleti kémiai módszerekkel molekulák és szilárd testek szerkezete és tulajdonságai számolhatóak. Ezek a tulajdonságok lehetnek potenciális energia, elektromos töltés eloszlás, rezgési módok frekvenciája és intenzitása, stabilitás és reaktivitás. Az elméleti kémiai módszerek három nagy csoportra oszthatók, melyek a molekulamechanika, a fél-empirikus és az *ab initio* kvantumkémia. A molekulamechanika esetében az atomok közötti kölcsönhatások a klasszikus fizikán alapulnak. Ennél a módszernél empirikus erőtereket alkalmazunk, melyek tartalmazzák a rendszer belső koordináitaihoz (kötéstávolság, kötésszög, torziósszög, nem-kötő kölcsönhatások) tartozó paramétereket. Ezzel szemben az *ab initio* kvantumkémia a kvantumfizikai törvényeit alkalmazza, nem tartalmaz empirikus paramétereket és számottevő közelítéseket használ. A fél-empirikus kvantumkémia hasonló az *ab initio* kvantumkémiaéhoz, de a számítási idő csökkentése miatt a költséges elektron-elektron kölcsönhatások számítása helyett paramétereket használ és vagy a vegyérték elektronokra koncentrál. PhD munkám során a fél-empirikus és *ab initio* csoportba tartozó módszereket használtam ezért disszertációmban ezek bemutatásával foglalkozom részletesebben.

2.3.1. Ab initio kvantumkémiai módszerek

A Hartree-Fock módszer [23,24]

Fock először azt javasolta, hogy a Hartree-féle SCF eljárást ki kell terjeszteni a Slater determinált hullámfüggvényre. Csakúgy, mint a Hartree pályák esetében, a Hartree-Fock molekulapályákat is egyenként meg lehet határozni az egy-elektronos operátorok segítségével, de itt már a Coulomb taszítás kiegészül a kicserélődési hatással is. Az egy-elektronos Fock operátor az *i*-edik elektronra a *1. egyenletben* látható.

$$f_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_k^{\text{atommag}} \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_i^{HF}\{j\} \quad 1$$

Ahol az utolsó tag a HF, ami egyenlő a $2J_i - K_i$ -vel, és a J_i és K_i operátorokkal, illetve a J_{ij} és K_{ij} integrálokat számolja ki. Első lépésben az adott N báziskészlettel megoldva a szekuláris egyenletet (*2. egyenlet*), meghatározandó a gyök alatti E_j .

$$\begin{vmatrix} F_{11} - ES_{11} & \dots & F_{1N} - ES_{1N} \\ \dots & \dots & \dots \\ F_{N1} - ES_{N1} & \dots & F_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} \quad 2$$

Az F és S mátrix elemek egzakt módon kiszámolandók. Az $F_{\mu\nu}$ (bázis készletet görög betűk, még a molekulapályákat római betűk jelölik) mátrix eleme pedig a 3. egyenlet alapján határozandó meg.

$$F_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \mu \rangle - \sum_k^{atommag} Z_k \langle \mu | \frac{1}{r_k} | \mu \rangle + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\nu | \lambda\sigma) \right] \quad 3$$

A $\langle \mu | g | \nu \rangle$ jelölésnél, a g operátor magába foglalja ϕ_ν bázis készletet, melynek neve egy-elektronos integrálnak és a 4. egyenlet szerint számolandó.

$$\langle \mu | g | \nu \rangle = \int \phi_\mu(g\phi_\nu) dr \quad 4$$

A $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ szintén egy speciális integrálást jelöl, amit az 5. egyenlet fejez ki.

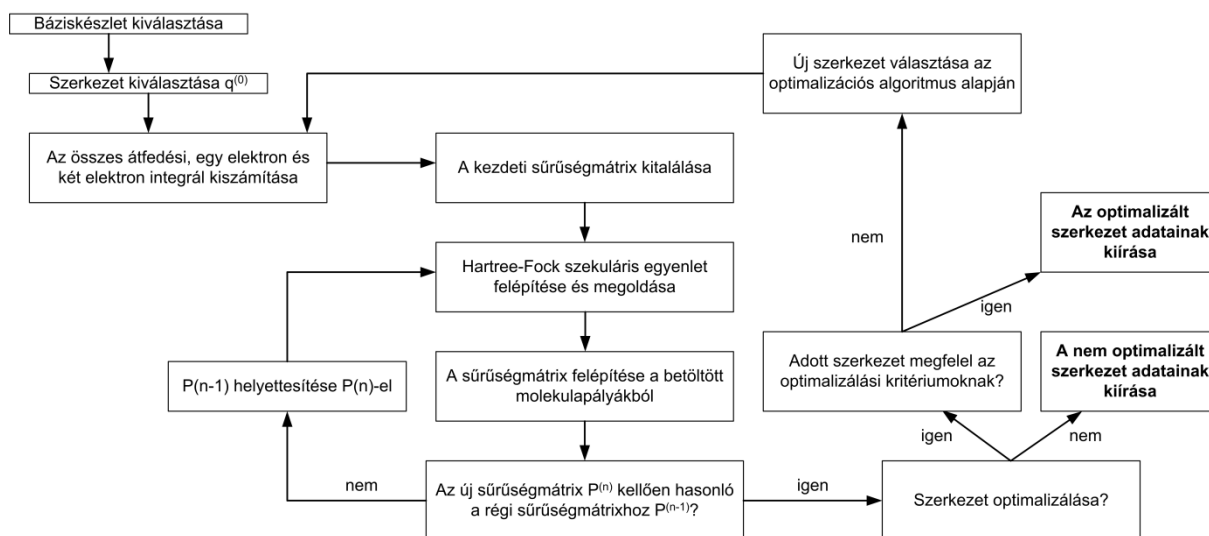
$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(1)\phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2) dr(1)dr(2) \quad 5$$

Az $\phi_\mu, \phi_\nu, \phi_\lambda, \phi_\sigma$ elektron pályákat jelentenek két különböző elektron esetébe ((1) $\mu\nu$ (2) $\lambda\sigma$). A kicserélődési integrált $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ $\frac{1}{2}$ -del szorzandó, mivel csak az azonos spinű elektronokra alkalmazható, még a Coulomb kölcsönhatás az összes lehetséges kombinációjú spinre érvényes.

Az 5. egyenlet végső összege az úgynevezett „négy-tagú integrál”, melynek elemeit a P „sűrűség mátrix” kapcsol össze. Ez a mátrix az egyes bázisfüggvények hozzájárulását adja meg a sok-elektronos hullámfüggvényhez, és ezáltal azt jelzi, hogy az energia szempontjából milyen fontosak a Coulomb és kicserélődési integrálok elektrononként. A P elemei a 6. egyenlet alapján számolhatók ki.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{betöltött} a_{\lambda i} a_{\sigma i} \quad 6$$

Ahol a_{ζ_i} együtthatók meghatározzák a bázisfüggvények hozzájárulását a molekulapályákhoz és kétszeres szorzás szükséges, mert RHF (restricted Hartree-Fock) módszernél minden pálya duplán betöltött.



7. ábra: A Hartree-Fock módszer lépései [24]

A HF szekuláris egyenlet megoldása során a pályák energiája és együtthatói kerülnek meghatározásra. Az eljárás és ezzel együtt a kihívások is hasonlóak a Hartree módszerhez. A pálya együtthatókat ismerni kell a sűrűségmátrix megalkotásához, melyek a Fock mátrix elemeiben kerülnek felhasználásra, de a szekuláris egyenlet megoldásának a célja a pálya együtthatók meghatározása. A Hartree módszerhez hasonlóan a Hartree-Fock módszer esetében is az SCF (self consistent field – önmagával konzisztens tér) eljárás alkalmazandó, amikor is egy tetszőleges pálya együtthatóval a konvergencia eléréséig iterálandó. A teljes eljárás a 7. ábrán látható, ami az elektronszerkezet mellett a molekula szerkezet optimalizációját is magába foglalja.

Sűrűségfüggvény elmélet [25]

A sűrűségfüggvény elmélet (Density Functional Theory - DFT) alapját Hohenberg és Kohn dolgozta ki, hogy az alapállapothoz tartozó energia megállapítható legyen az elektronsűrűségről (ρ). Egy N elektronnal álló rendszerben a hullámfüggvény $4N$ változóból áll (három térbeli és egy spin), még az elektronsűrűség csak három térbeli koordinátától függ és független az elektronok számától. Az „egyetlen” probléma, hogy bár különböző sűrűséghez eltérő alapállapotú energia tartozik, a függvény nem ismert, ami a térbeli koordinátáktól függő elektronsűrűséget és a hozzá tartozó energia értéket összekapcsolja.

A legfontosabb áttörés, melyre Kohn és Sham rájött, hogy sokkal egyszerűbb, ha a Hamilton-operátort egy kölcsönhatás nélküli elektron rendszerre alkalmazzák és az elektronok közötti kölcsönhatást energia funkcionálokkal adják meg. Ilyenkor a Hamilton operátor az egy-elektron operátorok összegeként fejezhető ki, melynek sajátfüggvénye az egy-elektron sajátfüggvények Slater determinánsa, és sajátértéke az egy-elektron sajátfüggvények összege. A gyakorlati megoldás az, hogy a fiktív rendszerrel kell dolgozni, mely elektron-elektron kölcsönhatásoktól mentes, de az alapállapotú sűrűség azonos a valós rendszer sűrűségével. Ezt követően felosztható az energia funkcionált különböző komponensekre, melyek egyenként meghatározhatók (7. egyenlet).

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad 7$$

Ahol T_{ni} a kölcsönhatás nélküli elektronok kinetikus energiája, V_{ne} a mag-elektron kölcsönhatás, V_{ee} a klasszikus elektron-elektron taszítás, ΔT a kölcsönhatásban lévő elektronok kinetikus energiájának korrekciója és ΔV_{ee} a minden nem klasszikus elektron-elektron kölcsönhatás korrekciója. Fontos kiemelni, hogy az 7. egyenletben látható összefüggés egzakt és magába foglal minden lehetséges kölcsönhatást az elektronsűrűség függvényében.

Egy kölcsönhatásoktól mentes elektron rendszer energiája csak az egyes elektronok kinetikus energiájának az összege. A sűrűség kifejezhető az elektronpályákkal a 8. egyenlet szerint, átalakítva az 7. egyenletet.

$$E[\rho(r)] = \sum_i^N \left(\langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_k^{\text{atommag}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} | \chi_i \rangle \right) + \sum_i^N \langle \chi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' | \chi_i \rangle + E_{XC}[\rho(r)] \quad 8$$

Az 7. egyenletben a ΔT és ΔV_{ee} tagok megállapítása nem egyszerű és általában egy kicserélődési-korrelációs energia tagként (E_{xc}) kezelendők. Hagyományos módon keresve azokat a χ pályákat, melyek alapján az 8. egyenletben minimalizálható az energiát, az alábbi sajátérték egyenletet (9. egyenlet) írható fel.

$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad 9$$

Ahol az egy-elektron Kohn-Sham (KS) operátor az *10. egyenlet* szerint fejezhető ki.

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{\text{atommag}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{XC} \quad 10$$

A V_{xc} potenciál a derivált funkcionálnak is tekinthető. Ez a funkcionál leginkább az egy-elektron operátorhoz hasonlít, melynek a KS Slater determináns várható értéke E_{xc} . A *8. egyenletben* szereplő minimalizálandó energia egzakt, ahogy χ pályákból kifejezett sűrűség is. Fontos, hogy ezek a pályák, melyekkel megalkotható a Slater determináns a szeparálható és kölcsönhatásmentes Hamilton operátor sajátfüggvényei, melyek összegével megkapható a *9. egyenletben* szereplő Kohn-Sham operátor.

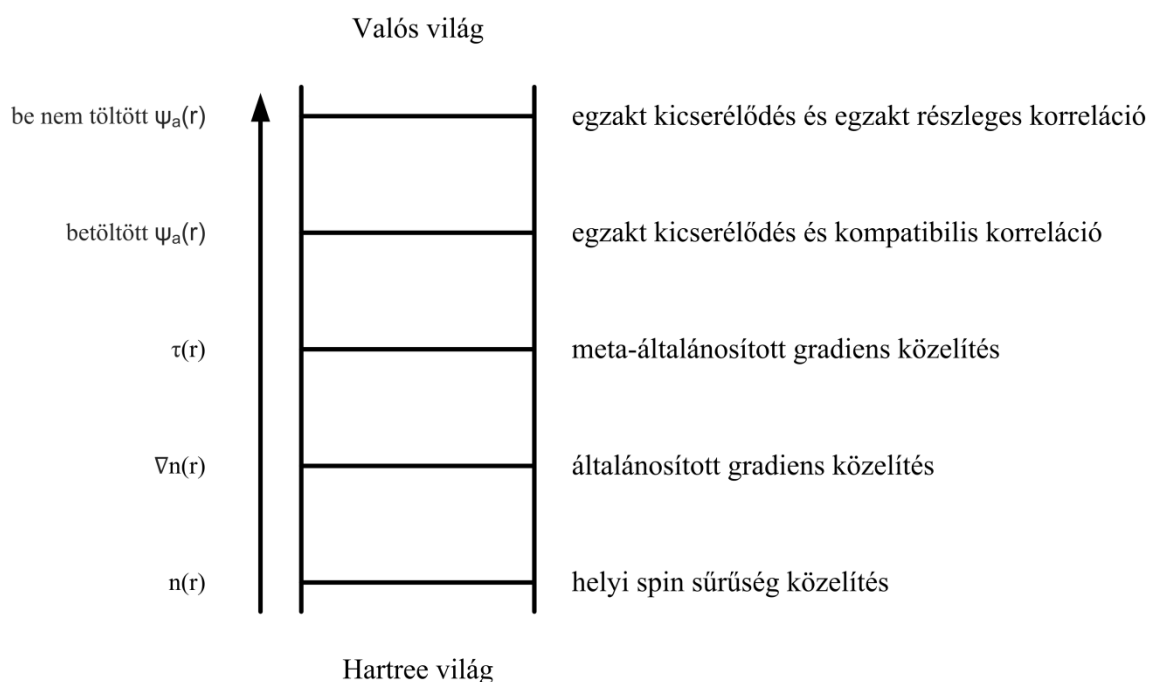
A KS pályákkal kapcsolatban, a molekulapálya elmélet esetében is használt megközelítés alkalmazható. Azaz a pályák egy bázis készlettel $\{\phi\}$, az egyes pályák koefficienseit pedig a szekuláris egyenlet megoldásával fejezendők ki. Azzal a különbséggel, hogy a Hartree-Fock módszerben alkalmazott $F_{\mu\nu}$ mátrix elemei $K_{\mu\nu}$ elemekkel helyettesítendők, ahogy az a *11. egyenletben* látható.

$$K_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{\text{atommag}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{XC} \right| \phi_\nu \rangle \quad 11$$

A Hartree-Fock módszerrel a megegyezés nemcsak a variációs tételre korlátozódik. A kinetikus energia és a magvonzást tartalmazó K mátrix elemei megegyeznek a F mátrixszal. Továbbá a klasszikus elektronok közötti taszítás operátort a sűrűségből kifejezve és ugyanazt a báziskészletet használva a Kohn-Sham pályák meghatározására, akkor hasonlóan négytagú elektron taszítási integrál keletkezik a K esetében. A Kohn-Sham folyamatot ugyanúgy SCF eljárásként kell megoldani, mivel a sűrűség szükséges a szekuláris mátrix elemek kiszámolásához, de a sűrűség a szekuláris egyenletek megoldásával kapott pályák segítségével határozható meg.

John Perdew, a sűrűségfunkcionál fejlesztés egyik nagy alakja javasolt egy módszert, aminek segítségével a kicserélődési-korrelációs energia korrekciója szisztematikusan, mint egy létré fokai javítható [26].

A sűrűségfunkcionál hierarchia egyre magasabb fokára lépve egyre komplexebb összetevőkből épül fel. az E_{xc} tag. A legalsó fokon a helyi sűrűség (local density) használandó ($\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r})$). A következő fokon már a sűrűség gradiensével számol ($\nabla\rho(\mathbf{r})$), még a harmadik szinten a funkcionálok már tartalmazzák a sűrűség második deriváltját is. A kicserélődési-korrelációs funkcionál szisztematikus hierarchiája egyfajta létrát alkot, melynek legfelső fokán az úgynevezett „valós kémiai rendszer” pontos megoldása található, mely teljes mértékben korrigálja a Kohn-Sham megközelítésben alkalmazott nem-kölcsönható rendszer leírását.



8. ábra: A sűrűségfunkcionál közelítés Jákob létrája [26]

A DFT funkcionálokat a **8. ábrán** bemutatott, John Perdew által javasolt hierarchikus sorrend alapján választottam ki. Az általánosított gradiens közelítésen (GGA) belül a PW91PW91 (PW91) [27,28], PBE [29,30], BP86 [31,32], BLYP [31,33,34] funkcionálokat meta-általánosított gradiens közelítésen (meta-GGA) belül a TPSS [35] funkcionált használtam. Az egzakt kicserélődési és kompatibilis korreláció (hibrid-GGA) közelítésen a HFLYP [23,33,34], B3LYP [33,36] funkcionálokat alkalmaztam.

A legtöbb DFT módszer nem képes leírni a diszperziós kölcsönhatást (London-féle erők) és ezért a következő négy megközelítések közül kell választanunk,

1. nem kovalens kölcsönhatásokra illesztett, nagymértékben paraméterezett sűrűségfüncióálok alkalmazása,
2. egy-elektron effektív mag potenciál használata a diszperziós hatás leírásához,
3. van der Waals füncióálok alkalmazása,
4. a DFT energia korrekciója atompár alapú diszperzióval (DFT-D).

A negyedik Grimme féle diszperziós korrekciók korrekció (DFT-D1, DFT-D2, DFT-D3 [37–39]) a leginkább alkalmazott módszer. A számításaim során a DFT-D1 diszperziós korrekciót használtam.

Az oldószer hatás szimulálására az implicit kontinuum modellt alkalmaztam. A polarizálható kontinuum modell (Polarizable Continuum Model – PCM [40]) empirikusan beállított van der Waals oldószerüregeket alkalmaz az üreg felülete és a szolvens elektronsűrűsége közötti elektrosztatikus potenciáljának leírásához. A konduktor-szerű kontinuum modell (CONductor-like Screening Model – COSMO [41]) részleges atomi töltések alapján beállított molekula üregeket alkalmaz az elektrosztatikus potenciál leírásához.

A számítások során mindkettő modellt alkalmaztam és megállapítottam, hogy a két szolvatációs modellel kapott eredmények elhanyagolhatóan tértek el egymástól.

2.3.2. Fél-empirikus kvantumkémiai módszerek

Fél-empirikus Hartree-Fock módszerek [42–44]

A fél-empirikus Hartree-Fock módszerek az elektron-elektron integrálokat empirikus paraméterekkel helyettesíti a módosított Hartree-Fock számításokban. A paraméterek általában kísérleti eredmények vagy magasabb szintű elméleti módszerek segítségével határozhatók meg. A HF módszerek esetében a legköltségesebb a két-elektron integrálok kiszámítása, melyeket a különböző fél-empirikus módszerek egyszerűsíteni próbálnak. Ezek egyszerűsítésével a számítások időigénye csökkenthető, mellyel több ezres atomszámú rendszerek is optimalizálhatók. A fél-empirikus módszereken belül a következő egyszerűsítések alkalmazhatók.

1. Az atomtörzsi elektronok leválasztása

A kémiai reakcióban a belső pályán található elektronok nem vesznek részt, ezért lehetőség nyílik arra, hogy ezen elektronok kezelésének eltávolítása a számításokból. Általában az egész atomtörzset egy paraméterezett függvényel helyettesíthető. Ezzel a megoldással drasztikusan csökkenthető a számítási idő, miközben a pontosság nem változik.

2. Minimális báziskészlet alkalmazása

Ez esetben a vegyérték elektronok függvényeinek a lehető legkisebb báziskészlettel történő leírása a cél. A számítási idő nagymértékben csökken, ugyanakkor az egyszerűsítéssel a nem-kötő kölcsönhatások, mint a van der Waals vagy hidrogénkötések leírása romlik.

3. A két-elektron integrálok módosítása vagy számának csökkentése

A legtöbb módszer ezen integrálok változtatásával próbálja a számítási időt csökkenteni és különböző korrekciók segítségével a pontosságot megtartani. A következő részben az ezen alapuló legfontosabb közelítéseket mutatom be.

ZDO közelítés (zero differential overlap)

A Fock mátrixban található két-elektron integrálok közül a $(\mu\mu|vv)$ típusok kerülnek kiszámításra. Ennek következtében a „négy-tagú” integrál „két-tagú” integrállá redukálódik.

CNDO közelítés (complete neglect of differential overlap)

A ZDO esetében bemutatott megközelítést alkalmazva, a két-elektron integrálokat nem kerülnek kiszámításra, hanem azokat paraméterek helyettesítik. Ebben az esetben a pályák polarizációja teljesen elhanyagolódik.

INDO közelítés (intermediate neglect of differential overlap)

Hasonló a CNDO közelítéshez, de csak azokat az integrálokat paraméterezi, melyek ugyanazon atomhoz tartoznak.

NDDO közelítés (neglect of differential-diatomic overlap)

Az INDO közelítés kiegészül a $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ típusú két-elektron integrálokkal, ahol μ és ν az egyik atomon lévő atomi pályákat, még λ és σ a másik atomon lévő atomi pályákat jelöli. Ezzel a közelítéssel a szerkezet közötti relatív energiák előző közelítésekhez képest pontosabb eredményeket adnak. Továbbá ez a közelítés a Fock mátrix egy-elektron integráljain is egyszerűsít, illetve az atommagok közötti kölcsönhatást nem csak klasszikus pontöltések segítségével írja le, hanem az atomtörzsi elektronokat is számításba veszi.

MNDO közelítés (modified neglect of diatomic overlap)

A NDDO közelítést két ponton is továbbfejleszti a MNDO közelítés: (I) a kétcentrumú két-elektron integrálokat közelítő integrálokkal helyettesíti, (II) az egy-elektron operátorban az atommag-atommag kölcsönhatások pontosabbak. A két legelterjedtebb fél-empirikus molekulapálya elmélet módszer (AM1 [45] és PMx) az MNDO közelítésen alapszik. Disszertációmban a PM6 [46] és PM7 [47] módszereket használtam az nano-kaolinit szerkezet optimalizációjára. A PM6 esetében már nem csak elem specifikus atommag paraméterek, hanem atommag-pár paraméterek is (N-H, O-H, C-C, Si-O stb.) megtalálhatók az atommag-atommag közötti kölcsönhatás kifejezésére. A PM7 módszernél pedig

diszperziós korrekció és hidrogénkötés kölcsönhatás függvények is vannak a H^+ atom esetében.

Fél-empirikus sűrűségfunkcionál módszerek [48]

Az úgynevezett „density functional tight binding” (DFTB) módszer is lehetővé teszi, hogy változatos, akár több ezer atommal is rendelkező rendszereket (molekulák, molekuláris klaszterek és szilárdtestek) kezelni lehessen a számítási hatékonyság fenntartása mellett. A módszer óriási előnye, hogy az egy-elektronos elektronsűrűséget a Slater-Koster integrál függvényekkel, mint taszító potenciállal egészíti ki. Így az elektron-elektron kölcsönhatások számítása paraméterezhető módon, numerikusan végezhető el.

A DFTB módszert a megfelelően kiválasztott referencia sűrűség, Kohn-Sham energia funkcionál Taylor-polinomból származtatható. A módszer nem keresi azt a sűrűséget $\rho(r)$, mely csökkenti az energiát, hanem egy referencia sűrűséget feltételez ρ^0 , ami körül perturbál ($\rho(r) = \rho^0(r) + \delta\rho(r)$). A kicserélődési-korrelációs energia funkcionált kibővítve egy harmadrendű Taylor-polinom segítségével az energia a következőképpen fejezhető ki (12. egyenlet).

$$E^{DFTB3}[\rho^0 + \delta\rho] = E^0[\rho_0] + E^1[\rho_0, \delta\rho] + E^2[\rho_0, (\delta\rho)^2] + E^3[\rho_0, (\delta\rho)^3] \quad 12$$

Különböző tagokat használva, eltérő DFTB módszerek alkothatók, melyek egymásra épülnek. Az elmúlt években számos DFTB módszer került kifejlesztésre, kezdve az elsőrendű nem önmagával konzisztens DFTB1 [49,50], a másodrendű DFTB2 (SCC-DFTB) [51] és a közelmúltban kifejlesztett harmadrendű DFTB3 [52–55] módszerek.

A DFTB1 nem önmagával konzisztens DFTB módszer, a Kohn-Sham egyenleteket csak egyszer oldjuk meg az elején, ezért ez a módszer 5-10-szer gyorsabb az önmagával konzisztens DFTB2 és DFTB3 módszernél. A DFTB1 módszer főleg az olyan rendszereknél alkalmazható, ahol a két atom között a töltés átadás kicsi, mint például homonukleáris molekulák vagy hasonló elektronegativitású atomok esetében.

Szerkezet szempontjából a DFTB2 már megközelíti a DFT módszereken belül a GGA közelítéssel számolt eredményeket, még a rezgési tulajdonságok szempontjából azért nagyobb eltérés figyelhető meg. Az ionizációs potenciál és az elektronaffinitás is kevésbé pontos ezért alapos vizsgálat szükséges egy-egy új molekula esetében. A DFTB módszer a dipólusmomentumot alábecsüli köszönhetően annak, hogy Mulliken-féle populáció analízist [56] használ. A DFTB2 módszer legnagyobb hiányossága a hidrogénkötések és az ionok

pontos leírása. Ezt a hiányosságot a DFTB3 módszerben már kiküszöbölték és így sokat javítottak a nem kötő kölcsönhatások leírásán és ezzel együtt a reakció energiák pontosságán.

2.3.3. Báziskészletek

A báziskészlet [25] matematikai függvények halmaza, amelyből a hullámfüggvény felépíthető. Minden HF elméletben szereplő molekulapálya a bázisfüggvények lineáris kombinációjaként határozható meg. A teljes HF hullámfüggvény a Slater determináns segítségével alkotható meg, melyek az egyenként betöltött molekulapályákból épülnek fel.

A „HF határ” (HF limit) megfelel egy végtelen nagyméretű báziskészlettel számolt energiának, elektronsűrűségnek, illetve bármilyen származtatott mennyiségnek. Természetesen ezt gyakorlatban nem lehet elérni, de a báziskészlet méretének és flexibilitásának növelésével telítődési határ érhető el (basis set saturation). Ilyenkor nagyobb báziskészlet alkalmazásakor már nem érhető el a „HF határ” jelentősen jobb megközelítése.

A számítási költségek szempontjából a következőket kell szem előtt tartani.

1. A két-centrumos integrálok száma M^4 -nel növekszik, ahol M a bázisfüggvények számát jelenti. Ezért a bázisfüggvények számának alacsony tartása a számítás időigényessége miatt fontos, de optimalizálni kell a pontosság érdekében.
2. A báziskészlet függvényeitől elvárando, hogy a HF egyenletek különböző integráljai hatékonyan megoldhatók legyenek.
3. A bázisfüggvényeknek olyanoknak kell lenniük, hogy kémiai szempontból hasznos információkat hordozzanak. Szükséges, hogy a függvények azokon a helyeken legyenek amplitúdója, ahol az elektronsűrűség valószínűsége nagy (atommagok) és vice versa (kémiai kötések).

Slater és Gaussian típusú pályák

Az elektronszerkezet kiszámítására általában a Slater típusú (Slater Type Orbitals - STO) és Gaussian típusú pályák (Gaussian Type Orbitals - GTO) használandók. A STO báziskészlet matematikai definícióját az 13. egyenlet adja meg.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-l} e^{-\zeta r} \quad 13$$

Ahol N a normálási tényező és $Y_{l,m}$ a gömbharmonikus függvények. Az exponenciális rész pontosan a hidrogénatomban megfelelő atommag és elektron távolságot adja vissza. Mivel a STO típusú bázisfüggvényeknek nincs csomópontjuk, így ezeket a STO-k lineáris

kombinációjából kell előállítani. Az egyedi STO függvények számának növelésével az exponenciális tagnak köszönhetően a konvergencia gyorsan elérhető, ezért kisméretű mátrixokkal lehet dolgozni. Azonban három- és négyközpontú két elektron integrálok számítása analitikusan már nem megoldható. Az STO báziskészletek főleg olyan egy vagy kétatomos rendszerek esetében használható, ahol nagy pontosságra van szükség. Továbbá jól alkalmazhatók HF kicserélődési tagot nem tartalmazó sűrűségfüggvény módszerek esetében is. A GTO függvény felírható polár vagy derékszögű koordináták használatával (14. egyenlet).

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2}$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad 14$$

A l_x , l_y és l_z értékeinek megfelelő megválasztásával határozandó meg a pályák típusa (s, p, d stb.). A GTO két szempontból is gyengébben teljesít a STO-hoz képest, az exponenciális tagban szereplő r^2 miatt. Az atommag körül a GTO esetében lapos a maximum, még STO-nál csúcsos, így a GTO nem írja le pontosan az atommag körüli elektroneloszlást. A másik probléma, hogy a GTO gyorsabb lefutású, mint a STO ezért a hullámfüggvények nagy távolságra vonatkozó értékét nem pontosan írja le. Az egyedi STO és GTO báziskészletek korlátainak elkerülése megoldható, ha több különböző kitevőjű (ζ) bázisfüggvény lineáris kombinációjaként kerül megközelítésre az úgynevezett „teljes” báziskészlet. Azonban a GTO függvények számának növelésekor még mindig egyszerűbbek az integrálok kiszámítása, mint az STO esetében. A számítási hatékonyság szempontjából a GTO előnyt élvez és univerzálisan használható az elektronszerkezet számítása során.

A báziskészletek osztályozása

A legkisebb számú függvényeket a minimális báziskészlet esetében használandók. Ezen báziskészlet a fél-empirikus módszerek alapja. Csak annyi függvényt tartalmaz, mely elég a semleges atomok összes betöltött pályáinak leírásához. Ez a hidrogén és hélium esetében egy darab s-függvényt jelent. A periodikus rendszer első sorára két s-függvényt és egy p-függvényt, még a második sorára három s-függvényt és két p-függvényt jelent és így tovább. A minimális báziskészletekhez képest javulás érhető el, ha a vegyérték elektronokra vonatkozó bázisfüggvényt megduplázódik, így kapható meg az úgynevezett dupla ζ (double ζ - DZ) típusú báziskészlet. Ezért a DZ báziskészlet esetében két s-függvényt használandó a

hidrogénre és héliumra, még az első sorra négy s-függvény és két p-függvény, még hat s-függvény és négy p-függvény a második sor elemeire. A függvények számának megduplázásával sokkal flexibilisebben leírható az elektroneloszlás a különböző irányokban. A következő a tripla ζ (triple ζ - TZ) típusú báziskészlet, mely esetében már háromszor annyi függvény használandó, mint a minimális báziskészletek esetében. Használható akár nagyobb felosztású báziskészlet is, de ezek jelentősen megnövelik a költségeket a növekvő számítási idő szempontjából.

A nehezebb elemek jelentős számú atomtörzsi elektronnal rendelkeznek. Kémiai reaktivitás szempontjából ezek nem olyan jelentősek, mint a vegyérték elektronok, de azért szükséges, hogy megfelelően leírásra kerüljenek az ezeken a pályákon lévő elektronok hatásai is. A fél-empirikus módszerek ezeket a kölcsönhatásokat egy paraméterezett potenciállal írják le. Ennek egyik továbbfejlesztett változata ab initio módszerek esetében, hogy az atomtörzsi pályákat egy egyszerű Coulomb potenciállal írják le, még a vegyértékhéjak esetében flexibilisebb függvényeket használ. Ezt a megközelítést a kémikusok effektív mag potenciálnak (effective core potential - ECP), míg a fizikusok álpotenciálnak (pseudopotential) nevezik.

Eddig csak az s- és p-függvények számával foglalkoztam a periódusos rendszer első és második sorának elemeit tekintve. A legtöbb esetben azonban szükséges magas impulzuszórájú függvények használata is. Ezeket polarizációs függvényeknek nevezik. Például a p-pálya használatával polarizálható az s-pálya. Ugyanígy, d-pálya használatával a p-pálya polarizálható, f-pályával pedig a d-pálya és így tovább. Független részecske megközelítés során, ahol az elektron korreláció nem kerül figyelembe vételre, a polarizációs függvények használata szintén szükséges a töltés polarizációs effektus leírásához.

Az anionok és magasan gerjesztett elektron állapotú molekulák legnagyobb energiával rendelkező molekulapályái térben sokkal diffúzabbak, mint a normál molekulapályák. Ha egy báziskészlet nem rendelkezik azzal a flexibilitással, hogy a gyengén kötött elektronok eltávolodhassanak az elektronsűrűségtől, akkor jelentős hiba jelentkezik mind az energiában, illetve egyéb molekuláris tulajdonságokban is.

Disszertációmban a következő dupla- ζ minőségű báziskészleteket: D95/D95(d) [57], Lanl2DZ [57,58], 6-31G/6-31G(d) [59,60] SVP [61,62]; még tripla- ζ minőségű báziskészleteket: def2TZV/def2TZVP [63,64] használtam.

2.3.4. Az elméleti kémiai módszerek alkalmazása

A molekulák szerkezetének meghatározása [43]

Az elméleti kémiai módszerek elsődleges célja a molekulák egyensúlyi geometriájának meghatározása. Ez esetben meg kell találni azokat a kötéshosszakat, kötésszögeket és más geometria paramétereket, melyek mellett az elektronenergia (E^{SCF}) minimális. A legjobb próba a számított geometria paramétereket összevetése a kísérleti mért értékekkel. Azonban szem előtt kell tartani, hogy a kísérletek sem tévedhetetlenek, hiszen minden fizikai módszernek megvan a maga mérési pontossága. Bizonyos szerkezet esetében nem állnak rendelkezésre kísérleti módszerek a szerkezet meghatározásához, ahogy például a nano-kaolinit esetében sem. Továbbá a kísérleti módszerek sohasem közvetlenül a geometriai adatokat mérik, azokra csak több áttételen keresztül lehet következtetni. Bármely molekuláris sajátosság számításának elengedhetetlen alapja a molekula minél pontosabb geometriájának ismerete, a geometria számítása. A geometria optimalítása minden számításos kémiai első és legfontosabb lépése. A számításos kémia segítségével meghatározott geometria pontossága és megbízhatósága elválaszthatatlanul összefügg a rendszer energiájának meghatározásához használt módszer szintjével. Ezért kompromisszumot kell találni az eredmények megbízhatósága és pontossága, valamint a számítási idő között. A számítások során ellenőrizni kell a bázis szintjének a hatását, azaz a számított eredmények csak akkor fogadhatók el, ha a bázis további növelésével jelentős változás nem érhető el az eredményeken.

Molekulák geometriájának meghatározására két módszer terjedt el, a Fletcher-Powell algoritmus és a gradiens módszer. A Fletcher-Powell algoritmus minden rendszerre alkalmazható és minden energiaszámítási módszerrel kompatibilis. Egyetlen hátránya, hogy rendkívül lassú, ezért csak nagyon problematikus esetekben kerül felhasználásra. Ezért sokkal elterjedtebb a gyorsabb algoritmust szolgáltató gradiens módszer. Számos gradiens módszer létezik, elvük azonban azonos. Kiszámítják az energia koordináták szerint az első és második deriváltakat, így megkapva a gradiens vektort és a Hesse-mátrixot. Az első az adott irányba mutató erő nagyságát adja meg, a második az erőállandót definiálja. Ez a fajta algoritmus igen hatékony, mivel a legtöbb általánosan használt számítási szinten a gradiens-vektor analitikusan meghatározható a hullámfüggvényből.

A potenciál felületen számos minimum létezhet, melyek kisebb, vagy nagyobb szerkezeti különbséget takarnak. Fontos, hogy a lokális minimumok közül melyik a globális minimum. Ennek meghatározása az összes lehetséges szerkezet megvizsgálásával vagy Monte Carlo, molekuladinamika használatával lehetséges.

A molekularezgések számítása [43]

A Born-Oppenheimer közelítés eredményeként az elektron- és magmozgás, illetve az ezekkel a mozgásokkal járó energia szétválk (*15. egyenlet*).

$$E = E_e + E_n = E_e + E_v + E_r + E_t \quad 15$$

A magmozgás tovább bontható rezgésre (v), forgásra (r) és translációra (t). Ez alapján külön-külön foglalkozni lehet a molekulák rezgő- és forgómozgásával, így ez az alapja annak is, hogy az infravörös és Raman spektroszkópiához hozzárendelhetők a molekularezgések. A legegyszerűbb rezgő rendszert egy kétatomos molekula alkotja. A harmonikus rezgések kezelése sokatomos molekulában hasonló a kétatomos molekuláéhoz, de figyelembe kell venni a magok közötti összes potenciális energia tagot (*16. egyenlet*).

$$v = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{2} k_{ij} q_i q_j \quad 16$$

Ahol q_i és q_j a magkoordináták, még a k_{ij} az úgynevezett harmonikus erőállandók. Az elektronenergia gradiens vektorának komponensei adják meg az atomokra ható erőket, míg a második deriváltakból képzett mátrix (Hesse-mátrix) elemei az erőállandók (*17. egyenlet*)

$$k_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E_e}{\partial q_i \partial q_j} \right) \quad 17$$

Az N atomot tartalmazó molekula esetében Descartes koordinátákban kifejezve az erőállandó $3N(3N+1)/2$. A Hesse-mátrix sajátérték egyenletének megoldásából származtathatók a harmonikus rezgési frekvenciák. A $3N$ normálfrekvencia a következő információval szolgál. Az első hat (lineáris molekula esetében öt) frekvencia a molekula haladó és forgó mozgásának felel meg. Ha ezek nagysága zérus és a többi frekvencia pozitív, akkor a molekula potenciális energiafelület stabil minimumában van (természetesen a numerikus számítás pontatlansága miatt az első hat frekvencia csak közelítőleg zérus). Ha a maradék rezgési frekvenciák között van imaginárius, akkor az erőállandó negatív. Ezt azt jelenti, hogy ha a molekula az adott irányba elmozdul, akkor az erő az elmozdulás irányába, nem pedig az ellentétes irányba mutat. Ennek következtében az adott koordináta mentén a potenciál felület maximuma. Egyetlen imaginárius frekvencia esetében elsőrendű nyeregpon.

A rezgési frekvenciákon kívül a sávintenzitások is, azaz a teljes infravörös és Raman spektrum is számítható. Egy rezgési átmenet intenzitása az átmeneti valószínűség segítségével fejezhető ki (18. egyenlet).

$$I = k|\langle\varphi'|\mu|\varphi''\rangle|^2 \quad 18$$

Ahol k állandó, a φ' és φ'' az alap és gerjesztett hullámfüggvények, még μ az elektromos dipólusmomentum operátor.

Kémiai reakciók [43]

Kevés kísérleti bizonyíték van arról, hogy mi történik egy kémiai folyamat során és legtöbbször csak elméleti számításokból szerezhető információ az aktuális molekuláris folyamatokról. Ilyen esetekben vizsgálva az eredmények megbízhatóságát, csak közvetett kísérleti eredmények állnak rendelkezésre, mint például a keletkezett termékek, a termékek aránya, reakciósebességek és egyensúlyi állandók.

A legegyszerűbb megközelítés a kémiai reakciók számítógépes jellemzésére, a kiindulási állapot számítása, illetve a molekulák különböző tulajdonságai alapján lehet következtetéseket levonni a reakció lejátszódásával, a támadások valószínű helyével, a termékek minőségével kapcsolatban. Pontosabb eljárás a reagensek, termékek, köztitermékek és átmeneti állapotok teljes energiájának (illetve szabadentalpiájának) kiszámítása. A termodinamikai adatok segítségével következtetni lehet arra, hogy egy reakció végbemegy-e avagy sem, illetve megadhatók a reakciók termokémiai tulajdonságai.

2.3.5. Az alkalmazott kvantumkémiai szoftverek

Az *ab initio* (HF, DFT) kvantumkémiai módszerek esetében a Gaussian09 [65] szoftvert, a fél-empirikus molekula elmélet módszerek estében (PM6, PM7) a MOPAC [66] szoftvert, még a fél-empirikus sűrűségfüggvény elmélet módszerek esetében (SCC-DFTB) a DFTB+ [67] szoftvert használtam.

2.4. Az agyagásványok szerkezeti modelljeinek irodalmi áttekintése

Az agyagásványokra alkalmazott modellek két nagy csoportra oszthatók az alkalmazott elméleti kémiai módszertől függetlenül, (I) molekuláris klaszter és (II) periodikus modellre.

A molekuláris klaszter modellek elsősorban enzimek és fehérjék reaktív helyeinek szimulálására alkalmasak, azonban az agyagtudományokban is egyre inkább elterjedt a

megközelítés, az anyagok geometria- és elektronszerkezetének jellemzésére. Továbbá egyre ígéretesebbek az eredmények a nanoklaszterek/nanorészecskék reaktivitásának vizsgálatával kapcsolatban is. Legnagyobb hátránya az ilyenfajta modellalkotásnak, ha kémiai értelemtelen részek szerepelnek a szerkezetben, mely által romlik az eredmények megbízhatósága. A legnagyobb kihívás a klaszter modell széleinek lezárása, mely történhet ellenionokkal vagy hidrogén atomokkal (bizonyos esetekben hidroxid csoportokkal). Az említett hátrány ellenére a molekuláris klaszter modellek megfelelően le tudják írni a nanorészecskéket, beleértve a felületet, a széleket és a szerkezeti hibákat egyaránt, megfelelő számítási idő mellett. Továbbá a klaszter modellek esetében az összes elméleti kémiai módszer alkalmazható, melyek molekulákra kerültek kifejlesztésre. Az anyagok kristályszerkezetének modellezésére leginkább elterjedt modellezési módszer az úgynevezett periodikus megközelítés. Ilyenkor a meghatározott elemi cella, vagy abból képzett szupercella ismétlődik a végtelenig három (tömb) vagy kettő (réteg) dimenzióban. A szerkezeti hibák modellezése nehezebb a molekuláris klaszter modellekhez képest, mivel a kialakított hibák ismétlődnek a teljes szerkezetre. Egy lehetséges megoldás a szupercella méreteinek növelése, de ezzel párhuzamosan a számítási időigény is jelentősen növekszik. Jelenleg ezzel a közelítéssel a nanorészecskék csak bizonyos részeinek (felület, szélek) külön-külön modellezése megoldott. A teljes nanorészecske szerkezet periodikus úton történő modellezésével kapcsolatban jelenleg is folynak a fejlesztések.

A kaolinit esetében mind a molekuláris klaszter mind a periodikus modell, továbbá mind a három elméleti kémiai csoportba tartozó módszerek használata is elterjedt. Molekulamechanika esetében a CLAYFF [68] erőteret alkalmazzák a leggyakrabban [69–71], a fél-empirikus kvantumkémiai módszerek közül pedig MNDO közelítést (AM1 és PMx) [72–74]. Az ab initio kvantumkémia módszerek közül mind HF és DFT (LDA, GGA, hibrid-GGA), illetve különböző nagyságú báziskészletek (Lanl2DZ, D95, 6-31G) használata elterjedt a felületi adszorpció [75–79] és interkaláció [80–83] vizsgálatára.

3. Reagensek adszorpciójának vizsgálata

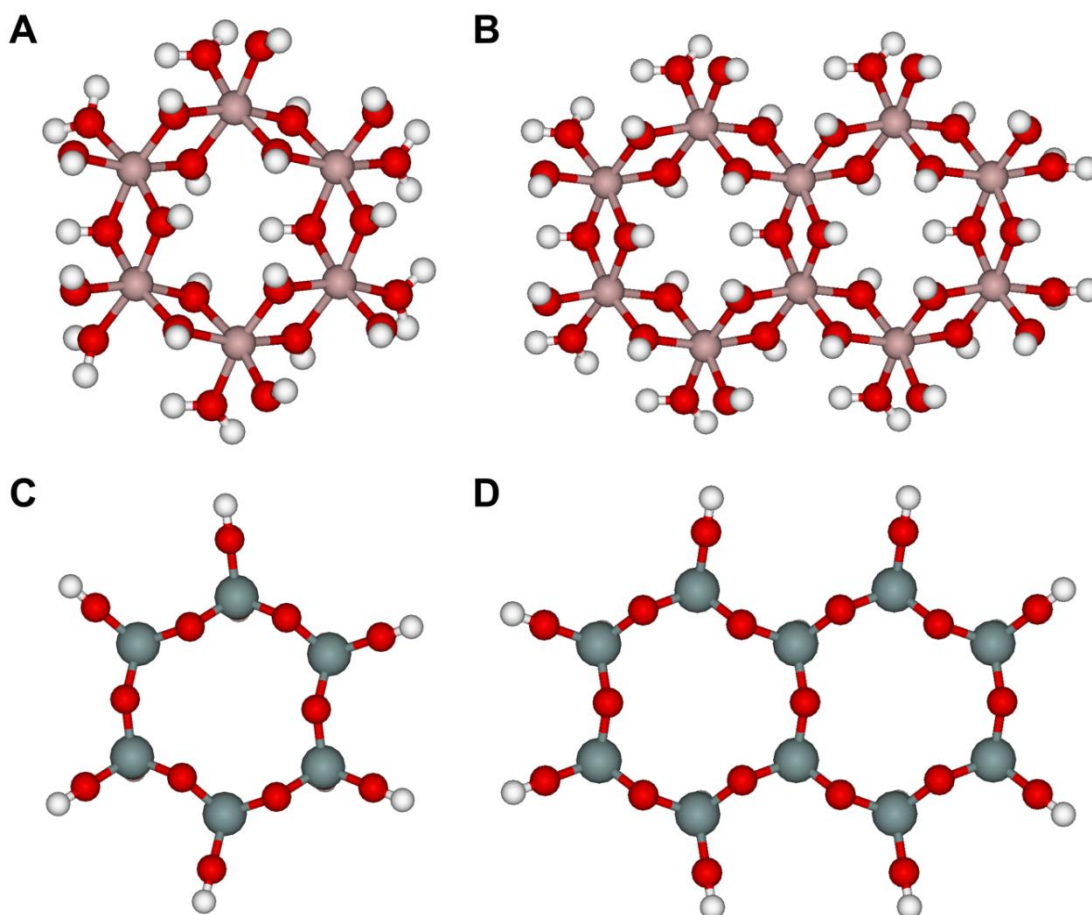
PhD munkám első lépéseként az irodalomban alkalmazott molekuláris klaszter modellel és elméleti kémiai módszerrel (B3LYP/Lan2DZ) megvizsgáltam különböző reagensek (karbamid, kálium-acetát, etilén-glikol) adszorpcióját és interkalációját. A kísérletileg meghatározott kristályos kaolinitből megalkottam a felületi és interkalációs modelleket. Annak érdekében, hogy a szerkezetek semlegesek legyenek a széleken protonokat helyeztem el. Részleges optimalizációt végeztem, melynek következtében csak a reagens és a vele kölcsönhatásban lévő atomok mozoghattak szabadon. Az interkalációs modellek esetében a rétegek közötti távolságot a kísérletileg megállapított értékekre rögzítettem. A reagenseket minden esetben az Al- és Si-méhsejt közepén helyeztem el a számítások megkezdése előtt. Az optimalizációt követően megvizsgáltam a reagensek elhelyezkedését a felületen, illetve a rétegek közötti térben, továbbá megállapítottam a lehetséges ion/dipólus és hidrogénkötés kölcsönhatásokat. Az optimalizált szerkezetekre (adszorpció, interkaláció) kölcsönhatási energiát (ΔE^{SCF}) számoltam, melyeket összehasonlítottam a különböző reagensek esetében.

3.1. A modellalkotás lépései

A számítógépes modelleket a kísérletileg meghatározott [2] kristályos kaolinit szerkezet elemi cellájából alkottam meg. Az irodalomban is gyakran alkalmazott [75–80,84,85] O- és T-lapra alkotott molekuláris klaszter modelleket használtam (**9. ábra**), amelyek a lehető legkisebb klaszter modellnek felelnek meg az O- és T-lap hatszögletű, méhsejt alakú egységeire (**2. ábra**). Két nagyobb modellt is megalkottam (**9B. és 9D. ábrán**), melyek sztöchiometriája $\text{Al}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_{46}$ és $\text{Si}_{10}\text{O}_{29}\text{H}_{18}$, a nagyobb interkalálószerkezetek (etilén-glikol, kálium-acetát) vizsgálatához. A semleges töltést úgy értem el, hogy a modell periferiáján lévő szabad vegyértékeket protonokkal zártam le. Az adszorbeált reagensek kiindulási pozícióját mind az O- és T-lap esetében a méhsejt közepén helyeztem el és a szerkezeti optimalizáció során szabadon mozoghattak.

Tekintettel arra, hogy a **9. ábrán** látható modellek a kísérleti kristályszerkezet egyszerűsített változatai, a szerkezeti optimalizáció során bizonyos korlátozásokat alkalmaztam. A számítások során szabadon mozoghattak a szerves reagens atomjai, az O-lap fHO^- és T-lap hO^{2-} csoportjai, miközben a többi atom pozícióját rögzítettem. Az atomi pozíciók rögzítését is gyakran alkalmazzák az irodalomban, de emiatt nem lehet rezgési értékeket számolni. A geometriai optimalizáció során követtem a szerves reagensek pozícióját és elhelyezkedésüket a külső felületen és a rétegek közötti térben, illetve a lehetséges ion/dipólus és hidrogénkötés kölcsönhatásokat is. Az interkalációs modellek esetében a bázislap távolságot minden esetben

a számítások előtt a kísérleti értékekre állítottam be és lerögzítettem, a karbamid esetében 10,7 Å [86], az etiléneglikol esetében 9,5 Å [87], még a kálium-acetát esetében 11,5 Å víz hiányában és 14,2 Å víz jelenlétében [88].



9. ábra: Minimális molekuláris klaszter modellek a kaolinit (A) [6Al], (B) [10Al], (C) [6Si], (D) [10Si] tartalmazó hexagonális méhsejt alakú egységeire

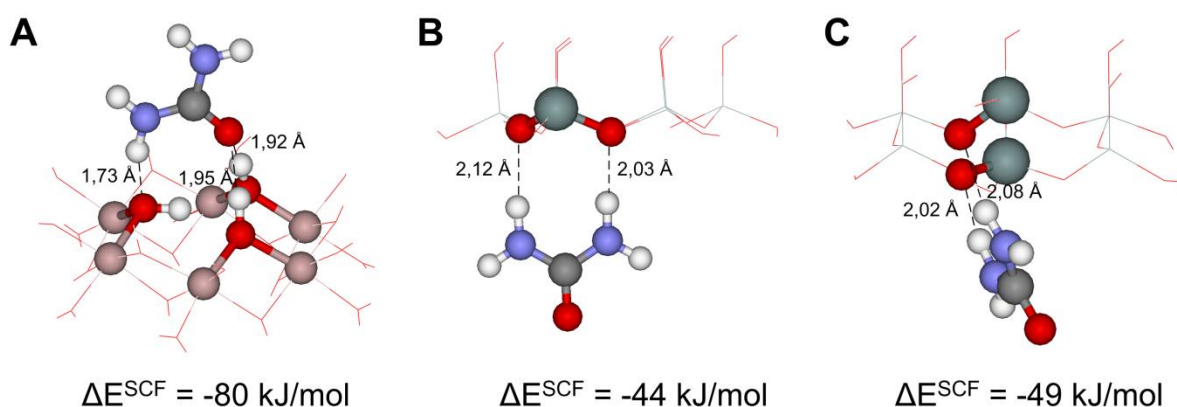
Az adszorpcióhoz és interkalációhoz tartozó kölcsönhatási energiát a Hess törvény alapján számoltam ki (19. egyenlet).

$$\Delta E^{SCF} = E^{SCF}(AB) - (E^{SCF}(A) + E^{SCF}(B)) \quad 19$$

Ahol az AB a kaolinit-reagens komplex, az A csak a kaolinit, még a B csak a reagens részlegesen optimalizált szerkezetéhez tartozó energiát jelenti.

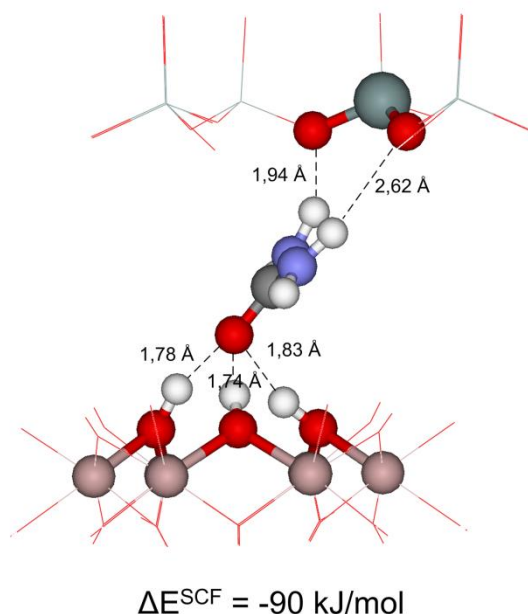
3.2. Kaolinit-karbamid komplex vizsgálata

Az O-lap felületére adszorbeált karbamid optimalizált szerkezete két rövid O(karbamid)...fHO⁻ 1,92 és 1,95 Å távolsággal jellemezhető, továbbá az egyik amid csoport 1,73 Å távolságra közelíti meg a szemben lévő fHO⁻ csoportot, ahogy a **10A. ábrán** látható. A reagens esetében jelenlévő donor és akceptor kölcsönhatás miatt a karbamid egyfajta döntött orientációt vesz fel ($\Delta E^{\text{SCF}} = -80$ kJ/mol). A **10B. és 10C. ábrán** látható a karbamid két különböző orientációja a T-lap esetében. Az amid csoportok két olyan hO²⁻ csoporttal alakítanak ki hidrogénkötést, mely azonos Si⁴⁺ ionhoz tartozik (geminális) 2,03 és 2,12 Å távolsággal ($\Delta E^{\text{SCF}} = -44$ kJ/mol). Másik lehetséges szerkezet, amikor a karbamid két olyan hO²⁻ csoporthoz is kötődhetnek, mely két különböző Si⁴⁺ ionhoz tartozik (vicinális) 2,02 és 2,08 Å távolsággal ($\Delta E^{\text{SCF}} = -49$ kJ/mol). A geminális és vicinális orientáció közötti energia különbség nem jelentős (5 kJ/mol) az alkalmazott (B3LYP/Lan2DZ) elméleti szinten.



10. ábra: A karbamid adszorpciója az O- (A) és a T-réteg esetében, geminális (B) és vicinális (C) pozícióban

Amikor a karbamid interkalációját vizsgáltam (**11. ábra**) a karbamid karbonil csoportja három hidrogénkötést alakít ki (1,74, 1,78 és 1,83 Å) a hexagonális O-lap három fHO⁻ csoportjával. Ugyanakkor az interkalált karbamid két hidrogénkötést is létesít a geminális hO²⁻ csoportokkal (1,94 és 2,62 Å) ($\Delta E^{\text{SCF}} = -90$ kJ/mol). A karbamid döntött orientációja ebben az esetben annak köszönhető, hogy a kísérleti bázislap távolságot (10,7 Å) az optimalizáció során rögzítettem. Ez a döntött pozíció megfelel az infravörös spektroszkópiai eredmények alapján megállapított három szerkezet közül az egyikkel [11]. Az interkalált szerkezetre számolt kölcsönhatási energia a vártnál ellentétesen nem a két adszorpciós modell kölcsönhatási energiának az összege, hanem annál valamelyest alacsonyabb (~ 35 kJ/mol).



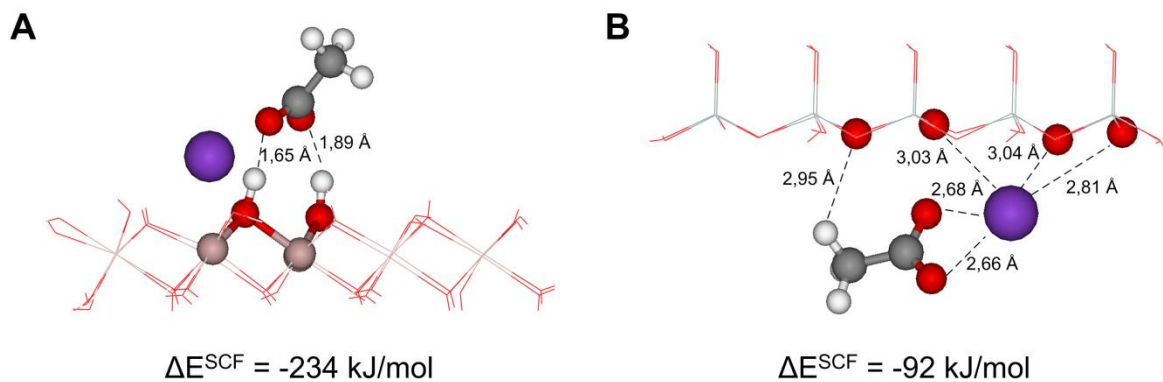
11. ábra: A karbamid interkalációs modellje a kaolinit esetében

3.3. Kaolinit-kálium acetát komplex vizsgálata

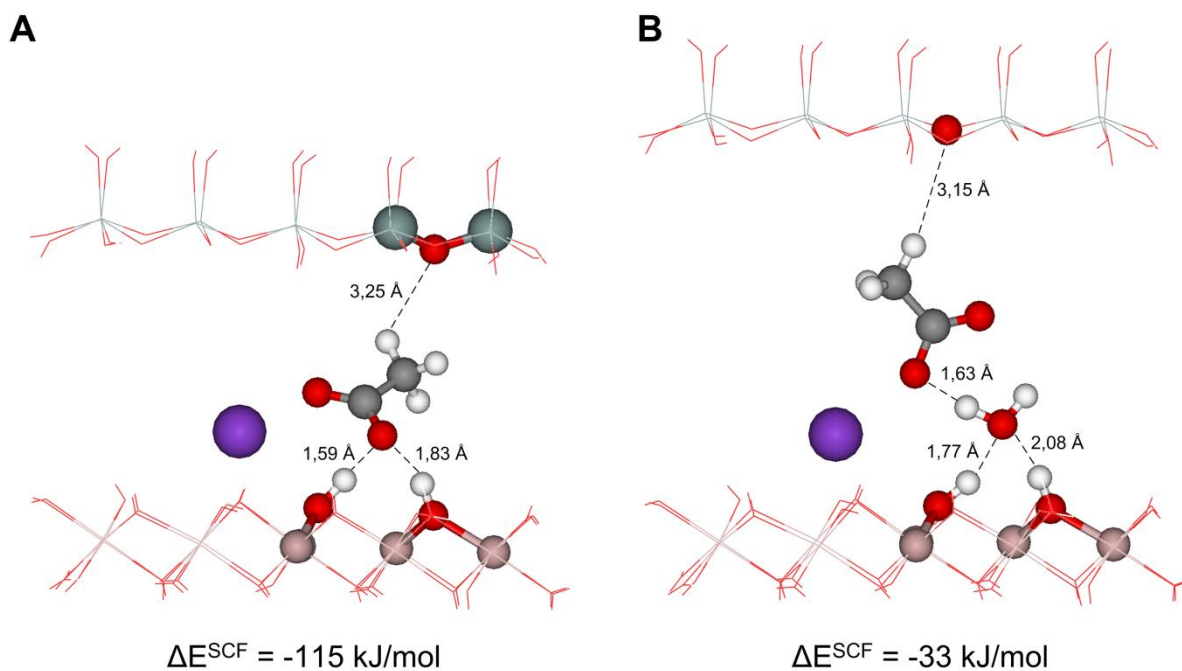
Az alkalmazott gáz- vagy vákuum-fázisú modellek korlátozzák a kálium-ion disszociációját az acetáttól. Ennek következtében mindkét adszorpciós modell esetében a kation az O- és T-lap hexagonális méhsejt középpontjában marad, miközben az acetát a kationtól nem távolodik el. Továbbá a reagens ionizált karboxilát csoportja két rövid és így erős hidrogénkötést alakít ki (1,65 és 1,89 Å) az O-lap két geminális fHO⁻ csoportjával. A hosszabb acetát C-H...hO²⁻ távolság (2,95 Å) jelzi a gyenge kölcsönhatás jelenlétét a metil-csoport és a hO²⁻ csoport között (**12A. ábra**). A szerkezetre számolt kölcsönhatási energia -234 kJ/mol, mely meglepő, ha figyelembe vesszük a nem-kötő kölcsönhatások számát, továbbá hogy adszorpciós modelltől beszélünk.

A T-lap adszorpciós modelljénél (**12B. ábra**), úgy tűnik, hogy az acetát a kation jelenléte miatt megtartja a réteg jelenléte nélküli pozícióját 2,66 és 2,68 Å távolságon ($\Delta E^{\text{SCF}} = -92 \text{ kJ/mol}$). A kálium-acetát interkalációs modellt víz jelenlétében és hiányában is megvizsgáltam (**13. ábra**). Hasonlóan, ahogy a többi modell esetében, a bázislap távolságokat (11,5 és 14,2 Å) a megfelelő kísérleti értékekre állítottam be és a számítás során ezek rögzítve is maradtak. A 2,7 Å különbség lehetőséget biztosít a víz molekula réteg közti elhelyezésére, ahogy ez **13. ábrán** is látható. Ahogy az adszorpció esetében a karboxilát csoport az interkalációs szerkezetenél is két rövid hidrogénkötést (1,59 és 1,83 Å) alakít ki az O-lap fHO⁻ csoportjaival ($\Delta E^{\text{SCF}} = -115 \text{ kJ/mol}$). Víz jelenlétében az oldószer az acetát ion negatívan

töltött végét szolvatálja, jellegzetes $-\text{COO}^- \dots \text{H}-\text{OH}$ kötéssel (1,63 Å). A víz és az O-lap közötti kölcsönhatás aszimmetrikus, 1,78 és 2,08 Å távolságokkal ($\Delta E^{\text{SCF}} = -33 \text{ kJ/mol}$). A számolt kölcsönhatási energiák alapján, a vízmentes interkalált szerkezet stabilabb, mint a vizes.



12. ábra: A kálium-acetát adszorpciója O- (A) és T-lap (B) esetében

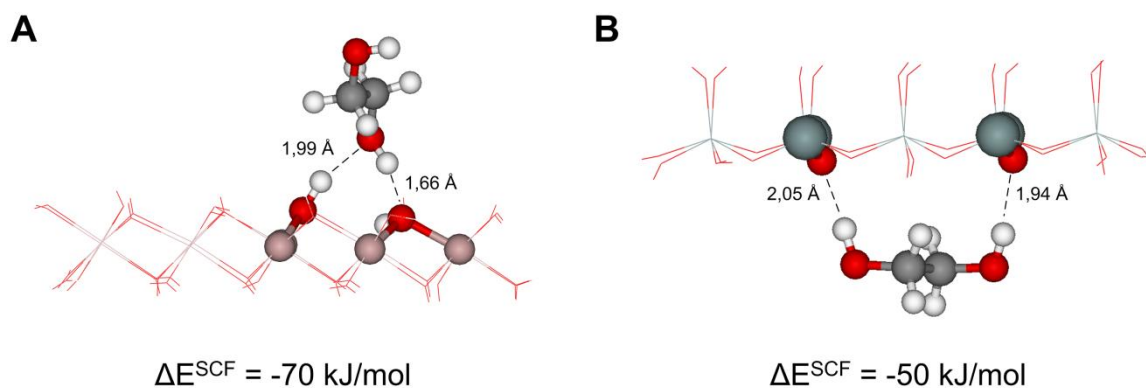


13. ábra: A kálium-acetát interkalációja víz hiányában (A) és jelenlétében (B) kaolinit esetében

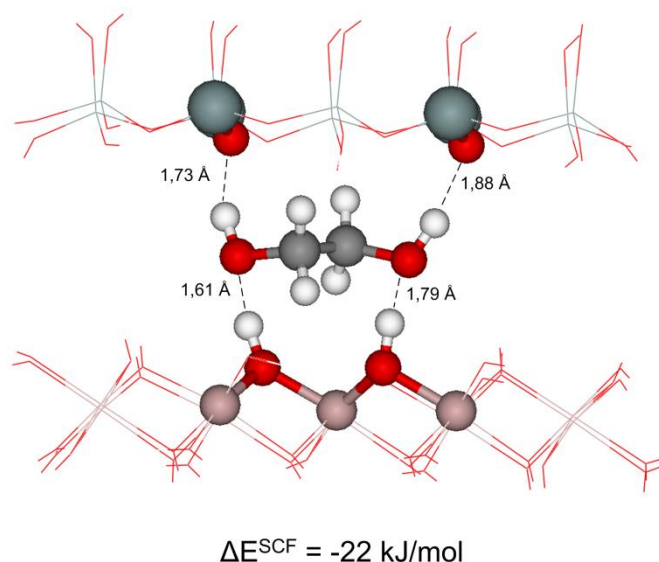
3.4. Kaolinit-etilénlikol komplex

Általában az etilénlikolt reagens csere interkaláció során szokták használni karbamid vagy kálium-acetát prekursor képző reagens lecserélésére [17]. Ahogy a **14A. ábrán** látható a

donor kölcsönhatás a reagens hidroxid csoportja és az O-lap fHO⁻ csoportja között sokkal rövidebb (1,66 Å), mint a karbamid adszorpciója esetében (1,73 Å), még az akceptor kölcsönhatás egy kicsivel hosszabb (1,99 Å és 1,92 Å) ($\Delta E^{\text{SCF}} = -70$ kJ/mol). A T-lap pedig az etilénlikol hidroxid csoportjával alakít ki hidrogénkötést 1,73 és 1,88 Å távolsággal ($\Delta E^{\text{SCF}} = -55$ kJ/mol).



14. ábra: Az etilénlikol adszorpciója az O- (A) és T-lap (B) esetében



15. ábra: Az etilénlikol interkalációja a kaolinit esetében

Összehasonlítva a karbamid (**11. ábra**) és etilénlikol (**15. ábra**) interkalációs modelljeit, azt a következtetést lehet levonni, hogy kapcsolat van a reagens és rétegek közötti kölcsönhatások hálózata és a különböző kísérleti bázislap távolságok között (10,7 és 9,5 Å). A karbamid egyrészt jobban szétnyitja a rétegeket, másrészt az erősebb kölcsönhatások miatt jobban rögzíti is azokat, mint az etilénlikol. Ez korrelációban van azzal a megfigyeléssel, hogy a

kaolinit-karbamid komplex reaktivitása korlátozott a csere interkaláció során, még az etilénlikol gyakran az utolsó lépést előzi meg a teljes delamináció vagy exfoliáció során. Viszont a két számolt energia ezzel szemben jelentősen eltér egymástól (~ 70 kJ/mol).

3.5. Következtetések

Az elvégzett vizsgálatok alapján elmondható, hogy az erősen „csonkolt” és megkötött modellekkel könnyen lehet viszonylag elfogadható szerkezeteket kapni. Azonban a számolt kölcsönhatási energiák, mind az adszorpciós és interkalációs modellek esetében megkérdőjelezzik az optimalizált szerkezetek megfelelőségét. Nem lehet egyértelmű trendet felállítani a reagens elhelyezkedése, a megfigyelt nem-kötő kölcsönhatások (ion/dipólus, hidrogénkötés) és a számolt kölcsönhatási energiák között. Továbbá ezeket a kölcsönhatási energiákat nem lehet összehasonlítani a kísérleti eredményekkel, mivel nem veszem figyelembe sem az entalpia, sem a szabadentalpia korrekciót. Az előbb említett problémák ellenére is gyakran alkalmazzák ezeket a modelleket és elméleti módszert, a kaolinit különböző reagensekkel alkotott adszorpciós és interkalációs szerkezeteinek megállapítására. Az sem egyértelmű, hogy a hibák a modellek nem megfelelősége vagy az alkalmazott módszerből fakadnak (fekete doboz modell). A vizsgálatok azonban segítséget nyújtottak abban, hogy ezeket a szerkezeteket egyfajta kiindulási szerkezetként használjam a következő fejezetben bemutatott molekuláris klaszter modell új megközelítésében. Valamint rámutattak arra is, hogy a különböző kvantumkémiai módszerek és báziskészletek szisztematikus tesztelése is szükséges.

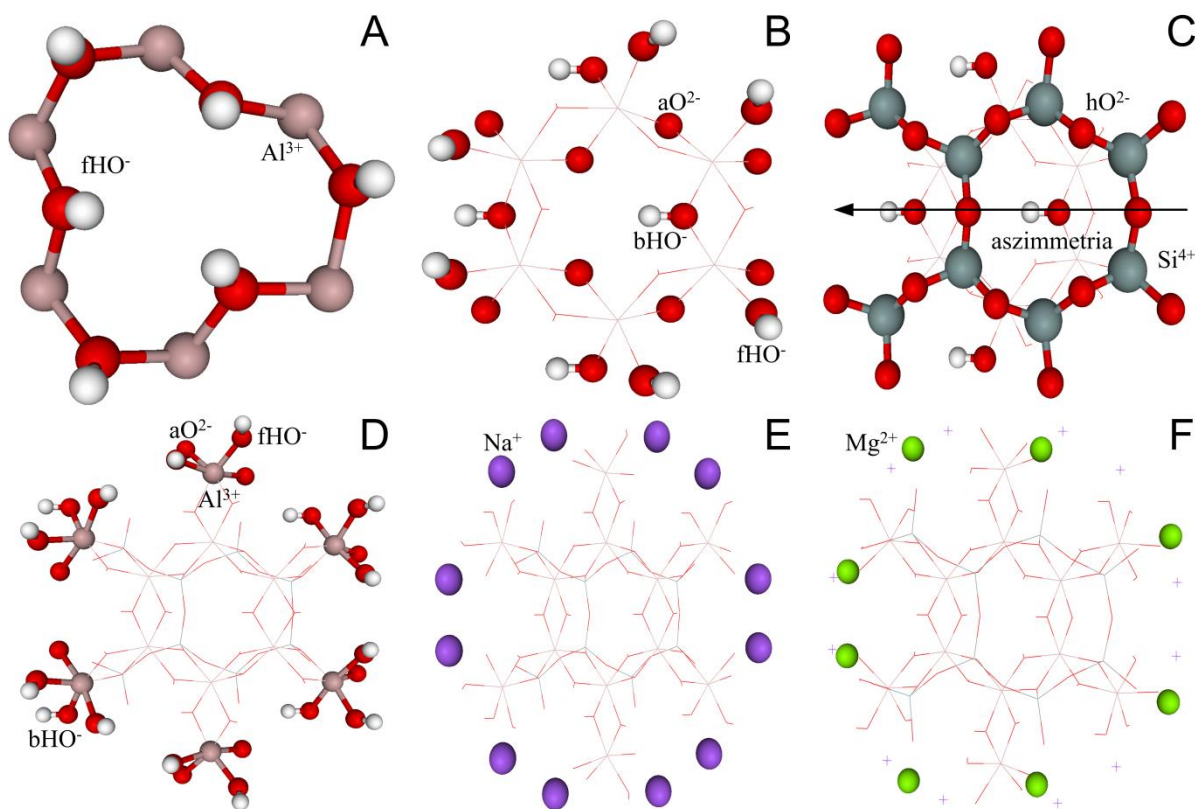
4. Az alumínium- és szilícium-méhsejtek molekuláris klaszter modelljei

A 3. fejezet eredményei alapján következő lépésként a molekuláris modellek (O- és T-lap adszorpciós modellek) fejlesztését végeztem el. Ezekkel a modellekkel a nano-kaolinit tulajdonságait kívánom vizsgálni atomi szinten. A modellek megépítése során a koordinációs kémia alapszabályait (központi kationt ligandumok veszik körül) vettem figyelembe és nem a modell mérete miatt esetlegesen megnövekedő számítási időt. A semleges szerkezetet szemben az előző fejezetben használt terminális protonok helyett a széleken lévő Al és Si atomok ellenionokkal (Na^+ , Mg^{2+}) történő helyettesítésével oldottam meg. Ezek a modellek lényegesen teljesebbek, mint az előző fejezetben bemutatott és az irodalomban is gyakran alkalmazott a számítási idő miatt erősen „csonkolt” modellek.

4.1. Az Al-méhsejt molekuláris klaszter modelljének kifejlesztése új megközelítésben

Az Al-méhsejt molekuláris klaszter modell központi koordinációs kémiai egységének az $[\text{Al}^{3+} \dots \text{fHO}^-]_6$ méhsejtet (**16A. ábra**) választottam. A központi építőelem a klaszter modell „aktív helyét” fogja képviselni és követve a koordinációs kémia alapjait, ennek a kémiai környezetét fogom teljesen leírni. Ezért minden egyes Al^{3+} ion környezetét kiegészítettem még két hidroxid csoporttal (egy bHO^- és egy fHO^-) és két oxid csoporttal (aO^{2-}). Az apikális-oxid csoportok hidat képeznek az O-lap Al^{3+} és a T-lap Si^{4+} ionjai között (**16B. ábra**). A modell $[(\text{Al}^{3+})_6(\text{fHO}^-)_{12}(\text{bHO}^-)_6(\text{aO}^{2-})_6]^{12-}$ része, mely protonált változatát a 3. fejezetben is használtam (**9A. ábra**) valamint az irodalomban is egy eléggé elterjedt modell. Azonban, ez a modell a koordinációs kémia szabályait figyelembe véve még nem elfogadható. A széleken lévő hidroxid és oxid csoportok esetében a modellt még ki kell terjeszteni egy külső koordinációs szférára, hogy a kationok környezetének teljesebb leírását kapjam az $[\text{Al}^{3+} \dots \text{fHO}^-]_6$ méhsejt egységre. Ezért a szomszédos T-lap Si^{4+} ionjait és hozzájuk tartozó hO^{2-} csoportokat is bele kellett vennem a modellbe, hogy teljes legyen a tetraéderes rész koordinációs környezete is. Ezzel a kiterjesztéssel a $[\text{Si}^{4+} \dots \text{hO}^{2-}]_6$ méhsejt egységet is tartalmazza már a modell (**16C. ábra**). Ez a modell egy-két irodalmi [76,77] példa kivétel már nem számít elterjedtnek. A két méhsejt térbeli elcsúszása miatt további két Si^{4+} ionnal és hO^{2-} csoportokkal ki kell egészíteni a modellt. Így egyfajta aszimmetria jön létre a modellben a bHO^- csoportok mentén (**16C. ábra**). A szélén lévő külső szférában lévő hidroxid csoportoknak még várható hatása lehet a központi egység szerkezetére. Ezért a külső szférát

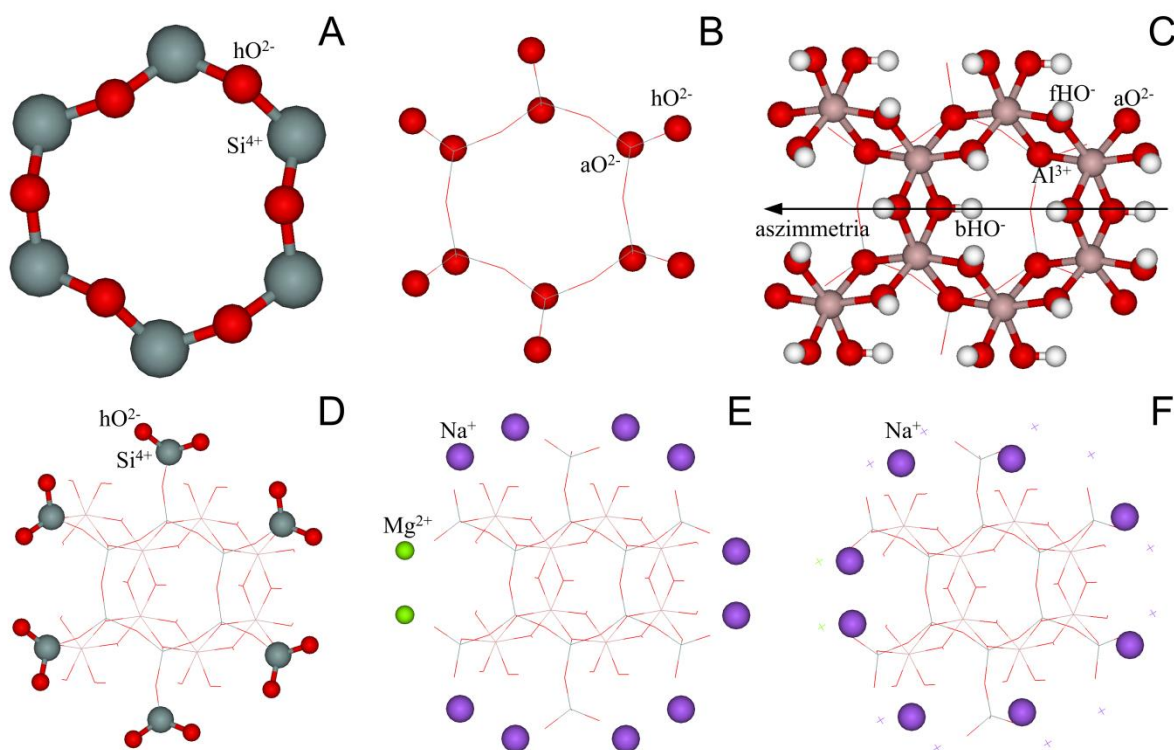
kiegészítettem még kettő $[\text{Al}^{3+}(\text{HO}^-)_2(\text{O}^{2-})_2]$ és négy $[\text{Al}^{3+}(\text{HO}^-)_3(\text{O}^{2-})]$ egységgel (**16D. ábra**) a (100) és (010) tengelyekre. Továbbá 12 Na^+ és 8 Mg^{2+} elleniont alkalmaztam, hogy semleges szerkezetet kapjak. A Na^+ ionok pozíciója 7 Å távolságra található a legbelső bHO^- csoporttól és a második szféra Al^{3+} ionjait helyettesítettem (**16E. ábra**), még Mg^{2+} ionok a második szférában lévő Si^{4+} ionokat helyettesíti (**16F. ábra**). Míg a 7 Å távolság esetleg elegendő lehet a Coulomb kölcsönhatás érvényesülésének, de ezt a kölcsönhatást a külső szféra jelentősen leárnyékolja. Az így kapott modell összesen 136 atomot, melyből 20 elleniont és 1040 elektront tartalmazott (**18A. ábra**).



16. ábra: Az Al-méhsejt molekuláris klaszter modell megalkotásának lépései: (A) Al-méhsejt, (B) a modell belső koordinációs szférája, (C) Al-méhsejt kémiai környezetének leírásához szükséges Si^{4+} -méhsejt, (D) a modell külső koordinációs szféráját tartalmazó Al^{3+} ionok és hozzájuk tartozó csoportok, (E) és (F) Na^+ és Mg^{2+} ellenionok az Al^{3+} és Si^{4+} ionok helyén.

4.2. A Si-méhsejt molekuláris klaszter modelljének kifejlesztése új megközelítésben

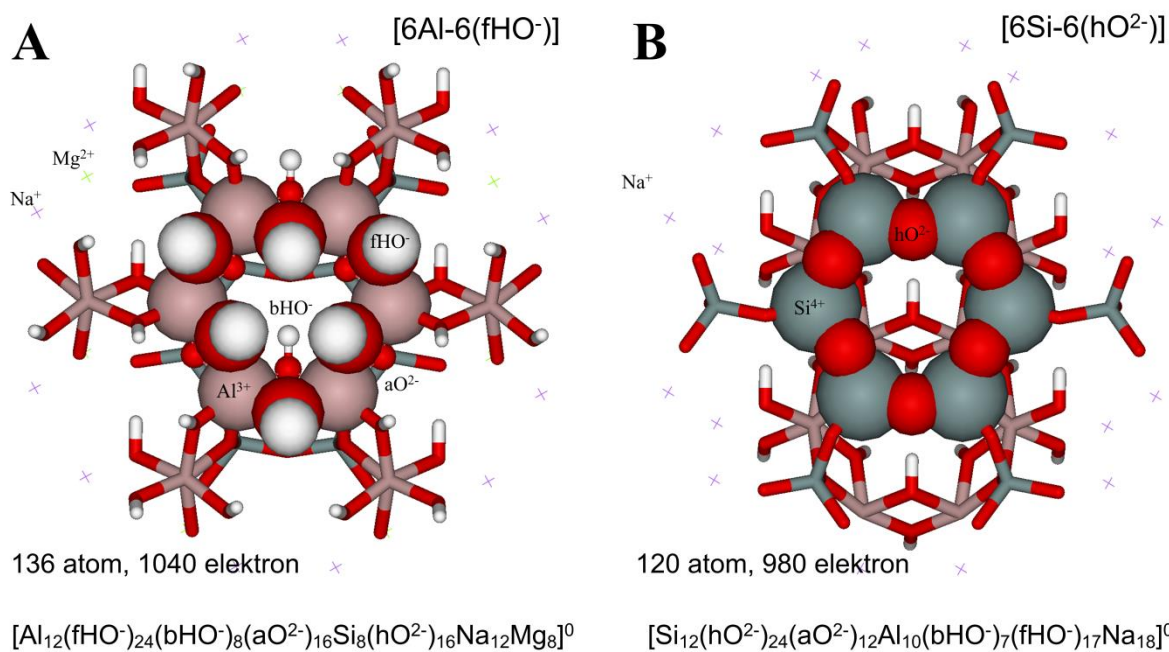
Ahogy az Al-méhsejt klaszter modell esetében a Si-méhsejt esetében is a központi koordinációs kémiai egységnek a T-lap aktív helyét a $(\text{Si}^{4+}\dots\text{hO}^{2-})_6$ méhsejtet (17A. ábra) választottam. A Si^{4+} ionok környezetét kiegészítettem két oxid csoporttal (egy hO^{2-} és egy aO^{2-}) (17B. ábra). Ez a modell rész szintén megfelel a 3. fejezetben használt T-lap adszorpciós modelljének (9B. ábra), mely ugyancsak egy gyakran használt modell az irodalomban. Ugyanakkor ezt a modell részt is ki kell egészíteni, ezért a szomszédos O-lap Al^{3+} ionjait és hozzájuk tartozó hidroxid csoportokat (fHO- és bHO-) hozzáadtam a modellhez (17C. ábra). A külső szféra pedig hat $[\text{Si}^{4+}(\text{bO}^{2-})_2]$ egységet kapott (17D. ábra). A szélek lezárását szintén ellenionokkal oldottam meg (17E. és 17F. ábra), de ez esetben 18 Na^+ iont és 2 Mg^{2+} iont alkalmaztam a szerkezet semleges töltésének elérése céljából. Ez a modell összesen 120 atomot és szinten 20 elleniont tartalmazott, illetve összesen 960 elektront (18B. ábra).



17. ábra: Az Si-méhsejt molekuláris klaszter modell megalkotásának lépései: (A) Si-méhsejt, (B) a modell belső koordinációs szférája, (C) Si-méhsejt kémiai környezetének leírásához szükséges Al-méhsejt, (D) a modell külső koordinációs szféráját tartalmazó Si^{4+} ionok és hozzájuk tartozó csoportok, (E) és (F) Na^+ és Mg^{2+} ellenionok az Al^{3+} és Si^{4+} ionok helyén.

4.2. Következtetések

Az újfajta molekuláris klaszter modellek megalkotása során több helyen is eltértem az irodalomban alkalmazott modellalkotásoktól. Először is modell méretét nem a számítási idő határozta meg, hanem, hogy a vizsgált rész (Al- és Si-méhsejt) kémiai környezetét megfelelően leírjam. A kémiai környezet leírásához a koordinációs kémia szabályait (központi kationt ligandumok veszik körül) alkalmaztam. Továbbá a széleket nem protonokkal zártam le, hanem az Al^{3+} és Si^{4+} ionokat helyettesítettem ellenionokkal. A következő lépésben (5. fejezet) részletesen megvizsgáltam a reaktivitás szempontjából fontos csoportokat (bHO^- , fHO^- , hO^{2-}) a megalkotott modellel. Továbbá a molekuláris klaszter modellel kapott eredményeket összehasonlítottam hasonló nagyságú periodikus modellel, melyeket a kísérleti eredményekkel már leellenőriztem. Emellett elvégeztem az elméleti módszerek és báziskészletek szisztematikus tesztelését a legmegfelelőbb módszer megtalálása érdekében.



18. ábra: Az Al-méhsejtre (A) és Si-méhsejtre (B) kidolgozott molekuláris klaszter modellek

5. Az Al- és Si-méhsejtre megalkotott molekuláris klaszter modellek alkalmazása

A 4. fejezetben továbbfejlesztett molekuláris klaszter modellekkel (**18. ábra**) a reaktivitás szempontjából a kaolinit legfontosabb csoportjait (bHO^- , fHO^- , hO^{2-}) vizsgáltam. A csoportokon keresztül összehasonlítottam a kristályos és nano-kaolinit közötti szerkezeti különbségeket. Emellett az elméleti módszerek és báziskészletek szisztematikus tesztelését is elvégeztem, a legalkalmasabb módszer megtalálása céljából. Továbbá a molekuláris klaszter modelleket két periodikus modellel (1x1x1 tömbmodell és 2x2 rétegmodell) is validáltam, mivel a nano-kaolinit szerkezetre kísérleti eredmények nem állnak rendelkezésre. A molekuláris klaszter modellek esetében csak részleges optimalizációt végeztem el, azaz mindig csak a központi Al- és Si-méhsejtben lévő vizsgált csoportok (bHO^- , fHO^- , hO^{2-}) mozoghattak a szomszédos kationokkal (Al^{3+} , Si^{4+}) együtt. Megvizsgáltam az ellenionok hatását az Al-méhsejt esetében, hogy a választott Na^+ és Mg^{2+} ionok megfelelnek-e az Al^{3+} és Si^{4+} ionok helyettesítésére. A felületi-hidroxidok orientációjának vizsgálatakor (explicit víz jelenlétében és anélkül) egy szisztematikus rácsszerű elemzést végeztem, ezzel megállapítottam az összes lehetséges szerkezetet és a hozzájuk tartozó energiát (E^{SCF}). Az explicit víz adszorpciós vizsgálata során a lehetséges szerkezetek száma miatt (64 szerkezet összesen) a fél-empirikus (PM7/COSMO) módszer használhatóságát is megvizsgáltam. Az irodalomban gyakran elhanyagolt hidrállású-oxidok pozícióját is megvizsgáltam szintén explicit víz jelenlétében, illetve anélkül is.

5.1. A belső-hidroxid csoport vizsgálata

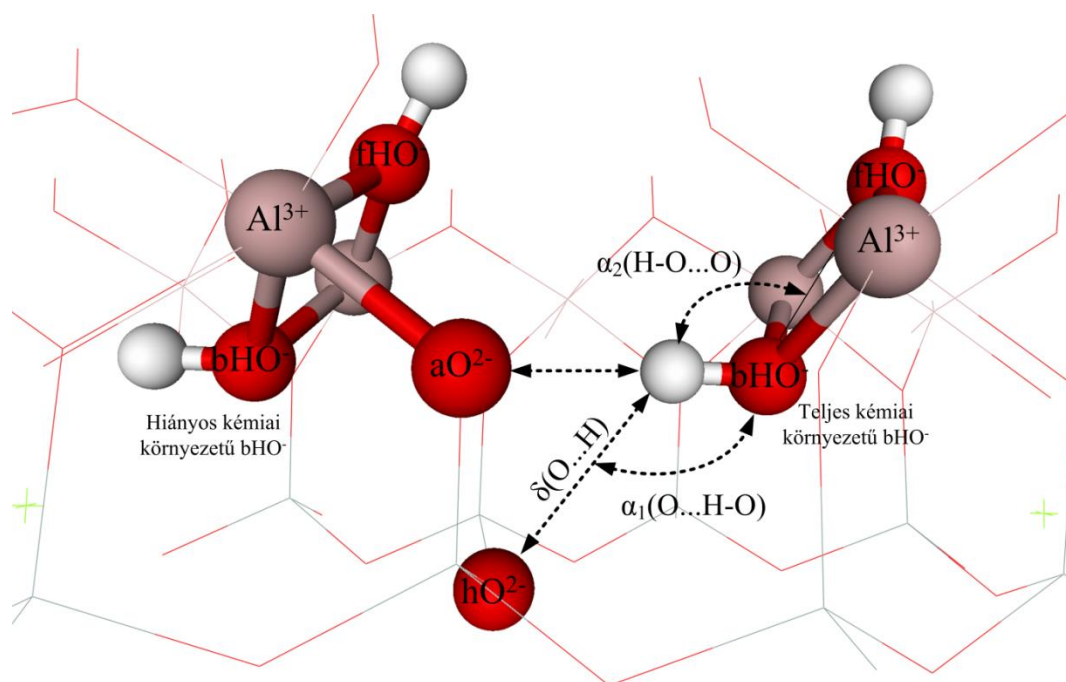
A kristályszerkezetben a bHO^- pozíciója 4 nem-ideális hidrogénkötéssel jellemezhető (vékony szaggatott vonal **19. ábra**), mely közül kettő 2,63 Å és kettő 2,83 Å távolságok, illetve 80° és 140° szögek. Egy másik fontos szerkezeti jellemzője a bHO^- csoportnak a H-O kötés majdnem párhuzamos orientációja az Al^{3+} ionokkal vagy a kaolinit kristályrács (001) síkjával. Ez a $[\text{2Al}^{3+} \dots \text{bHO}^-/\text{fHO}^-]$ rombuszal jellemezhető, ahol az $\text{O}(\text{fHO}^-) \dots \text{O}-\text{H}(\text{bHO}^-)$ szög (α_2) 120° a kaolinit kristályszerkezet esetében.

1. Abban az esetben, ha Lanl2DZ és D95 báziskészlettel optimalizáltam a szerkezetet a bHO^- csoport orientációjának változása nagy eltérést mutatott a kristályszerkezetihez képest, attól függetlenül milyen elméleti módszert alkalmaztam. Ezt a változást nagyon jól szemlélteti az $\text{O}(\text{fHO}^-) \dots \text{O}-\text{H}(\text{bHO}^-)$ szög (α_2) 120°-ról 158°-ra történő változása. Ha jobban megfigyeljük ezt a jelenséget és vele együtt az ion/dipólus és

hidrogénkötés kölcsönhatás hálózatot, akkor látható, hogy a fő mozgatóereje ennek a torzulásnak egy nem ideális hidrogénkötés kölcsönhatás (α_1 szög változása). Ez a drasztikus szerkezet változás az nano-kaolinit esetében a kristályszerkezethez képest a molekuláris klaszter modell korlátaiból származhat,

2. a hidrogénkötések hiánya a TO rétegek között,
3. az Al-O kötések jellegének nem megfelelő leírása, mivel a Lan12DZ és D95 báziskészletek kicsik és nem tartalmaznak d pálya függvényeket, melyek megfelelően leírnák a hatos koordinációjú Al^{3+} iont.

Ezen fejezet további részében részletesen beszámolok arról, hogy ezek a torzulások forrásai miként játszanak szerepet a megfigyelt változásokban.

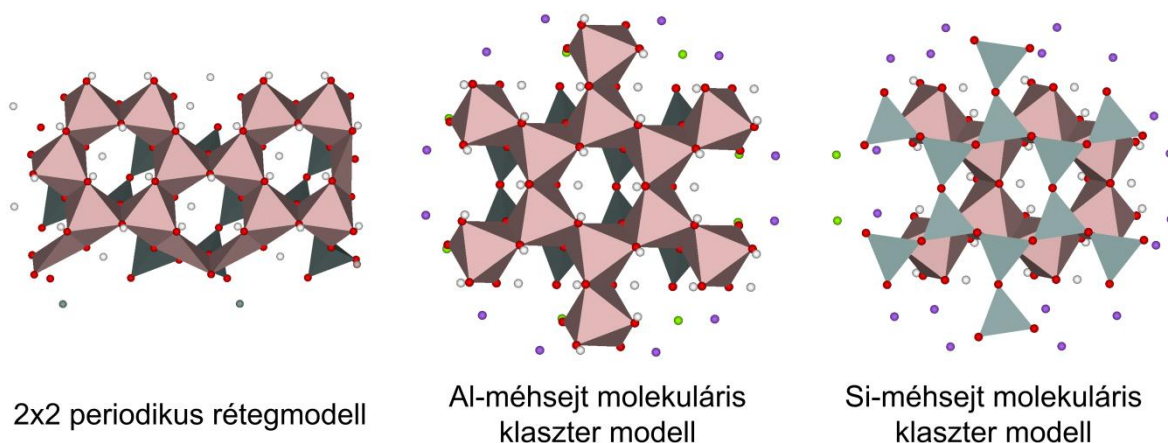


19. ábra: A különböző belső koordináták a belső-hidroxid környezetében: δ távolság ($\text{hO}^{2-} \dots \text{H-O}(\text{bHO}^-)$) α_1 szög ($\text{H-O}(\text{bHO}^-) \dots \text{hO}^{2-}$) α_2 szög ($\text{O}(\text{fHO}^-) \dots \text{O-H}(\text{bOH}^-)$) az Al-méhejt modell esetében.

5.1.1. A molekuláris klaszter és a periodikus modellekkel kapott eredmények összehasonlítása a belső-hidroxid esetében

A periodikus modellek esetében olyan számításokat is elvégeztem, ahol háromdimenziós 1x1x1 tömbmodellt és kétdimenziós 2x2 rétegmodellt használtam, illetve az összes atomi pozíciót és cella paramétert az úgynevezett periodikus peremfeltétel (periodic boundary condition – PBC [89]) közelítéssel vizsgáltam. A 2x2 rétegmodell atomjainak és

elektronjainak száma (136 atom, 1040 elektron) alapján összehasonlítható a koordinációs kémián alapuló molekuláris klaszter modellel (Al – méhsejt modell 136 atom és 1040 elektron, Si-méhsejt modell 120 atom és 980 elektron) (**20. ábra**).



20. ábra: Az nano-kaolinitre készített periodikus 2x2 rétegmodell és molekuláris klaszter modellek

A kísérleti elem cella értékek a következők, $a = 5,15 \text{ \AA}$, $b = 8,94 \text{ \AA}$, $c = 7,40 \text{ \AA}$, $\alpha = 92^\circ$, $\beta = 105^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, melyek közül a PW91/D95 módszer csak a c , illetve α és β elemi cella értékeket reprodukálja ($a = 5,43 \text{ \AA}$, $b = 9,05 \text{ \AA}$, $c = 7,39 \text{ \AA}$, $\alpha = 92^\circ$, $\beta = 97^\circ$, $\gamma = 93^\circ$). Ez a bHO^- csoport belső koordinátáinak (δ , α_1 , α_2) változásaiban is megnyilvánul. Polarizációs függvény (6-31G(d)) hozzáadásával az eredmények már jobbák a δ távolság és α_2 szög esetében. Azonban ez úgy érthető el, hogy közben α_1 értéke romlik a kísérletihez képest.

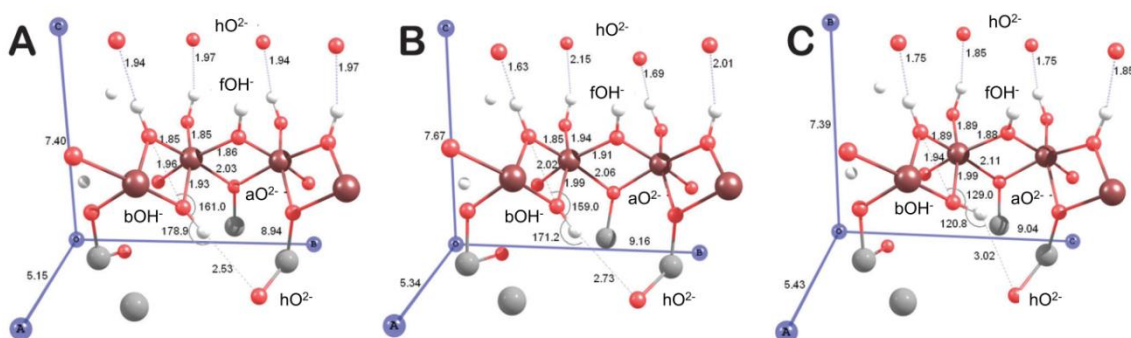
Az eltérések a számolt és a kísérleti értékek között (**2. táblázat**) még nagyobbak a 2x2 rétegmodellnél a kísérleti értékekhez képest, ahol a rétegek közötti hidrogénkötések már nincsenek jelen. Ezt jól mutatja, hogy igen jelentős szerkezeti változásokat várhatunk el az exfoliáció lejátszódása során, a c irányú kristályosság megszűnésével. Ugyanakkor az értékek nagyon hasonlítanak a vákuumban számolt külső környezettől mentes klaszter modelljéhez.

Alaposabban megvizsgálva az 1x1x1 kristályszerkezet tömbmodell geometriai optimalizációjának lépéseit látható, hogy a bHO^- csoport képes egy ideális hidrogénkötést kialakítani a hO^{2-} csoporttal (minimális δ távolság és maximális α szög), ami egy lokális minimum a potenciális energiefelületen. Ez a bHO^- orientáció megfelel az nano-kaolinitnél látottaknak. Ez a lokális minimum a kristályszerkezetnél is lehetséges, ha a rétegek közötti kötések nem megfelelően írjuk le (**21. ábra**). Ha összehasonlítjuk a hidrogénkötések távolságát a **21B.** és **21C. ábra** között, akkor nagy eltérés figyelhető meg. A szerkezeti

változások mind a periodikus mind a klaszter modell esetében egyértelműen bizonyítják a nem megfelelő modellkészítésből és a külső kémiai környezet nem megfelelő leírásából származó hiba lehetőségeket. Ez természetesen közvetlenül befolyásolja a TO-rétegek belső kémiai környezetét is.

2. táblázat: 19. ábrán látható belső koordináták értékeinek összefoglalása különböző elméleti szinteken és külső kémiai környezet esetében.

Elméleti szint	Külső kémiai környezet	δ (Å)	α_1 (°)	α_2 (°)
Kísérleti	kristályszerkezet	2,83	127	120
<i>Periodikus modellek</i>				
PW91/D95		2,75	160	138
BP86/6-31G(d)	1x1x1 periodikus tömbmodell	2,91	125	117
PW91/6-31G(d)		2,91	126	118
PW91/D95	2x2 periodikus rétegmodell	2,46	174	160
BP86/D95		2,48	174	160
<i>Al-méhsejt molekuláris klaszter modell</i>				
HF/Lanl2DZ		2,60	172	165
HF/D95	gázfázis	2,61	171	165
		2,56	179	158
	PCM (víz)	2,69	140	131
B3LYP/Lanl2DZ	H ₂ O rögzítve hO ²⁻ csoportnál	2,56	175	156
	Mg ²⁺ rögzítve hO ²⁻ csoportnál	2,78	129	125
	optimalizált Mg ²⁺	2,83	105	103
B3LYP/D95		2,56	178	158
B3LYP/D95(d)		2,77	131	125
B3LYP/6-31G(d)		2,77	132	125
HF/def2TZVP	gázfázis	2,74	144	134
PW91/def2TZVP		2,73	138	130
BLYP/def2TZVP		2,70	140	130
B3LYP/def2TZVP		2,72	141	132



21. ábra: Az 1x1x1 periodikus tömbmodell esetében a bHO⁻ különböző orientációja: (A) manuálisan beállított kiindulási szerkezet a nanoszerkezet bHO⁻ orientációra (B) lokális minimum, ha nem megfelelően írjuk le a hidrogénkötés kölcsönhatást (C) globális minimum

5.1.2. A külső kémiai környezet hatásának vizsgálata

Szisztematikusan módosítottam a bHO^- környezetét a $[\text{Si}^{4+} \dots \text{hO}^{2-}]_6$ méhsejten keresztül, hogy megállapítsam a külső kémiai környezet hatását a bHO^- orientációjára. Amint látható a **19. ábra** bal oldalán, a hiányos kémiai környezetű bHO^- csoport esetében a $\text{hO}^{2-} \dots \text{O-H}(\text{bHO}^-)$ közötti kölcsönhatás nem létezik, mivel a hO^{2-} csoport a második külső szférában már nincsen jelen ebben az Al-méhsejt modellben. Ennek eredményeként a bHO^- kevésbé mozdul ki a pozíciójából (az α_2 szöghöz képest 10° -kal kisebb az eltérés), mint a központi bHO^- , melynek kémiai környezete teljes. Abban az esetben, ha a két Mg^{2+} elleniont visszaalakítok Al^{3+} ionokká, továbbá elhelyezem a hiányzó hO^{2-} csoportot, akkor hasonló változások figyelhetők meg a szélén lévő bHO^- csoporttal, mint a központi bHO^- esetében. Ezzel ellentétes tendencia figyelhető meg, ha a Mg^{2+} ionokat Na^+ ionokkal, még a hO^{2-} csoportot Mg^{2+} ionnal helyettesítem (a semleges töltés megtartása mellett). Az elektrosztatikus taszítás következtében, mely a kationok és a bHO^- közötti pozitív töltés miatt alakul ki az α_2 szög 3° -kal csökken a 120° kristályszerkezet értékéhez képest.

Egy kísérleti körülmények között is megfigyelhető szerkezeti változás, amikor a hO^{2-} csoport körül változtatom a külső kémiai környezetet (**19. ábra**) és annak kölcsönhatását követem a szomszédos bHO^- csoporttal. A kristályszerkezetben a TO-rétegeket erős 1,9-2,0 Å nagyságú $\text{O}(\text{fHO}^-) \dots \text{hO}^{2-}$ hidrogénkötések tartják össze. Ezek csökkentik a hO^{2-} csoportok nukleofilítást, melynek következtében az aO^{2-} csoportok ion/dipólus kölcsönhatásba kerülnek a bHO^- csoporttal. A négy aO^{2-} csoport (**19. ábra**) jelenlétének eredménye, hogy a bHO^- csoport H-O kötése párhuzamos helyzetbe kerül a TO-réteg síkjával. Ha a modellt beágyazom egy vizes közeget leíró polarizálható kontinuum modellbe, akkor a hO^{2-} csoportokat egy elektrosztatikus burokmódelbe helyezem, aminek következtében a bHO^- csoport mozgása a felére csökken a vákuumfázisú modellhez képest. Ha viszont explicit víz molekulát helyezek el 2 Å távolságra a hO^{2-} csoporttól és a pozícióját rögzítem, akkor hasonló eredményeket kapok, mint a vákuum modell esetében. Azaz az α_2 szög 155° -ra kinyílik, miközben a hO^{2-} és bHO^- között egy ideális hidrogénkötés alakul ki ($\alpha_1=175^\circ$). Annak érdekében, hogy egy erős elektrosztatikus kölcsönhatás vizsgálatát is elvégezzem, mely például felléphet az acetát sóval történő komplex képződése során, egy Mg^{2+} kationt adtam a rendszerhez a hO^{2-} csoport szomszédságába. Ha a kation pozícióját 2 Å távolságon tartottam a hO^{2-} csoporttól, a bHO^- kimozdulása az ab síkból gyakorlatilag megszűnik. A rétegek közötti hidrogénkötés hálózat kollektív kovalens és ionos hatásai egyenértékűek a 2 Å távolságra található kation ionos hatásával. Ha megszüntetem a $\text{Mg}^{2+} \dots \text{hO}^{2-}$ közötti kötöttséget, a Mg^{2+} ion a Si-méhsejt közepébe vándorol és belép a T-lapba, ahol magához húzza a bHO^- oxidját

2,28 Å távolságra. Ez ellentétes hatást eredményez, mint amit az előzőekben megfigyeltem, mivel az α_2 szög 18° csökkenést mutat a kristályszerkezethez képest és a bHO^- csoport az O-lap felé fordul ilyenkor. Ezek a változások valószínűleg túlzottak, köszönhetően a Lan12DZ báziskészletnek. Ettől függetlenül az ilyen szerkezeti változások támogatják azon hipotézist, hogy a külső felületen vagy a rétegek közti térben lévő kölcsönhatások befolyásolhatják a rétegben lévő bHO^- kémiai környezetét és ezáltal az orientációját. Továbbá a kation spontán migrációja a TO-réteg belsejébe egy kísérletileg is megfigyelt jelenség karboxilát sóinak interkalációja során [90].

5.1.3. A belső-hidroxid pozíciójának elméleti módszer és báziskészlet függősége

Báziskészlet

A Lan12DZ, D95 és 6-31G báziskészleteknél a hiányzó d-pályák miatt az ionos töltés-töltés, töltés-dipól, dipól-dipól és hidrogénkötés kölcsönhatások fontosabbak, mint a kovalens jellegű Al-O kötések. Ugyanakkor ezek nem elhanyagolhatóak a hatoskoordinációjú Al^{3+} és oxid anionok jelenlétében. Az előbb említett elhanyagolást például polarizációs függvény használatával lehet orvosolni, mellyel d pályákat adunk az O, Al és Si atomokhoz. Ahogy az várható volt, a báziskészlet kiegészítésével a szerkezeti változások már nem olyan jelentősek a kristályszerkezet és nanoszerkezet között. A nanoszerkezet esetében a TO-réteg koordinátái a kristályszerkezethez képest $0,06 \text{ \AA}$ és 5° eltérést mutat. Amikor a H atomokra polarizációs és diffúziós függvényt is alkalmaztam, nem tapasztaltam jelentős változást a bHO^- pozíciójára vonatkozóan a kiegészítő függvények nélküli eredményekhez képest. Figyelemre méltó az, hogy az optimalizált értékek (**2. táblázat**) a távolság (δ) és szögek (α_1 , α_2) esetében a fent említett kétfajta báziskészlettel számolt értékek közé estek. Ez azt jelenti, hogy sem a Lan2DZ/D95/6-31G sem a D95(d)/6-31G(d) báziskészletek nem tekinthetők „telítettnek” a bHO^- csoportok, illetve a velük szomszédos Al^{3+} ionok pozíciója szempontjából. B3LYP/def2TZVP módszert alkalmazva, a δ távolság 0.1 \AA rövidebb, még a α_1 és α_2 szögek $12-14^\circ$ nagyobbak a kristályszerkezetéhez képest. Ezen eredmények tükrében legalább tripla- ζ báziskészlet használata szükséges az agyagásvány típusú klaszter modellek szerkezetének leírásához.

Sűrűségfacionál módszer

Szem előtt tartva a kaolinit kémiai kötéseinek ionos és kovalens jellegét, összehasonlítást végeztem a szerkezet és a használt sűrűségfacionálok között. A 2.3.1. fejezetben bemutatott DFT módszer ismertetés alapján referencia szintnek a kötés szempontjából ionos jellegű HF

hullámfüggvény módszert vettem alapul. Ezt azután kiterjesztettem egy kötés szempontjából kovalensebb B3LYP hibrid funkcionállal, majd a leginkább kovalens módszerekkel (PW91, BLYP) is végeztem számításokat. A **2. táblázatban** megfigyelhető, hogyan változik a bHO^- pozíciója 0,04 és 0,06 Å között funkcionáltól függetlenül. A kötés szempontjából leginkább ionos HF számítással a leghosszabb δ távolságot és a legnagyobb α_1 és α_2 szöget kaptam. Ahogy a kicserélődési tag sűrűségfükcionál komponensét növeltem a HF kicserélődési taggal szemben (hibrid funkcionál) a bHO^- csoport egy kissé a hO^{2-} csoport felé mozgott. Ez a hatás azzal magyarázható, hogy növeltem a kovalens kölcsönhatás jelentőségét, mellyel maximalizáltam a pályaátfedést ezáltal csökkentve az atomok közötti távolságot. Ezt a folyamatot nem lehet teljesen maximalizálni, hiszen az $\text{Al}^{3+}\text{-O}(\text{bHO}^-)$ kovalens kölcsönhatások mérséklék a szögek változását, és a HF módszertől a BLYP módszer felé haladva az α szögek csökkenése figyelhető meg. Emellett elhanyagolható az egyes GGA funkcionálok esetében (PW91 és BLYP) mérhető δ távolság (0,02 Å) és α szögek (2°) közti különbségek.

5.1.4. Az ellenionok hatása

A kovalens és ionos kölcsönhatások egyensúlyának fontossága a modell periferiáján lévő semlegesítő kationok esetében is megjelenik. A **2. táblázatban** bemutatott számításokat az előzőekben már bemutatott molekuláris klaszter modellen (**20. ábra**) végeztem, ahol a harmadik koordinációs szférán lévő Al^{3+} és Si^{4+} ionokat Na^+ és Mg^{2+} ionokkal helyettesítettem. Ezek az ellenionok egyfajta kompromisszum az ion mérete és a pálya radiális hullámfüggvénye szempontjából az alap (Al^{3+} , Si^{4+}) kationokhoz képest. A kisebb ($\text{Li}^+/\text{Be}^{2+}$), illetve fokozatosan nagyobb ionok ($\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$ és $\text{Cs}^+/\text{Ba}^{2+}$) használata nem volna megfelelő párosítás, figyelembe véve az $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ pár fő kvantumszámát és a vegyérték pályáját.

A **3. táblázatban** jól megfigyelhető a nem-lineáris trend, mivel mind a kisebb és nagyobb ionok hosszabb δ távolságot és nagyobb α szög értéket adnak. Figyelembe véve a teljes explicit ellenion hatást a $\Delta\delta$ értéke 0,05 Å, még a $\Delta\alpha$ értéke 8° . Ellenionok használata nélkül a számítási modell töltése -28, amely csökkenti a H-O kötés polaritását és annak affinitását, hogy hidrogénkötés kölcsönhatásban vegyen részt. Ezért csak mérséklet torzulás ($\Delta\delta \approx 0.1$ Å, $\Delta\alpha \approx 10^\circ$) figyelhető meg a $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ ionos modellhez képest. Polarizálható kontinuum modell használatával az erősen anionos modell esetében, a δ távolság 0,03 Å és α_1 szög még 4° változik. Figyelemre méltó, hogy a modell periferiáján lévő $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ ellenionok használata szignifikánsan nem befolyásolja a bHO^- csoport pozícióját. Ez azzal magyarázható,

hogy a polarizálható kontinuum modell elektrosztatikus kölcsönhatása jelentősebb a TO-réteg felett és alatt, mint a $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ ellenionok polarizáló hatása a belső és külső koordinációs szférára. Annak érdekében, hogy a semlegesítő környezet, mint egy „Faraday-ketrec” hatását a bHO^- csoportra kiértékelhessem, további szerkezeti optimalizációt végeztem el egy jelentős méretű ponttöltésű térrel, melynél különböző töltéseloszlást alkalmaztam a **4. táblázat** alapján.

3. táblázat: A bHO^- kémiai környezetére vonatkozó belső koordináták változása a különböző semlegesítő ellenionok és ponttöltések függvényében HF/Lanl2DZ szinten (UFF QEq: Universal Force Field erőtér töltés egyensúly módszerrel [91,92], PM6: fél-empirikus molekulapálya elmélet módszer, MPA: Mulliken-féle populáció analízis, NPA: természetes populáció analízis [93]).

Semlegesítő ellenionok	δ (Å)	α_1 (°)	α_2 (°)
$\text{Li}^+/\text{Be}^{2+}$ ellenionok	2,60	172	165
$\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ ellenionok	2,60	175	162
$\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$ ellenionok	2,62	164	170
$\text{Cs}^+/\text{Ba}^{2+}$ ellenionok	2,65	159	173
Nincsenek ellenionok	2,74	137	132
PCM ellenionok nélkül	2,71	141	131
PCM $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ ellenionok	2,70	143	133
Ponttöltések	δ (Å)	α_1 (°)	α_2 (°)
+1 és +2 ponttöltések	2,60	175	162
ponttöltések ionos érték alapján	2,72	174	143
QEq ponttöltések	2,58	178	160
PM6 ponttöltések	2,59	165	171
PW91/MPA ponttöltések	2,58	173	156
PW91/NPA ponttöltések	2,66	152	179

4. táblázat: A figyelembe vett ponttöltések 25×25 Å ponttöltésű terület esetében, mely a nano-kaolinit molekuláris klaszter modellje körül található.

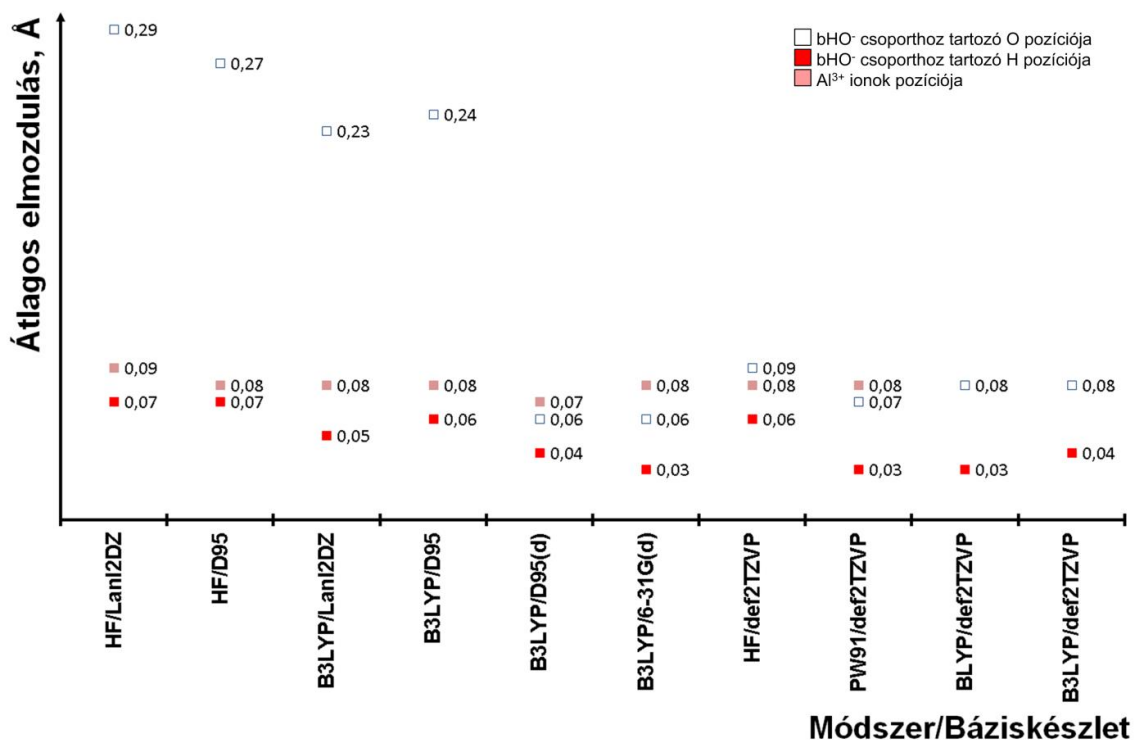
Ionok	UFF	PM6	HF/def2TZVP		PW91/def2TZVP	
	QEq	MPA	MPA	NPA	MPA	NPA
Al^{3+}	1,11	1,37	1,10	2,18	0,58	2,06
Si^{4+}	1,31	0,56	1,05	2,63	0,52	2,43
O^{2-} (felületi)	-0,71	-0,74	-0,66	-1,21	-0,46	-1,19
H^+ (felületi)	0,21	0,29	0,31	0,48	0,28	0,49
O^{2-} (belső)	-0,73	-0,64	-0,68	-1,22	-0,48	-1,18
H^+ (belső)	0,25	0,33	0,34	0,50	0,28	0,51
O^{2-} (apikális)	-0,55	-0,63	-0,62	-1,42	-0,27	-1,35
O^{2-} (hidállású)	-0,60	-0,35	-0,46	-1,32	-0,29	-1,22

Általánosan elmondható, hogy a leginkább polarizált töltéseloszlás okozza a legnagyobb változásokat, még a kevésbé polarizált esetben hasonló eredményeket kapok mikor nincsenek

ellenionok. Összességében, minden töltéseloszlás számításnál megfigyeltem a bHO^- pozíciójának változását a kristályszerkezethez képest. Így az adott szisztematikus tesztelés az ellenionok hatásával kapcsolatban igazolja a kémiai „értelmes” $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ ellenionos „semlegesítő környezet” használatát.

5.1.5. Az Al-O távolságok változása

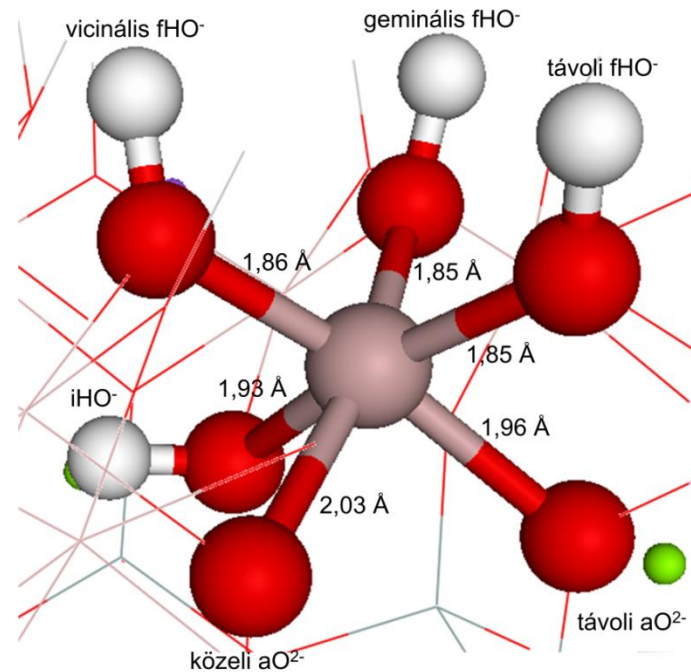
A 22. ábra összefoglalja az atomok átlagos elmozdulását az optimalizált klaszter modelleknél a kísérletileg megállapított kristályszerkezethez képest. Az Al^{3+} ionok, O és H atomok elmozdulása megfelel a δ távolság 0,27 Å elmozdulásnak és az α_1 és α_2 40° és 48° történő kinyílásának.



22. ábra: A belső-hidroxid csoport és a szomszédos Al^{3+} ionok átlagos elmozdulása a különböző elméleti módszerek függvényében

Míg a H és O atomok pozíciója jelentősen változik az alkalmazott módszer és a külső kémiai környezet függvényében, addig az Al^{3+} ionok elmozdulása gyakorlatilag független az előbb említettektől. Az abszolút elmozdulás igen jelentős, mintegy 0,1 Å. Ez megfelel az Al^{3+} ionok „süllyedésének” a kristálytani c tengely mentén, mely megfelel a (001) síknak a kaolinit esetében, függetlenül a bHO^- csoport átrendeződésének mértékétől.

Ha közelebbről megfigyeljük az Al^{3+} belső koordinációs szférájához tartozó Al-O távolságokat (**23. ábra**) meglepő trendeket fedezhetünk fel. A fém/csoport töltéskülönbségekből adódóan az $\text{O}^{2-}\dots\text{Al}^{3+}$ kötés hosszabb, mint a $\text{HO}^-\dots\text{Al}^{3+}$ kötés, még akkor is, ha figyelembe vesszük a két csoport közötti különbséget. A hosszabb távolságokat a T-lap irányában találhatók, 1,93 Å távolsággal az $\text{Al}^{3+}\dots\text{O}(\text{bHO}^-)$ kötés, még 1,96-2,03 Å távolsággal az $\text{Al}^{3+}\dots\text{aO}^{2-}$ kötés.



23. ábra: Az Al^{3+} ion belső koordinációs kémiai környezete kristályszerkezetben [3]

Az **5. táblázat** összefoglalja az Al^{3+} ionok koordinációs környezetének numerikus változását a különböző elméleti módszerek függvényében. Jelentős különbség figyelhető meg a külső és belső Al-O távolságok esetében attól függően, hogy a kiindulási, részlegesen vagy teljesen optimalizált periodikus modellt vizsgáltam, illetve milyen módszert használtam a rétegek közötti hidrogénkötések modellezésére. A periodikus 2x2 rétegmodell hasonló mértékű csökkenést mutat az Al-O távolságok esetében, mint a klaszter modellnél elméleti módszertől függetlenül (**5. táblázat**). A klaszter modellnél az $\text{Al}^{3+}\dots\text{O}(\text{fHO}^-)$ távolságok körülbelül 0,03-0,07 Å növekedést mutatnak, még az $\text{Al}^{3+}\dots\text{aO}^{2-}$ távolságok esetében 0,05-0,08 Å rövidülés figyelhető meg függetlenül az alkalmazott módszertől. A kísérletileg megfigyelt átlagos távolság a felület és a belső Al-O távolságok között (0,12 Å, **5. táblázat**) megszűnik (kevesebb, mint 0,01 Å) az optimalizációt követően (**5. táblázat**/átlagos távolságok).

5. táblázat: A kísérleti és számolt Al-O (Å) távolságok a kristályszerkezetű és nano-kaolinit esetében

Elméleti módszer	O(fHO ⁻) (Å)				O(bHO ⁻) (Å)	aO ²⁻ (Å)		
	vicinális	geminális	távoli	átlag		közeli	távoli	átlag
Kísérleti	1,86	1,85	1,85	1,85	1,93	2,03	1,96	1,98
1x1x1 periodikus tömbmodell								
PW91/D95	1,89	1,88	1,89	1,89	1,99	2,11	1,95	2,03
BP86/6-31G(d)	1,88	1,88	1,90	1,89	1,97	2,08	1,94	2,01
PW91/6-31G(d)	1,88	1,86	1,90	1,89	1,97	2,07	1,94	2,01
2x2 periodikus rétegmodell								
PW91/D95	1,94	1,92	1,94	1,93	1,94	1,96	1,97	1,97
BP86/D95	1,90	1,94	1,93	1,92	1,91	1,96	1,94	1,95
Al-méhsejt molekuláris klaszter modell								
B3LYP/D95	1,93	1,92	1,89	1,91	1,89	1,97	1,89	1,92
B3LYP/6-31G(d)	1,93	1,92	1,89	1,91	1,89	1,97	1,88	1,91
HF/def2TZVP	1,94	1,92	1,88	1,91	1,87	1,97	1,88	1,91
PW91/def2TZVP	1,93	1,91	1,89	1,91	1,89	1,97	1,89	1,92
BLYP/def2TZVP	1,92	1,92	1,89	1,91	1,90	1,97	1,89	1,92
B3LYP/def2TZVP	1,93	1,91	1,89	1,91	1,88	1,97	1,88	1,91

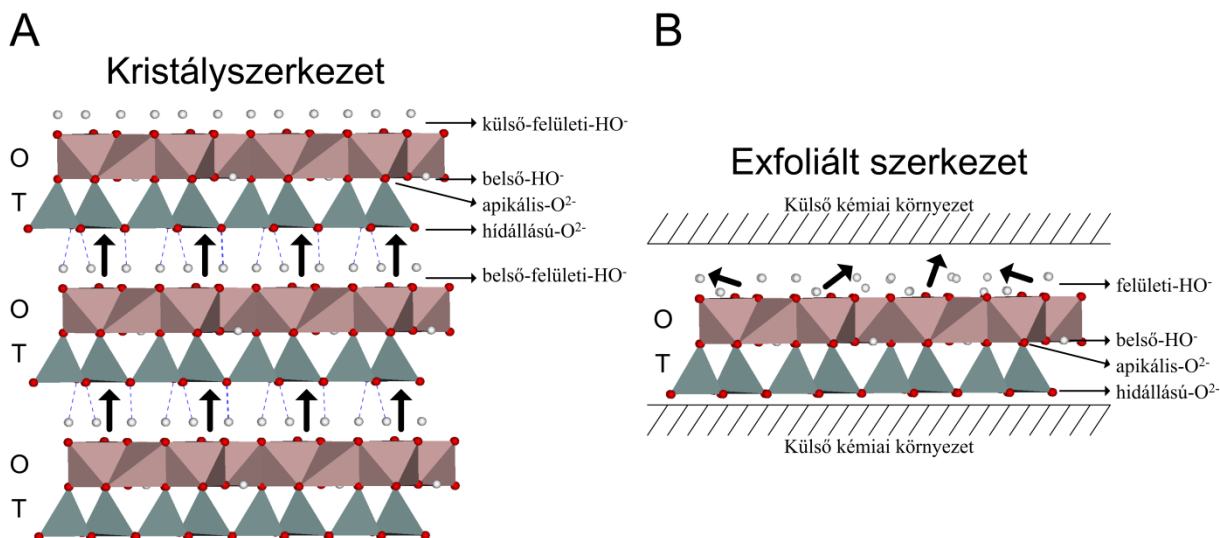
A kristályos kaolinitban az Al-O kötések aszimmetrikusak, melyek a TO-rétegek közötti erős kölcsönhatásoknak köszönhetők. A felületi Al-O távolságok lecsökkennek, a belső és apikális Al-O távolságok viszont megnőnek. A külső kémiai környezet és a TO-réteg közötti kapcsolat a következőképpen írható le.

1. a kristályszerkezetben a TO-rétegek között erős hidrogénkötés található, és a hO²⁻ csoport, mint hidrogénkötés akceptor megosztott elektronsűrűség jön létre a fHO⁻ csoport H atomjaival,
2. az Al-O(fHO⁻) távolságok rövidülnek az elektronban gazdag fHO⁻ csoportnak köszönhetően,
3. a szomszédos réteg Si⁴⁺ ionjai kompenzálják az elektronsűrűség veszteségét és fokozzák a kölcsönhatást az aO²⁻ csoporttal,
4. ezáltal gyengülnek az O²⁻ csoporttal kialakított Al-O kötések,
5. aminek következtében a belső Al³⁺...aO²⁻ távolságok hosszabbak lesznek, mint a külső Al³⁺...O(fHO⁻) távolságok.

5.2. A felületi-hidroxid csoport vizsgálata

A nano-kaoliniten a felületi-hidroxidok orientációja és pozíciója befolyásolja a felület sav/bázis tulajdonságát, illetve annak reaktivitását (**24. ábra**). Például az fHO⁻ csoportok elfordulása az Al...Al tengely mentén nukleofil centrumokat hoz létre a felületen, ami növeli a felület Lewis-bázikusságát. A kristályszerkezetben a fHO⁻ csoportok elektrofilek, amikor

azok merőlegesek az TO-réteg *ab* síkjára (24A. ábra). A párhuzamos és merőleges fHO⁻ csoportok egyidejű orientációja amfoter tulajdonságot eredményez az O-lapnak Lewis-sav/bázis szempontból. Többféle számításon kémiai vizsgálat kimutatta már a fHO⁻ csoportok reaktivitásának szerepét.

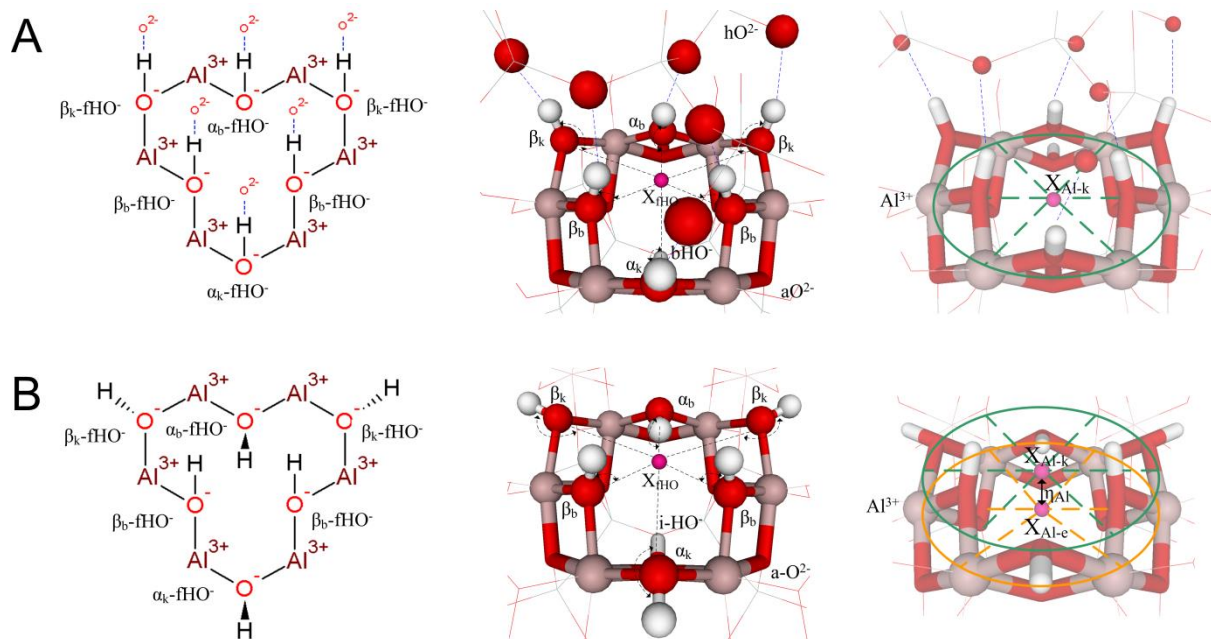


24. ábra: A kristályos (A) és nano (B) kaolinit főbb szerkezeti tulajdonságai felületi-hidroxidok és hídállású-oxidok szempontjából

Munkám fő erőssége a korábbi munkákhoz képest, hogy szisztematikus megvizsgáltam a felületi-HO⁻ összes lehetséges orientációját. Ezért a teljes potenciális felületet leírtam, mind a lokális és globális minimumokkal együtt ellentétben a molekula dinamika (MD) és Monte Carlo (MC) módszerekkel, melyek a szimuláció futtatásának hosszától függően és a kiindulási szerkezetek függvényében csak néhány alacsonyabb energiájú szerkezetet lokalizáltak. A fHO⁻ és hO²⁻ csoportok esetében, ahogy a bHO⁻ csoportnál is, elvégeztem a szisztematikus elméleti módszer és báziskészlet tesztelést. Az irodalomban található munkák alapján [84,94] a túlságosan csonkolt modell esetében számos mesterséges kölcsönhatás jelenik meg a felületi modelleknél. Ezeket a különféle mesterséges kölcsönhatásokat szerkezeti megkötéssel esetenként el lehet kerülni, ahogy azt a 3. fejezetben már bemutattam, viszont így nem kaphatunk egy kémiailag is elfogadható képet a fHO⁻ csoportok orientációjáról. Tunega és munkatársainak [95] úttörő munkájában az egyedi réteget leíró (exfoliált) periodikus modellt használták LDA és GGA szintű elméleti módszerrel és síkhullám báziskészlettel. Ebben a munkában már jelezték a fHO⁻ csoportok rugalmasságát a kristályszerkezetben, illetve az TO-réteg közötti és a rétegek belsejében található hidrogénkötésekre vonatkozóan.

Számításaik alapján a periodikus kristályszerkezetben a párhuzamos és merőleges fHO^- csoport közötti energiakülönbség csak 14 kJ/mol. Ez összhangban van az 5.1. fejezet eredményével, mely szerint ha a felületi-hidroxid csoportok kimozdulnak a kristályszerkezeti pozíciójukból, akkor a belső-hidroxid csoportok, mint a TO-réteg legérzékenyebb csoportjai is velük együtt mozdulnak. A többi rétegtől izolált (exfoliált) kétdimenziós kaolinit és dickit modell MD szimulációi során kiderült [95], hogy szobahőmérsékleten és gázfázisban is végbe mehet a fHO^- csoportok orientációjának fluktuációja. A bHO^- felett lévő fHO^- csoport merőleges, illetve párhuzamos orientációt is felvehetnek, még a bHO^- mellett lévő változatlan marad a kristályszerkezethez viszonyítva. A fHO^- pozíciója mellett a kaolinit felületének nedvesedőképességét, a víz adszorpcióján keresztül is tanulmányozták már. Man Chao és Jian [96] vizsgálták a víz adszorpcióját és migrációját a kaolinit felületén LDA módszerrel és síkhullám báziskészlettel. A víz molekula három fHO^- csoporttal alakít ki hidrogénkötést körülbelül 100 kJ/mol kötési energiával. A kialakult három hidrogénkötésből a fHO^- csoport szempontjából kettő donor még egy akceptor orientációt vett fel. Amikor egy vízcsepp [70] (500-1000 molekula) viselkedését vizsgálták a kaolinit felületén molekulamechanikai erőterrel (CLAYFF [68]), azt találták, hogy a vízcsepp széteszlott az O-lap felületén. A T-lap esetében a vízcsepp azonban egyben maradt egyfajta torzult gömbként. Egy másik vizsgálat alátámasztotta a korábbi eredményeket [97], ahol GGA módszert és síkhullám báziskészletet használtak, hogy a víz molekula két donor hidrogénkötéssel, illetve egy akceptor hidrogénkötéssel adszorbeálódik az O-lapra.

Fontos megemlíteni, hogy ellentétben a belső-hidroxid csoporttól, a felületi-hidroxid és hídállású-oxid csoport koordinációs környezete nem teljes a kristályszerkezetihez képest (**24. ábra**). A TO-rétegen belül a belső-hidroxid közvetlen koordinációs környezet megmarad kristályszerkezetihez képest nanoszerkezet esetben. Azonban nanoszerkezet esetben, a felületi-hidroxid és hídállású-oxid tulajdonságait erősen befolyásolja a külső kémiai környezet. Ezért figyelembe vettem mind a gázfázist és vizes oldatfázis jelenlétét explicit és polarizálható kontinuum modellek alkalmazásával. Az előbbi modell, egy ideális hibahely mentes felületű dehidroxiláció előtti állapotnak felel meg (350°C) [17]. A víz fázisú modell esetében egy hat molekulájú explicit víz gyűrűt helyeztem el az O- és T-lap felületén.



25. ábra: A felületi-hidroxidok elnevezése a kristályos (A) és nano (B) kaolinit esetében

A kristályszerkezetű és nanoszerkezetű O-lap leírására használt jelöléseket a **25. ábra** mutatja be. A felületi-hidroxid csoportok vizsgálatához további szerkezeti jelöléseket vezettem be az 5.1. fejezethez képest. Az X_{fHO} jelölés képviseli a fHO⁻ csoport 6 oxigén atomjának középpontját, még az X_{Al} a 6 Al³⁺ ionok középpontját. A η_{Al} jelölés Å értékben az Al³⁺ síkjának elmozdulását mutatja a kristályszerkezetből a nanoszerkezetbe. Az Al-méhsejt egység méretét az átmérője segítségével számoltam ki (d_{Al} Å-ben), melyet a méhsejtek kerületéből származtattam. A fHO⁻ csoportokat megkülönböztettem úgy, hogy három-három befelé és kifelé mutató csoportot definiáltam, melyek a méhsejt központja (X_{fHO}) felé és a szomszédos méhsejt középpontjába mutatnak. Egy további megkülönböztetést is alkalmaztam attól függően, hogy milyen elhelyezkedésűek a belső-hidroxidhoz képest. Az α_b -fHO⁻ és α_k -fHO⁻ csoportok a befelé (b) és kifelé (k) mutató felületi-hidroxid csoportok, melyek a belső-hidroxid csoportok felett (α) helyezkednek el (**25. ábra**). A β_b -fHO⁻ és β_k -fHO⁻ csoportok pedig az apikális-oxid csoportok felett (β) találhatóak (**25. ábra**). A fHO⁻ csoportok orientációjának változását a $X_{fHO}\dots O-H(fHO^-)$ szöggel írom le. A kristályos kaolinit esetében ez az érték $90^\circ \pm 8^\circ$ és ilyenkor a fHO⁻ csoportok a szomszédos T-lap felé mutatnak. Csak részleges szerkezeti optimalizációt végeztem a belső koordinációs szféra atomjaira, ahol a fHO⁻ csoportok és a hozzájuk tartozó Al³⁺ mozoghattak.

Ebben a fejezetben is összehasonlítottam a molekuláris klaszter modellekkel (Al- és Si-méhsejt modell) és periodikus modellekkel (1x1x1 tömbmodell és 2x2 rétegmodell) kapott eredményeket.

5.2.1. A kísérleti szerkezet és periodikus 1x1x1 tömbmodell összehasonlítása a felületi-hidroxid esetében

A számolt elemi cella paraméterek összehasonlítását a kísérleti értékekkel a **6. táblázatban** foglaltam össze. Ahogy az 5.1. fejezetben is már bemutattam a dupla- ζ (Lan2DZ, D95, 6-31G) minőségű báziskészlet polarizációs függvény használata nélkül nem ad elfogadható elemi cella paramétereket (eltérés a kísérleti értéktől: 0,2-0,3 Å). Polarizációs függvény használatával (D95(d), 6-31G(d)) nagyban javítható az elemi cella a és b egységei (eltérés a kísérleti értéktől: 0,1 Å). Viszont a számolt rétegeközi hidrogénkötések gyengének bizonyulnak a kísérletihez képest, ezért az elemi cella (001) irányban történő megnövekedése figyelhető meg (eltérés a kísérleti értéktől: 0,3 Å). Ha tripla- ζ (def2TZVP) báziskészletet használok, akkor némi javulás érhető el a TO-réteg dimenziói mentén, azonban a rétegeközi távolság romlik. Ez arra utal, hogy a GGA sűrűségfunkcionál módszerek nem képesek megfelelően leírni a hidrogénkötéseket. A szakirodalomból is ismert [98,99], hogy hibrid funkcionál és diszperziós korrekció javíthat a kísérleti és elméleti egyezésen.

6. táblázat: A különböző periodikus modellek és elméleti módszerekkel kapott relatív elemi cella paraméterek értékei a kísérletihez képest.

Elméleti módszer	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Kísérleti szerkezet	5,15	8,94	7,16	92	105	90
<i>1x1x1 periodikus tömbmodell</i>						
PW91/D95	0,18	0,34	0,22	-1	1	0
PW91/6-31G(d)	0,08	0,13	0,27	0	0	0
BP86/6-31G(d)	0,09	0,15	0,28	0	0	0
PW91/def2TZVP	0,06	0,11	0,34	0	0	0
BP86/def2TZVP	0,07	0,12	0,33	0	0	0
<i>2x2 periodikus rétegmodell</i>						
PW91/D95	0,19	0,38		-2		
PW91/def2TZVP	0,03	0,08		-2		
BP86/def2TZVP	0,03	0,10		-2		

A belső koordinátákat megvizsgálva további eltérések tapasztalhatók a kísérleti és a számított értékek között. A fHO⁻ csoportok orientációjának olyannak kell megmaradnia, hogy azok képesek legyenek a szomszédos TO-réteg hO²⁻ csoportjaival hidrogénkötést kialakítani. A **7. táblázatban** lévő adatok nagyon jól mutatják a kísérleti szerkezet fHO⁻ csoport

orientációit annak függvényében, hogy a méhsejt középpontjához képest befelé (67° és 73°) vagy kifelé (107° és 115°) mutatnak. Továbbá, hogy a $f\text{HO}^-$ csoport a $b\text{HO}^-$ csoport felett (α , 67° és 115°) vagy az $a\text{O}^{2-}$ csoportok között (β , 73° és 107°) található. Mindkettő GGA módszer (PW91, BP86) reprodukálja a kísérleti értékeket már dupla- ζ minőségű báziskészlettel is, de csak szigorúan a polarizációs függvény alkalmazása mellett. Ezzel szemben a $b\text{HO}^-$ csoport orientációjának kísérleti értéket (5.1. fejezet) csak tripla- ζ minőségű báziskészlettel tudtam visszaadni. Ezt azzal lehet indokolni, hogy a $f\text{HO}^-$ csoportok egy sokkal erősebb ion/dipólus kölcsönhatásban vesznek részt, mint a $b\text{HO}^-$ csoportok, melyet már dupla- ζ minőségű báziskészlet is le tud írni. Így egy kisebb báziskészlet is reprodukálni tudja a kísérleti értéket. Mindegyik periodikus modell esetében megfelelően nagy báziskészletet alkalmazva az eltérés $0,1 \text{ \AA}$ belül volt. Ha növeljük a báziskészlet méretét, illetve változtatjuk a funkcionál természetét az egyezés javul, de nem jelentősen.

5.2.2. A kristályos $1 \times 1 \times 1$ periodikus tömbmodell és az exfoliált 2×2 rétegmodell összehasonlítása a felületi-hidroxid esetében

A **6. táblázatban** látható 2D periodikus rétegmodell és 3D periodikus tömbmodell közötti megegyezés váratlan az elemi cella paraméterek esetében. A rétegmodell esetében a rétegek közötti kölcsönhatások már nincsenek jelen és bár összetételük azonos, de szerkezetileg eltérő a kémiai rendszerük. A rétegmodellen végzett számításokat egyfajta referenciaként használtam fel a molekuláris klaszter alapú számításokhoz, ahogy azt az 5.1. fejezetben is tettem.

A kristályszerkezetből kiinduló optimalizáció során, a periodikus 2×2 rétegmodell szisztematikus és eltérő mértékű változást mutat a $f\text{HO}^-$ csoport orientációjában (**7. táblázat**). Az exfoliált szerkezet esetében az α - $f\text{HO}^-$ csoport befordul és párhuzamos lesz a TO-réteg síkjával. A befelé mutató α - $f\text{HO}^-$ csoport a méhsejt középpontja ($X_{f\text{HO}}$) felé fordul ($\sim 0^\circ$), még a kifelé mutató a méhsejt középpontjától elfordul ($\sim 180^\circ$). A β - $f\text{HO}^-$ csoport hidrogénkötés donor pozíciójában maradnak, figyelembe véve a külső kémiai környezetet. A párhuzamos α - $f\text{HO}^-$ és merőleges β - $f\text{HO}^-$ csoport közötti kölcsönhatás egy nem ideális hidrogénkötéssel és egy erős ion/dipólus kölcsönhatással írható le. Érdekes azt is megjegyezni, hogy a periodikus rétegmodell esetében, főleg PW91/def2TZVP szinten, jobban megközelíti a kísérleti elemi cella paramétereket, mint a periodikus kristály modellek. Azonban minden a és b irányban történő javulás a két vektor közötti szög rovasára megy. Hasonlóképpen az ezzel a rétegmodellel számolt Al-méhsejt átmérője jobban megközelíti a kísérleti értéket ($0,03 \text{ \AA}$ belül), mint a számolt periodikus kristály tömbmodell.

7. táblázat: A felületi-hidroxid csoportok orientációja ($^{\circ}$) kristályos és nano-kaolinit esetében, periodikus és klaszter modell használatával különböző elméleti módszerek alkalmazása mellett.

Elméleti módszer	α_b -fHO $^{-}$ ($^{\circ}$)	β_b -fHO $^{-}$ ($^{\circ}$)	α_k -fHO $^{-}$ ($^{\circ}$)	β_k -fHO $^{-}$ ($^{\circ}$)	η_{Al} (\AA)	Δd_{Al} (\AA)		
Kísérleti	67	73	73	115	107	107	0,00	
1x1x1 periodikus tömbmodell								
PW91/D95	67	67	65	114	114	113	0,20	
PW91/6-31G(d)	66	73	72	116	107	106	0,08	
BP86/6-31G(d)	66	73	72	116	107	107	0,09	
PW91/def2TZVP	66	72	72	115	108	107	0,07	
BP86/def2TZVP	66	71	71	115	108	108	0,08	
2x2 periodikus rétegmodell								
PW91/D95	23	62	56	156	124	118	0,23	
PW91/def2TZVP	1	89	105	177	87	71	0,03	
BP86/def2TZVP	2	101	97	176	79	74	0,05	
Al-méhsejt molekuláris klaszter modell								
HF/Lan12DZ	33	62	63	172	152	151	-0,09	0,02
HF/D95	35	61	61	171	151	150	-0,09	0,02
HF/6-31G(d)	8	72	77	178	173	173	-0,09	0,01
HF/def2TZV	31	64	64	173	152	152	-0,09	0,02
HF/def2TZVP	14	72	74	178	168	167	-0,10	0,01
HFLYP/def2TZVP	2	68	70	177	166	166	-0,12	0,02
B3LYP/Lan12DZ	20	66	67	176	160	159	-0,07	0,01
B3LYP+D/Lan12DZ	12	66	67	177	164	163	-0,08	0,01
B3LYP/Lan12DZ/PCM	12	71	72	170	162	160	-0,05	0,04
B3LYP/D95	20	66	66	175	160	160	-0,08	0,01
B3LYP/6-31G(d)	5	75	81	176	177	175	-0,08	-0,01
B3LYP/def2TZV	16	70	71	177	162	162	-0,08	0,01
B3LYP/def2TZVP	10	75	78	180	171	171	-0,08	0,00
BLYP/def2TZVP	10	75	78	180	172	171	-0,07	-0,02
BP86/def2TZVP	6	76	80	178	175	175	-0,07	0,00
PW91/def2TZVP	7	77	80	178	174	174	-0,08	0,00

5.2.3. Az exfoliált 2x2 rétegmodell és molekuláris klaszter modell összehasonlítása a felületi-hidroxid esetében

A 7. táblázat alsó része a különböző elméleti módszerek szisztematikus tesztelés eredményeit mutatja. Figyelemre méltó, hogy módszertől függetlenül a nanoszerkezetnél az α_b -fHO $^{-}$ behajlik ($2-30^{\circ}$), még β_b -fHO $^{-}$ csoportok merőleges orientációban maradnak a molekuláris klaszter modell TO-réteghez képest. Jelentős különbség a molekuláris klaszter és periodikus modell között az α_k -fHO $^{-}$ és β_k -fHO $^{-}$ csoportok esetében van, melyek mindegyike nukleofil „arcát” mutatják a külső kémiai környezet felé $X_{fHO}...O-H(fHO^{-}) \sim 180^{\circ}$ értékkel. Ez a különbség magától érthető, mivel a kifelé mutató fHO $^{-}$ csoportok koordinációs kémiai környezete nem teljes a szomszédos Al-méhsejtek miatt. Továbbá, minden esetben

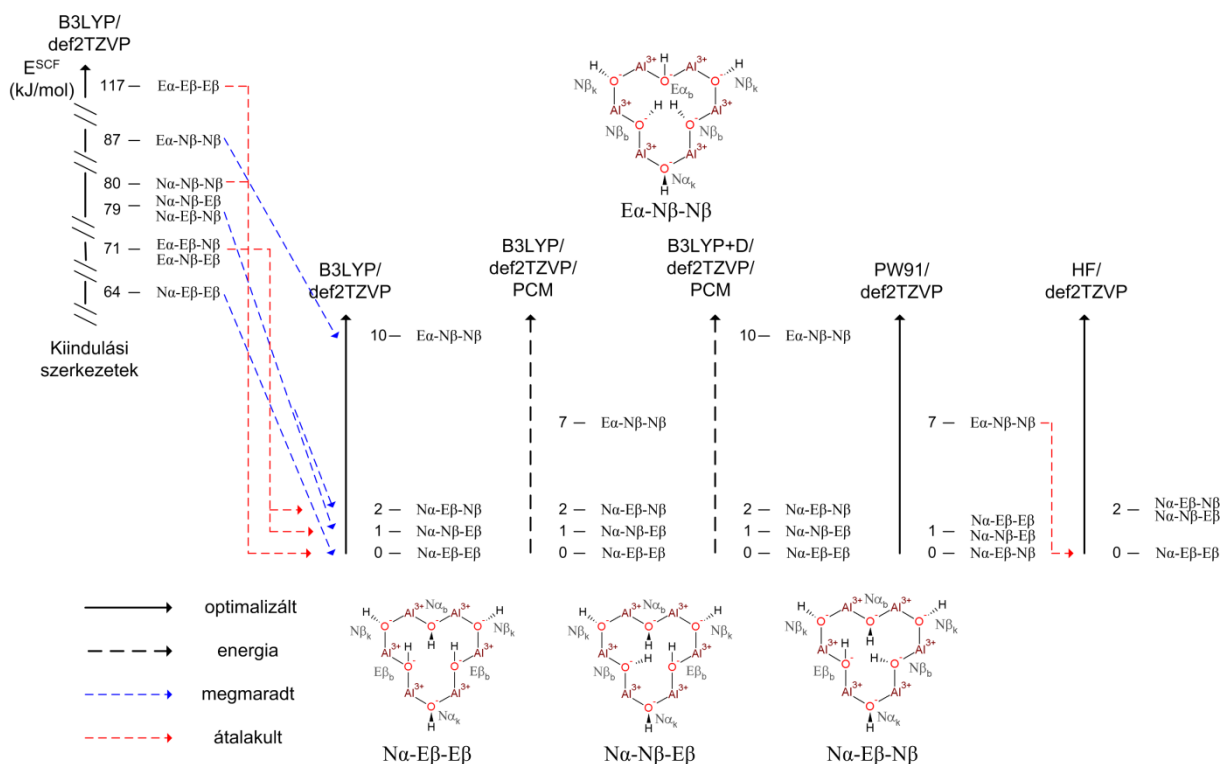
megfigyeltem az Al^{3+} ionok mozgását a TO-réteg középpontja felé (η_{Al} értéke $-0,05$ és $-0,10$ Å között) hasonlóan az 5.1. fejezetben tárgyaltakhoz a külső hidrogénkötések hiánya miatt. Annak ellenére, hogy ezek a változások jelentősek, az Al-méhsejt átmérője (d_{Al}) jelentősen nem változik ($\Delta d_{\text{Al}} = 0,02$ Å) a kristályszerkezethez képest.

A fHO^- csoportok orientációjának tendenciája némileg eltérő a bHO^- csoportokhoz képest (5.1.1. fejezet) az elméleti kémiai módszer függvényében. Dupla- ζ báziskészlet használata esetén, a nanoszerkezet modellben történő változások lényegesen kisebbek a kristályszerkezeti értékekhez képest. A DFT számításoknál alkalmazott finomabb elektronsűrűség integrációs rács (99 radiális és 590 anguláris pont / elektronhéj) használata (alapérték: 75 radiális 302 anguláris pont / elektronhéj) jelentősen nem befolyásolja az előbb említett megfigyelést. Azonban diszperziós korrekció és polarizálható kontinuum modell alkalmazásával már jelentős ion/dipól kölcsönhatás figyelhető meg α - és β - fHO^- csoportok között. Ennek jelentőségét a későbbiekben kiemelem, amikor az explicit oldószer adszorpcióját vizsgálom (5.2.5. fejezet). A polarizációs függvény használatával az α - fHO^- csoportok jobban behajolnak, még a β - fHO^- csoportok még inkább kiegyenesednek. A def2TZVP telített báziskészlet használatával az α_b - fHO^- csoport orientációja a következőképpen változik: 2° (HFLYP), 6 - 7° (BP86, PW91), 10° (B3LYP) és 13° (HF) (7. táblázat). Ebből arra lehet következtetni, hogy a kicserélődési és korrelációs funkcionálok határozzák meg az ion/dipól kölcsönhatások erősségét és a fHO^- csoportok átrendeződését a felületen. Az Al-méhsejt modellel és vákuumban számolt eredmények alapján megállapítottam a referenciaértékeket a felületi-hidroxid csoportok orientációjára. Abban az esetben, ha a $X_{\text{fHO}^- \dots \text{O-H(fHO}^-)}$ szögek értéke 60 - 120° közötti, akkor azok megfelelnek a 24. ábrán látható függőleges nyilaknak. Ezek jellemző értéke 70° a befelé mutató, még 110° a kifelé mutató fHO^- csoportokra, amelyek $\pm 20^\circ$ térnek el a merőleges (90°) orientációtól. Ezt az orientációt, ha ion/dipól kölcsönhatás szempontjából nézem elektrofilnek (E), illetve ha hidrogénkötések szempontjából nézem donornak (D) nevezem. Ha a $X_{\text{fHO}^- \dots \text{O-H(fHO}^-)}$ szögek értéke 0 - 60° (befelé mutató) és 120 - 180° (kifelé mutató) között van, akkor a fHO^- nukleofil (N) vagy akceptor (A) orientációt vesz fel.

5.2.4. A felületi-hidroxidok orientációja külső kémiai környezet hiányában

Annak érdekében, hogy megtaláljam az összes lokális és globális szerkezetet, egy szisztematikus, hálószerű keresést végeztem a felületi-hidroxid orientációjára vonatkozóan. Az elméleti módszerekkel vizsgált felület megfelel a nano-kaolinit részecske tisztított, termikusan kezelt és dehidroxilációs hőmérséklet (350°C) előtti állapotának [17]. A méhsejt

közepe felé mutató három fHO⁻ csoport esetében számításba vettem a lehetséges nukleofil (N) és elektrofil (E) orientációkat, melynek következtében 8 kiindulási szerkezetet kaptam. A **7. táblázatban** már bemutattam, hogy a kristályszerkezetből kiindulva spontán csak egy szerkezetet kaptam, amikor is α_b -fHO⁻ párhuzamos lesz a felülettel (N), még a másik kettő β_b -fHO⁻ csoport megmarad merőleges pozícióban (E).



26. ábra: A felületi-hidroxid csoportok orientációjának eloszlása gázfázisban különböző elméleti szinteken számolva

A fHO⁻ csoportoknál a különböző orientációk egy 10 kJ/mol tartományba esnek és a kiindulási nyolc szerkezetből csak négy szerkezet marad meg (**26. ábra**). A periodikus és a korábbi molekuláris klaszter modellek számítása esetén a bHO⁻ csoport felett lévő fHO⁻ csoport befordul és párhuzamos lesz a felülettel. Ez N α -E β -E β (N – nukleofil, E – elektrofil, α és β – felületi-hidroxid) konfiguráció egyike azon szerkezeteknek, mely a három legalacsonyabb relatív energiával rendelkezik. Külső kémiai környezet jelenléte nélkül további két konfiguráció is lehetséges, amikor is a három felületi-hidroxid közül kettő befordul, még egy megmarad merőleges pozícióban (N α -N β -E β vagy N α -E β -N β). Minden számítás esetében a legalacsonyabb relatív energiához tartozó elrendezéshez (N α -E β -E β) képest a fordított orientáció (E α -N β -N β) rendelkezik a legmagasabb energiával (7 és 10 kJ/mol). Figyelemre méltó az is, hogy a HF módszer gyakorlatilag azonos eredményt adott a

bHO⁻ csoportok esetében DFT módszerrel, addig a fHO⁻ csoportok esetében különbség van a két módszer között. Polarizálható kontinuum modell (PCM) és/vagy diszperziós korrekció alkalmazása nem befolyásolja az orientációk relatív sorrendjét, ahogy a funkcionál összetételének változtatása sem.

8. táblázat: A különböző felületi-hidroxid orientációja (°) az elméleti módszer függvényében a nano-kaolinit klaszter modellnél

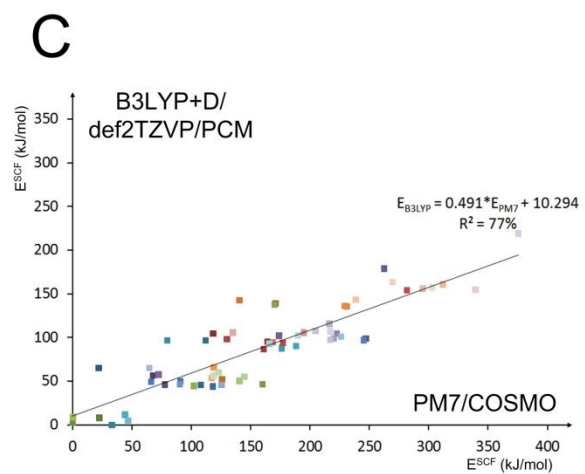
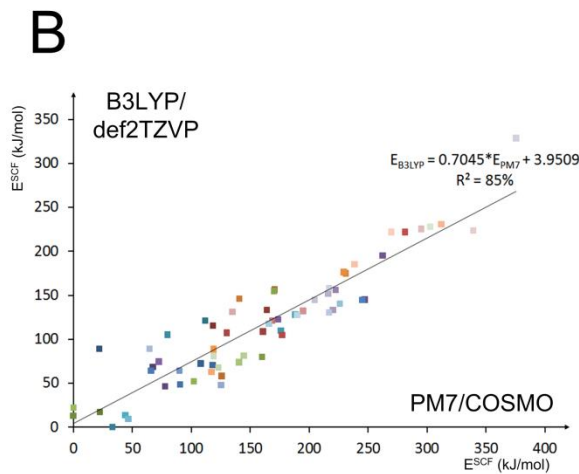
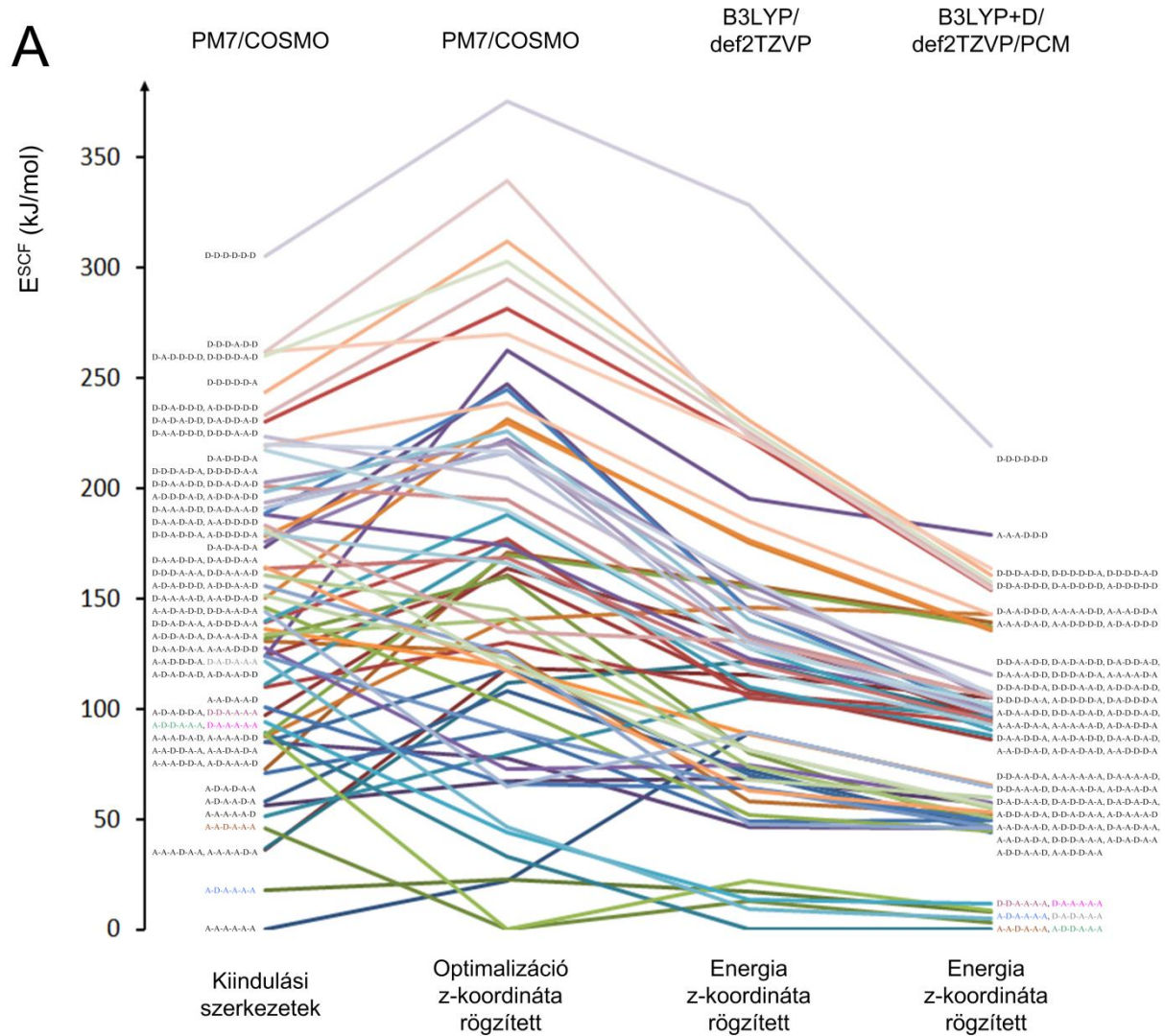
Orientáció	Elméleti módszer	$\alpha_b\text{-fHO}^-$ (°)	$\beta_b\text{-fHO}^-$ (°)	$\alpha_k\text{-fHO}^-$ (°)	$\beta_k\text{-fHO}^-$ (°)		
N α -E β -E β	HF/def2TZVP	14	72	74	178	168	167
	B3LYP/def2TZVP	10	75	78	180	171	171
	PW91/def2TZVP	7	77	80	178	174	174
N α -N β -E β	HF/def2TZVP	26	32	90	176	165	166
	B3LYP/def2TZVP	24	28	94	179	170	171
	PW91/def2TZVP	23	27	96	179	172	173
N α -E β -N β	HF/def2TZVP	28	89	30	176	166	164
	B3LYP/def2TZVP	26	94	27	179	171	168
	PW91/def2TZVP	24	95	26	179	173	170
E α -N β -N β	HF/def2TZVP	átalakul N α -E β -E β					
	B3LYP/def2TZVP	82	27	29	179	170	169
	PW91/def2TZVP	91	20	26	179	173	173

A fHO⁻ csoportok orientációjának számszerű értékei (**8. táblázat**) egyértelműen mutatják a felülettel párhuzamos (0° vagy 180° közeli értékek) és merőleges (90° körüli szög értékek) elhelyezkedést a nano-kaolinit esetében. Azoknak a fHO⁻ csoportoknak a szögei (X_{fHO}...O-H(fHO⁻)) melyek behajolnak, 7° és 32° között változik az értéke (N α vagy N β befelé mutató felületi-hidroxidok), még amelyek felfelé mutatnak az értékük 71°-91° között változik (E α vagy E β befelé mutató felületi-hidroxidok). Az alkalmazott modellnek a határa a kifelé mutató fHO⁻ csoportok esetében jelentkezik, mivel mindegyike befordul (164-180°) annak köszönhetően, hogy a szomszédos Al-méhsejtek hiányosak.

5.2.5. Víz molekulák adszorpciója az O-lapon

A külső kémiai környezet egyik legegyszerűbb, de kísérletileg releváns modellje a hat víz molekulából álló gyűrű adszorpciója az O-lap méhsejtjeire, mint egyfajta explicit oldószeres környezet. Ezzel a modellel a fHO⁻ csoportok reaktivitását vizsgáltam elektrofil/nukleofil vagy Lewis-sav/bázis tulajdonságokra vonatkozóan. A fHO⁻ csoport kétfajta pozíciójához (hidrogénkötés akceptor (A) vagy hidrogénkötés donor (D)) összesen 64 különböző kiindulási szerkezet tartozik. Ha a X_{fHO}...O-H(fHO⁻) közötti szög érték 60°-120°, akkor hidrogénkötés

donor (D) orientációnak, ha 0° - 60° és 120° - 180° között, akkor pedig hidrogénkötés akceptor (A) orientációnak nevezem.

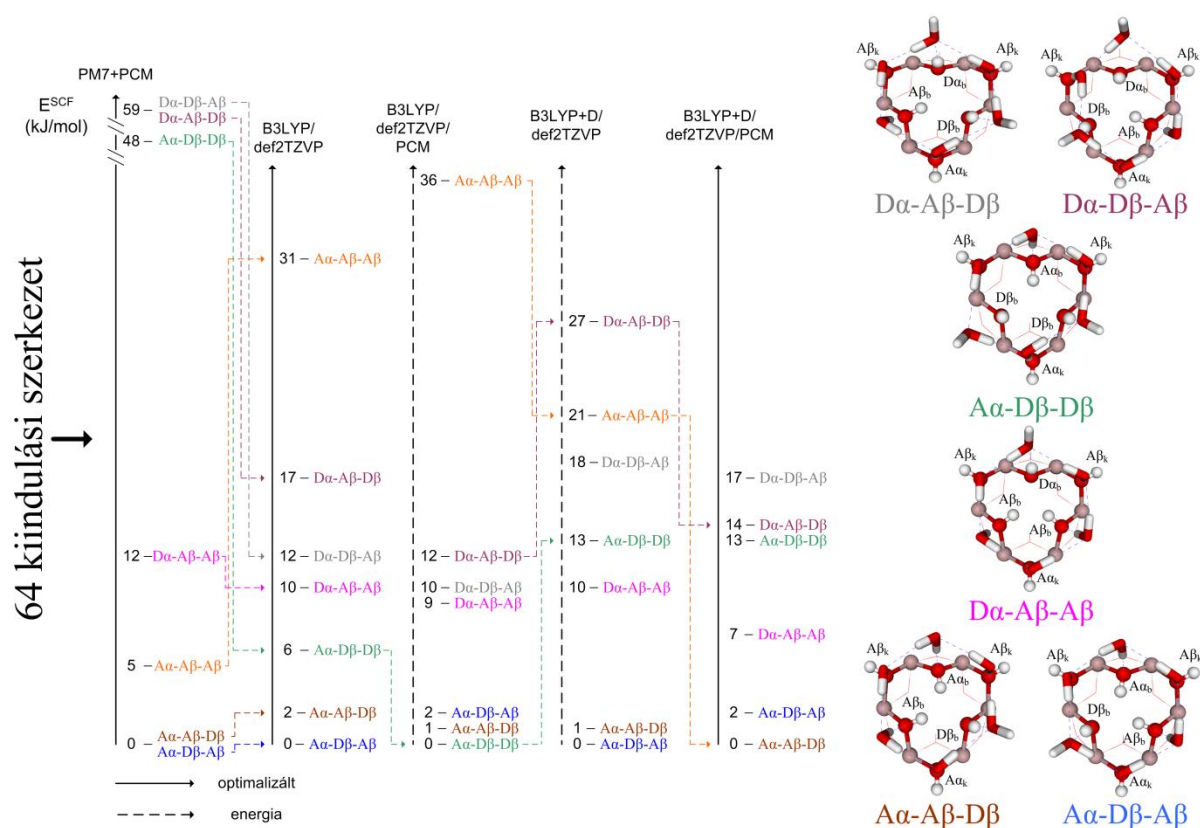


27. ábra: A felületi-hidroxit csoportok orientációja víz jelenlétében az Al-méhsejt molekuláris klaszter modell használatával

A 64 kiindulási szerkezet esetében a kezdeti értékek a következők voltak a $X_{\text{fHO}} \dots \text{O-H}(\text{fHO}^-)$ szög esetében, akceptor orientációkor: $\alpha_b = 10^\circ$, $\beta_b = 10^\circ$, $\alpha_k = 179^\circ$, $\beta_k = 171^\circ$; még donor orientációkor: $\alpha_b = 66^\circ$, $\beta_b = 72^\circ$, $\alpha_k = 107^\circ$, $\beta_k = 115^\circ$. Az $\text{O}(\text{fHO}^-) \dots \text{H-OH}$ és $\text{H}(\text{fHO}^-) \dots \text{OH}_2$ távolságok kiindulási értékei minden esetben 2 Å-re állítottam be. A hatos vízgyűrűnél a $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ távolságokat körülbelül $1,82 \pm 0,06$ Å volt, és a gyűrű nagysága meglepően megegyezik a méhsejt méretével. A kiindulási szerkezetekre a számításokat első körben a fél-empirikus PM7 módszerrel és COSMO polarizálható kontinuum modell használatával végeztem el. A relatív energiák eloszlását a **27. ábra** mutatja. A kiindulási szerkezetek esetében energetikailag legkedvezőbb orientáció, amikor minden fHO^- csoport hidrogénkötés akceptor (A-A-A-A-A-A) és a legkedvezőtlenebb, amikor minden fHO^- csoport hidrogénkötés donor (D-D-D-D-D-D), ami megfelel a kristályszerkezetben található orientációval. Amikor az Al-méhsejt belső szférájának atomjai x és y irányban szabadon mozoghattak a kristálytani a és b tengelyek mentén, miközben z irányban a kristálytani c tengely mentén rögzítettem (**27. ábra**, PM7/COSMO z -koordináta rögzített), akkor a relatív energiák széttaszása megnőtt. Ebben az esetben is a kristályszerkezeti orientáció rendelkezik a legmagasabb relatív energiával, azonban azok a szerkezetek, amelyeknél $\alpha\text{-fHO}^-$ befordult pozícióban (vagy hidrogénkötés akceptor) miközben a $\beta\text{-fHO}^-$ pedig merőleges pozícióban (vagy hidrogénkötés donor) található már a legalacsonyabb relatív energiával rendelkezik (zöld vonalak a **27. ábra** alján, A-A-D-A-A-A és A-D-D-A-A-A). Figyelemre méltó az a jelenség, hogy ha emelem az elméleti módszer szintjét B3LYP/def2TZVP-re és csak energiát számolok a PM7/COSMO szinten kapott optimalizált szerkezetekre (z -koordináta rögzítése mellett), akkor az energia szintek csoportokba rendeződnek. A relatív energiák feltérképezésének végső szerkezetei a B3LYP/def2TZVP módszer és báziskészlet volt, melyet kiegészítettem diszperziós korrekció és polarizálható kontinuum modellel (**27. ábra** jobb oldala). A legmagasabb szintű elméleti módszer használatával és a belső szféra részleges optimalizálása alapján a 64 kiindulási szerkezetből már csak hat különböző szerkezetű csoportot kaptam.

Fontos kiemelni, hogy az elhanyagolható számítási idővel rendelkező fél-empirikus PM7/COSMO módszer elfogadhatóan közelíti meg a magasabb szintű B3LYP/def2TZVP módszerrel számolt eredményeket. Ezt az említett módszerekkel számolt relatív energiák korrelációjából állapítottam meg (**27. ábra**). A korreláció 77% és 85%-os a B3LYP/def2TZVP és PM7/COSMO módszerrel számolt energiaértékek között, ami igen jelentős a számítási idő közötti különbségre való tekintettel. Ennek következtében a fél-

empirikus módszerrel kezdeti felmérést végezhetünk nagyszámú lehetséges szerkezet esetében.



28. ábra: A felületi-hidroxid csoportok orientációja víz jelenlétében és a hat legvalószínűbb egyensúlyi szerkezet

A 7 kiindulási szerkezetből elindulva (28. ábra) részleges optimalizációt végeztem el az Al-méhsejt belső szférájának atomjaira és a hat vízből álló gyűrűn. B3LYP/def2TZVP számítások esetében 7 egyensúlyi szerkezetet kaptam, de a relatív energiák sorrendje jelentősen átrendeződött a kezdeti PM7/COSMO számoltakhoz képest (28 ábra bal oldala) a szerkezeti változások miatt. Figyelembe véve a gázfázisban számolt eredményeket, az volt az elvárás, hogy a bHO⁻ felett lévő fHO⁻ (α) befordul akceptor pozícióba (Aα), még a β-fHO⁻ esetében különböző kombinációkat kapok. A kristályszerkezetben kísérletileg megfigyelt fHO⁻ csoportok orientációja (Dα-Dβ-Dβ) sem a gázfázisú sem az oldószeres számításokban nem jelent meg stabil szerkezetként. Még a külső kémiai környezettől mentes számítások esetében gyakorlatilag két energetikailag elérhető orientációt találtam (26. ábra és 8. táblázat), addig az explicit víz oldószer jelenlétében hét jól definiált állandó szerkezet figyelhető meg.

Ha implicit szolvatációs modellt és diszperziós korrekció is használok az explicit oldószer mellett, akkor a relatív energiák elrendeződése megváltozik. Már csak energia számítások esetén is (28. ábra szaggatott vonal) megváltoznak az energia szintek. Ezért teljes optimalizációt is elvégeztem a legteljesebb elméleti módszerrel (B3LYP+D/def2TZVP/PCM), amelynek eredményeként hat egyensúlyi szerkezetet kaptam négy különböző csoportú energia eloszlásban.

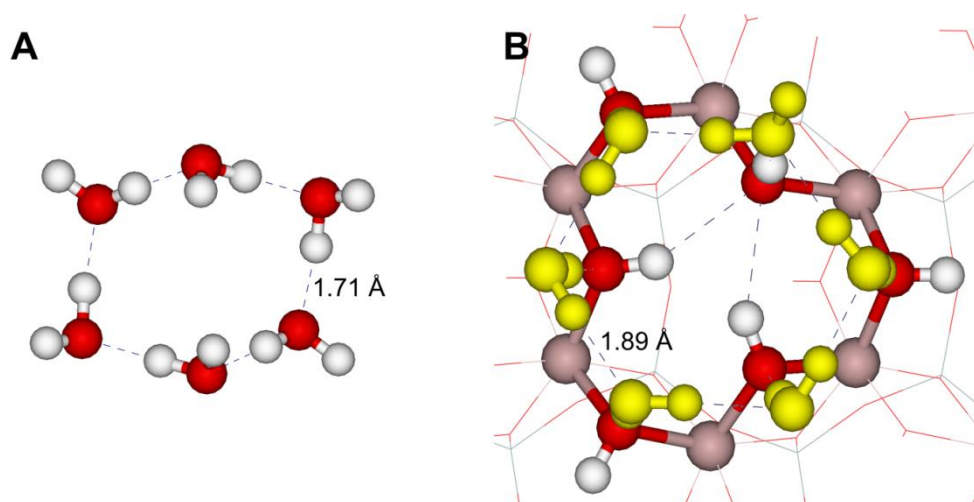
A két legalacsonyabb energiával rendelkező orientáció (A α -A β -D β és A α -D β -A β) enantiomereknek tekinthető, mivel egymás tükörképei (28. ábra jobb oldalon alul). A 2 kJ/mol energiakülönbség a felületi csoportok egymástól kissé eltérő elrendeződésének tulajdonítható. A D α -A β -A β orientáció az előző két szerkezettől 7 kJ/mol energiában tér el, és ez a konfiguráció volt a tiszta felületi számítások esetén a legmagasabb energiával rendelkező (26. ábra).

9. táblázat: A felületi-hidroxidok orientációja víz jelenlétében

Orientáció	α_b (°)	β_b (°)	β_b (°)	α_k (°)	β_k (°)	β_k (°)
A α -A β -D β	14	17	101	178	176	177
A α -D β -A β	14	100	16	178	177	176
D α -A β -A β	102	15	16	180	178	177
A α -D β -D β	5	104	100	177	178	178
D α -A β -D β	91	6	83	179	179	177
D α -D β -A β	87	89	5	178	178	178
H-híd kötés	α_b (Å)	β_b (Å)	β_b (Å)	α_k (Å)	β_k (Å)	β_k (Å)
A α -A β -D β	1,69	1,72	1,89	1,72	1,77	1,72
A α -D β -A β	1,70	1,89	1,71	1,69	1,75	1,76
D α -A β -A β	1,91	1,70	1,72	1,73	1,73	1,76
A α -D β -D β	1,67	1,93	1,93	1,65	1,74	1,70
D α -A β -D β	1,94	1,66	2,55	1,69	1,72	1,69
D α -D β -A β	2,48	1,92	1,69	1,69	1,68	1,72

Megfigyelhető a külső kémiai környezet hatása az A α -D β -D β orientáció esetében, mely a gázfázisú számításoknál a legalacsonyabb energiájú csoportba tartozott, még víz jelenlétében már a második legnagyobb energiával rendelkező csoport. Ez alapján megállapítható az ion/dipólus kölcsönhatások közötti különbség, attól függően, hogy a felületi-HO⁻ csoportok között vagy a felületi-HO⁻ csoport és a víz molekula között jön létre a kölcsönhatás. A hatos vízgyűrű a felülettel kétfajta hosszúságú kötést alakít ki attól függően, hogy a fHO⁻ akceptor (1,66-1,72 Å) vagy donor (1,89-2,55 Å) orientációt vesz fel. A kiindulási H₂O...H₂O távolság 1,82(12) Å-ról 1,89(10) Å-re változik B3LYP+D/def2TZVP/PCM módszerrel számolva a felülettel alkotott kölcsönhatások miatt. Ez megfelel annak, hogy a vízgyűrűk között gyengül

a hidrogénkötés kölcsönhatás a kaolinit felületének köszönhetően, mivel felület nélkül a vízgyűrűben a $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$ kötéstávolságok mértéke 1,71 Å (**29. ábra**).

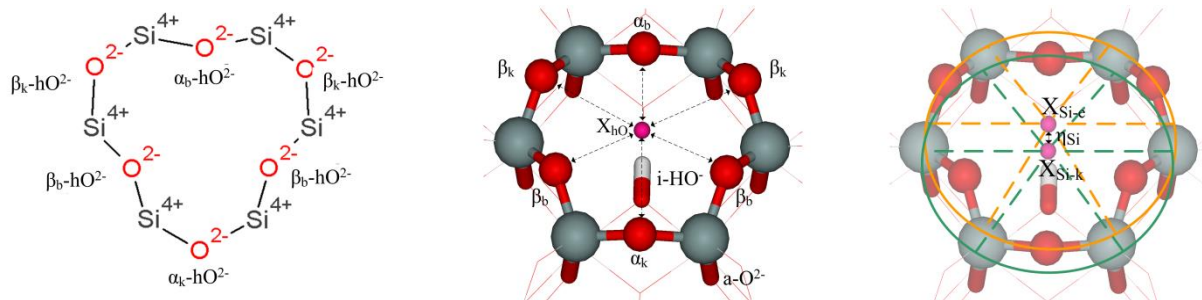


29. ábra: A $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$ kötéstávolságok változása a kaolinit felület jelenlétében

Mivel a távoli fHO^- csoportok a szomszédos méhsejtbe hajolnak, ezért ezek is hidrogénkötés akzeptorként viselkednek, átlagosan $1,71 \pm 0,03$ Å $\text{H}\dots\text{O}$ távolsággal. A **9. táblázatban** az utolsó két orientáció esetében ($\text{D}\alpha\text{-A}\beta\text{-D}\beta$ és $\text{D}\alpha\text{-D}\beta\text{-A}\beta$) van olyan $\text{H}\dots\text{O}$ távolság is, ami 2.5 Å körüli. Ez annak tudható be, hogy az egyik adszorbeált H_2O molekula két hidrogénkötést is kialakít és így kimozdul a külső szolvatációs részbe. Azonban ezeknek a szerkezeteknek 17 és 13 kJ/mollal nagyobb a relatív energiájuk, mint a legalacsonyabb energiával rendelkező szerkezeté, ezért jelentőségük elhanyagolható. Az is figyelemre méltó, hogy a legalacsonyabb energiával rendelkező orientációk ($\text{A}\alpha\text{-A}\beta\text{-D}\beta$ és $\text{A}\alpha\text{-D}\beta\text{-A}\beta$) rendelkeznek a legrövidebb $\text{O}\dots\text{H}$ távolságokkal, mely a legerősebb hidrogénkötés kölcsönhatások jelenlétét jelzik.

5.3. A hídállású-oxid csoport vizsgálata

A kristályszerkezetű és a nanoszerkezetű T-lap leírásához a **30. ábrán** látható jelöléseket használtam. Az X_{hO} jelölés képviseli a hO^{2-} csoport 6 oxigén atomjának középpontját, még az X_{Si} a 6 Si^{4+} ionok középpontját (hasonlóan, mint az 5.2. fejezet felületi-hidroxidok esetében). A η_{Si} jelölés Å értékben a Si^{4+} síkjának elmozdulását mutatja a kristályszerkezetből az exfoliált szerkezetbe. Hasonlóképpen, ahogy az O-lap esetében, a T-lapnál az $\alpha\text{-hO}^{2-}$ és $\beta\text{-hO}^{2-}$ anionok a bHO^- alatt és az aO^{2-} között helyezkednek el, ahogy a **30. ábrán** látható. A hO^{2-} csoportok változását a $X_{\text{hO}}\dots\text{O}(\text{hO}^{2-})$ távolság változásával írom le.



30. ábra: A hídallású-oxidok elnevezése nano-kaolinit esetében

5.3.1. A hídallású-oxidok pozíciója külső kémiai környezet hiányában

A rövid (2,34-2,35 Å), illetve hosszú (2,80-2,83 Å) $X_{hO} \dots O(hO^{2-})$ távolságok felelnek meg a befelé és kifelé mutató hO^{2-} anionoknak. 0,01-0,02 Å különbség figyelhető meg azon kétfajta hO^{2-} csoport között, melyek egyike a bHO^- csoport alatt ($\alpha-hO^{2-}$), még a másik az aO^{2-} csoportok között található ($\beta-hO^{2-}$). Ez kisebb mértékű, mint ami a fHO^- csoportok esetében mérhető, de azért jelzi a megnövekedett kovalens és ionos kötést a Si^{4+} és O^{2-} ionok között. A kristályszerkezetű periodikus modell esetében, a báziskészlet def2TZVP szinten telítettként viselkedik, azonban a kísérleti értékekkel történő megegyezés romlik. Ezt a jelenséget O-lap modellezése esetében is megfigyeltem már. GGA funkcionál használatával nem kapok 0,06-0,08 Å-nél jobb egyezést a befelé mutató hO^{2-} csoportokra, még a kifelé mutató hO^{2-} csoportok esetében csak 0,02 Å az eltérés a kísérleti értékekhez képest. Az exfoliált periodikus modellnél (2x2 rétegmodell) a befelé mutató hO^{2-} csoportok a méhsejt középpontja felé közelednek, még a kifelé mutató hO^{2-} csoportok eltávolodnak. A hO^{2-} csoportok horizontális átrendeződése egy jelentős különbség a periodikus kristályszerkezet és az exfoliált molekuláris nano-agyagásvány között.

A molekuláris klaszter modell számítások reprodukálják a periodikus rétegmodell számításokat a befelé mutató hO^{2-} csoportok szempontjából. Azonban a kifelé mutató hO^{2-} csoportok esetében jelentős az eltérés a két számítás között. Ez a jelenség összefügg azzal, hogy a Si-méhsejt molekuláris klaszter modellje csak a belső szférához tartozó befelé mutató csoportokat és a hozzájuk tartozó Si^{4+} ionokat írja le pontosan. Továbbá a funkcionálok között is jelentős a különbség (0,04-0,06 Å). Amint azt már az 5.2.4 fejezetben is kifejtettem a fHO^- csoportok orientációjának vizsgálatokor a HF módszer nem ad megfelelő eredményeket a DFT alapú módszerekhez képest. Továbbá jelentős a 6 Si^{4+} ionok középpontját jelölő X_{Si} távolódása a TO-réteg középpontjától (0,03-0,04 Å).

10. táblázat: A hídállású-oxidok pozíciója (Å) különböző elméleti módszerek függvényében a kristályos és exfoliált kaolinit esetében

Elméleti módszer	$\alpha_b\text{-hO}^{2-}$ (Å)	$\beta_b\text{-hO}^{2-}$ (Å)		$\alpha_k\text{-hO}^{2-}$ (Å)	$\beta_k\text{-hO}^{2-}$ (Å)		η_{Si} (Å)	Δd_{Si} (Å)
Kísérleti	2,34	2,35	2,35	2,83	2,81	2,80	0,00	0,00
1x1x1 periodikus tömbmodell								
PW91/D95	2,41	2,42	2,42	2,97	2,91	2,91		0,21
PW91/6-31Gd	2,38	2,38	2,38	2,88	2,85	2,84		0,08
BP86/6-31Gd	2,39	2,39	2,39	2,88	2,85	2,84		0,09
PW91/def2TZVP	2,42	2,41	2,41	2,83	2,80	2,79		0,07
BP86/def2TZVP	2,44	2,44	2,44	2,82	2,79	2,78		0,08
2x2 periodikus rétegmodell								
PW91/D95	2,35	2,36	2,36	3,06	3,00	3,00		0,23
PW91/def2TZVP	2,29	2,30	2,32	2,92	2,89	2,88		0,04
BP86/def2TZVP	2,31	2,31	2,31	2,93	2,88	2,89		0,05
Si-méhsejt molekuláris klaszter modell								
B3LYP/Lan12DZ	2,27	2,27	2,27	2,92	2,86	2,86	-0,08	0,00
HF/def2TZVP	2,38	2,36	2,36	2,84	2,80	2,79	-0,04	0,05
B3LYP/def2TZVP	2,35	2,34	2,35	2,84	2,80	2,79	-0,04	0,02
PW91/def2TZVP	2,32	2,32	2,33	2,84	2,79	2,79	-0,03	0,03

A Si-méhsejt átmérője közel azonos az Al-méhsejt átmérőjével a kristályszerkezetben. Az Al- és Si-méhsejt méretei közötti nagy hasonlóság izostrukturális O- és T-lapot eredményez, mely hozzájárul a TO-réteg párhuzamos elrendezkedéséhez és azok könnyvszerű morfológiájához. Azonban exfoliáció közben a T-lap növekedése (**10. táblázat**) és az O-lap zsugorodása (**7. táblázat**) miatt a kristályszerkezethez képest a szerkezet görbül. Ez alapján az agyagásvány nanoanyagok várhatóan nem lapos szerkezetűek, hanem inkább görbült, hajlított lemezek. Kísérletileg ez a jelenség megfigyelhető a jól kristályosodó nano-agyagásvány rétegeknél is, melyek felcsavarodnak és csöveket hoznak létre [17].

5.3.2. Víz molekulák adszorpciója a T-lapon

Egy korlátozottabb, de hasonló analízist végeztem a hO^{2-} csoportok esetében a T-lap szolvatációjára. A kiindulási szerkezetet úgy építettem meg, hogy egy hatos vízgyűrűt helyeztem el a T-lap méhsejten és a kiindulási $\text{O}(\text{hO}^{2-})\dots\text{H}_2\text{O}$ távolságot 2 Å állítottam be. Hasonlóan, mint az Al-méhsejt esetében, az Si-méhsejt mérete is megegyezik a hatos vízgyűrű méretével, ahol a kiindulási távolságok a vízmolekulák között átlagosan 1,84(11) Å volt. B3LYP+D/def2TZVP/PCM módszerrel optimalizálva a vízmolekulák közötti átlagos távolságok lecsökkennek 1,79(1) Å-re, mely rövidebb, mint az O-lap felületi modell (1,89 Å) esetében, ami közelebb van a szabad vízgyűrű értékéhez (1,71 Å). Ez azt jelenti, hogy $\text{O}(\text{hO}^{2-})\dots\text{H}_2\text{O}$ kölcsönhatások a T-lapon jelentősen gyengébbek, mint az O-lap esetében.

A **11. táblázat** felső része jól mutatja, hogy a hO^{2-} csoportok pozíciója (0,01-0,02 Å) csak csekély mértékben változik a tiszta felületi értékekhez képest. A $\text{Si}^{4+}\text{-hO}^{2-}\text{-Si}^{4+}$ kölcsönhatást sokkal nehezebb befolyásolni a hidrogénkötés kölcsönhatással. Ellentétben az $\text{Al}^{3+}\text{-(fHO}^-)\text{-Al}^{3+}$ kötést erősen befolyásolja a külső ion/dipólus vagy hidrogénkötés kölcsönhatás.

11. táblázat: A felületi-hidroxidok orientációja víz jelenlétében, illetve a vízzel kialakított H-híd kölcsönhatás.

Elméleti szint	α_b (Å)	β_b (Å)	β_b (Å)	α_k (Å)	β_k (Å)	β_k (Å)
$X_{\text{hO}}\dots\text{hO}^{2-}$						
B3LYP/def2TZVP	2,35	2,35	2,36	2,84	2,80	2,80
B3LYP/def2TZVP/PCM	2,36	2,36	2,36	2,82	2,77	2,77
B3LYP+D/def2TZVP/PCM	2,35	2,34	2,36	2,83	2,78	2,78
<i>H-híd kötés</i>						
B3LYP/def2TZVP	2,87	2,36	2,31	3,11	2,32	2,33
B3LYP/def2TZVP/PCM	2,09	1,96	1,95	2,20	1,93	1,94
B3LYP+D/def2TZVP/PCM	2,01	1,89	1,87	2,00	1,83	1,85

Továbbá érdemes hangsúlyozni a felületi-hidroxid csoportok szerepét a nano-kaolinit felületi tulajdonságának kialakításában. Az Al-méhsejt modell esetében a bHO^- feletti fHO^- csoport eltérően viselkedik a szomszédos fHO^- csoportokhoz képest (5.2. fejezet). A Si-méhsejt modellnél pedig közel 0,1 Å különbséget fedeztem fel a hidrogénkötés kölcsönhatásában az α és β pozíció között. Ez alátámasztja azt a korábbi megfigyelést, hogy a bHO^- csoport változtatja orientációját exfoliáció során és erős hidrogénkötést alakít ki az $\alpha\text{-hO}^{2-}$ csoporttal. Ez csökkenti $\alpha\text{-hO}^{2-}$ csoportok nukleofilitását, és ez hosszabb (2,01 Å) hidrogénkötést eredményez az explicit víz molekulával, szemben az $\beta\text{-hO}^{2-}$ csoportok esetében (1,88 Å). Ezek az eredmények megerősítik az előző fejezetben látott változásokat a bHO^- csoportok esetében, melyet egy másik molekuláris klaszter modellnél láttam.

5.4. Következtetések

A belső-hidroxid csoport és a szomszédos Al^{3+} ionok pozíciója és orientációja alapján tanulmányoztam a külső kémiai környezet hatását és annak elméleti módszer függőséget. Az Al-méhsejt molekuláris klaszter modellnél a belső-hidroxid csoport és az Al^{3+} ionok koordinációs környezete a legteljesebb a kristályos kaolinithez képest. Jelentős báziskészlet függőséget figyeltem meg, mely alapján legalább tripla- ζ (def2TZVP) minőségű báziskészlet használata szükséges a szerkezet leírásához. Viszont azonos méretű báziskészlet használata során, de különböző HF, GGA és hibrid-GGA módszer alkalmazásával gyakorlatilag azonos optimalizált szerkezetet kaptam. A semlegesítő ellenionok vizsgálata megmutatta, hogy az

$\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ ionok $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ ionokkal történő helyettesítése ésszerű kompromisszum figyelembe véve az ion méretét és a pálya radiális hullámfüggvényét és a kovalens kölcsönhatásokat. Ezt megerősítették még azon eredmények is, melyeket a 460 ponttöltést tartalmazó elektrosztatikus mező alkalmazásával kaptam.

Minden számítás az Al^{3+} ionok jelentős süllyedését mutatták a TO-réteg középpontja felé, függetlenül attól, hogy milyen módszert alkalmaztam. A kísérleti és számolt kristályszerkezetnél illetve az Al-méhsejt molekuláris klaszter modellnél elvégzett kötéstávolság analízis feltárta, hogy a kaolinitben lévő kötések (fHO^- -Al, Al- aO^{2-} , aO^{2-} -Si) hatással vannak egymásra és képesek a külső kémiai környezet hatását közvetíteni a belső rétegek felé.

A nano-kaolinit felületének szisztematikus, hálószerű modellezése feltárta a kölcsönhatások komplex hálózatát a TO-rétegek felületén, tiszta és külső kémiai környezet jelenléte esetében. Első lépésben meghatároztam a felületi-hidroxid csoportok orientációját a külső kémiai környezet jelenléte nélkül. Az eredmények alapján energetikailag degenerált orientációkat kaptam. Azonban ezek nem egy véletlenszerű eloszlást mutattak. Megtaláltam az energetikailag kedvező orientációkat, majd megvizsgáltam az egyensúlyi szerkezeteket az elméleti módszerek függvényében. Összességében a három befelé mutató felületi-hidroxid esetében a nyolc kiindulási szerkezetből két energiaszintet kaptam, melyhez három stabil szerkezet tartozik az enantiomereket kizárva. Ez azt jelenti, hogy teljesen letisztított, dehidroxiláció előtti hőmérsékletnél ($\sim 350^\circ\text{C}$) a nano-kaolinitnek csak egy domináns felületi szerkezete lehetséges. A belső-hidroxid feletti felületi-hidroxid behajlik és párhuzamos lesz az O-lap síkjával, még a másik kettő merőleges orientációban marad, mint a kristályszerkezetnél. Figyelembe vettem a vízgyűrű jelenlétét is a felületen, mint egy vizes solvatációs külső kémiai környezeti modellt, akkor 64 kiindulási szerkezetből összesen hét egyensúlyi szerkezetet kaptam, attól függően, hogy a fHO^- csoport hidrogénkötés donor vagy akceptor orientációt vett fel. Implicit polarizálható kontinuum és diszperziós korrekció használatával az egyensúlyi szerkezet ($\text{A}\alpha$ - $\text{A}\beta$ - $\text{A}\beta$) átalakult egy másik ($\text{A}\alpha$ - $\text{A}\beta$ - $\text{D}\beta$) szerkezetbe. A hat egyensúlyi szerkezet közül csak azaz enantiomer pár lesz energetikailag a legkedvezőbb szerkezet, ahol két felületi-hidroxid a méhsejt középpontjába mutat, és ezek közül az egyik a bHO^- felett található.

Az elméleti módszerek esetében a HF módszer már nem ad összehasonlítható eredményt a DFT módszerekkel, mely még alkalmazható volt a belső-hidroxid vizsgálatánál. Viszont az a tény nem változott, hogy legalább tripla- ζ minőségű báziskészlet és polarizációs függvény szükséges használni a vizsgálatok esetében. Az energia számítások során megállapítottam a

PM7/COSMO és B3LYP+D/def2TZVP/PCM közötti korrelációt. Ez alapján a fél-empirikus molekulapálya elmélet módszer alkalmas arra, hogy nagyszámú lehetséges szerkezet esetében kiszűrjem a lehetséges szerkezeteket és előoptimalizációként alkalmazzam a magasabb szintű DFT módszerek előtt.

A belső-hidroxiid pozíciójának változása a külső kémiai környezet függvényében és a felületi-hidroxiid és hidrállású-oxid csoportok viselkedése összhangban van. Szerkezetileg és összetételben különböző modellt alkalmaztam és különböző kémiai jelenségre koncentráltam, de a következtetések azonosak mindkettő modell esetében. Exfoliáció közben a kristályszerkezet jelentős átrendeződése figyelhető meg, ami jól magyarázza az exfoliációs folyamat irreverzibilitását.

Végül arra a következtetésre jutottam, hogy a molekuláris klaszter modell megfelelő arra, hogy az exfoliált kaolinit felületét modellezem. Kritikusan értékeltem a klaszter modellt és rámutattam azokra a limitáló tényezőkre, melyekkel a gyenge kölcsönhatások teljes hálózatát vizsgálni tudom.

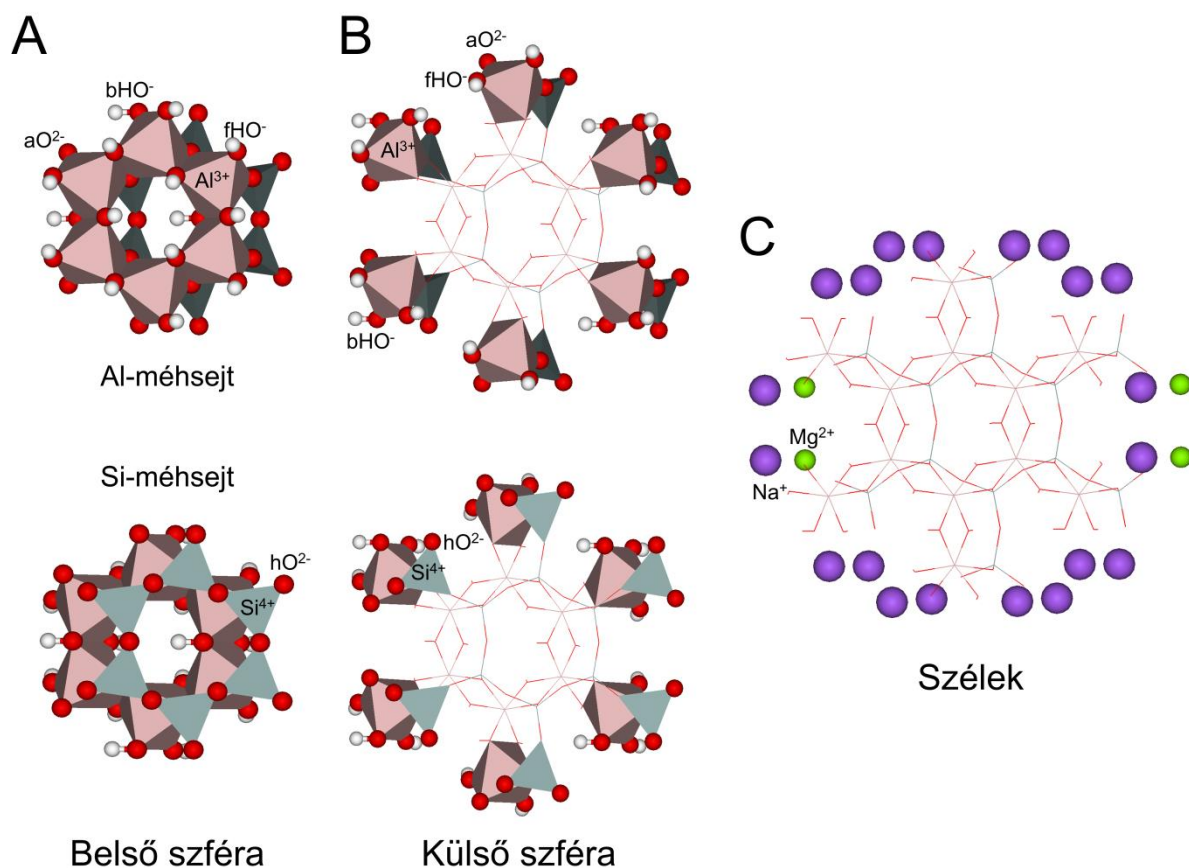
A kezdeti szerény, de jelentős sikerek ellenére az eddig bemutatott kaolinit molekuláris klaszter modellek még mindig erősen csonkoltak mondhatóak az Al- és Si-méhsejtek szempontjából. Ennek egyik legjobb példája, a kifelé mutató csoportok nem megfelelő viselkedése a befelé mutató csoportokhoz képest. Ennek következtében a nagyobb molekuláris klaszter modellek megalkotása szükségessé válik (6. fejezet). Továbbá az ellenionok használata technikailag elfogadható, de nem felel meg a kémiai valóságnak. Ezért a későbbiekben a szélek protonálódásával reális, illetve ideális szerkezetű nano-kaolinit megalkotását is elvégzem (7. fejezet). Ennek következtében már megkötések nélküli, azaz teljes optimalizációs is elvégezhetek, melynek következtében mind a rezgési spektroszkópai jellemzők, illetve termodinamikai értékek számítása is lehetővé válik, mellyel a nano-kaolinit dehidratációs és dehidroxilációs folyamatait elméleti szinten fogom vizsgálni (8. fejezet), mint gyakorlati jelentőséggel bíró alkalmazása a kaolinit molekuláris klaszter modelljének.

6. Magasabb generációjú molekuláris klaszter modellek a nano-kaolinitra, az Al- és Si-méhsejtek összekapcsolása

Az 5. fejezetben számos eredmény igazolta a holisztikus molekuláris klaszter modellek alkalmazhatóságát a nano-kaolinitra. Ettől függetlenül még mindig számos korláttal rendelkezik a modell, mint például az ellenionok használata a széleken, vagy a kifelé mutató csoportok ($f\text{HO}^-$, $h\text{O}^{2-}$, $b\text{HO}^-$) hiányos kémiai környezete, vagy a két külön modell használta az Al- és Si-méhsejtre. Ezért ebben a fejezetben az előbb említett hibák kiküszöbölésére koncentrálok. A két méhsejt egy modellben történő összekapcsolását a G_1 modellben oldottam meg, mely neve jelzi már a későbbiekben megjelenő magasabb generációjú modelleket. A G_{1+} modell esetében a belső-hidroxid felett található kifelé mutató felületi-hidroxid (**25. ábra** $\alpha_k\text{-fHO}^-$) hiányos kémiai környezetét próbáltam leírni, továbbá az exfoliált szerkezetre egyfajta referencia szerkezetet megalkotni, mely a fél-empirikus kvantumkémiai módszer validálására alkalmas. A kifelé mutató csoportok teljes körű leírását a magasabb generációjú (G_2 és G_3) modellekkel kívántam megoldani. A periodikus modellek esetében egy kisebb dupla- ζ (SVP) báziskészlettel összehasonlítottam az eddigi eredmények alapján megfelelő tripla- ζ (def2TZVP) báziskészlettel.

6.1. Az egyesített TO-réteg modell (G_1)

Az első generációjú (G_1) molekuláris klaszter modell megalkotását hasonló lépésekben építettem meg, mint a 4. fejezetben bemutatott Al- és Si-méhsejt modelleket. A modell megalkotása azonban három fő lépésre egyszerűsödött le, mely a későbbi magasabb generációjú modellek esetében is alkalmazható (6.2. fejezet). A modell belső szféráját az Al- és Si-méhsejt illetve koordinációs kémiai környezete tartalmazza (**31A. ábra**). Ezt kiegészítettem a külső szférával, ami további 6 Al^{3+} és 6 Si^{4+} iont és a hozzájuk tartozó csoportot tartalmazta ($f\text{HO}^-$, $b\text{HO}^-$, $a\text{O}^{2-}$, $h\text{O}^{2-}$) (**31B. ábra**). A 4. és 5. fejezetben is használt ellenionok (Na^+ , Mg^{2+}) alkalmazásával értem el a semleges szerkezetet (**31C. ábra**). A szerkezet belső koordinátáinak elnevezéseim nem változtattam, a továbbiakban is az előzőekben használtakat alkalmaztam (**19. 25. és 30. ábra**).

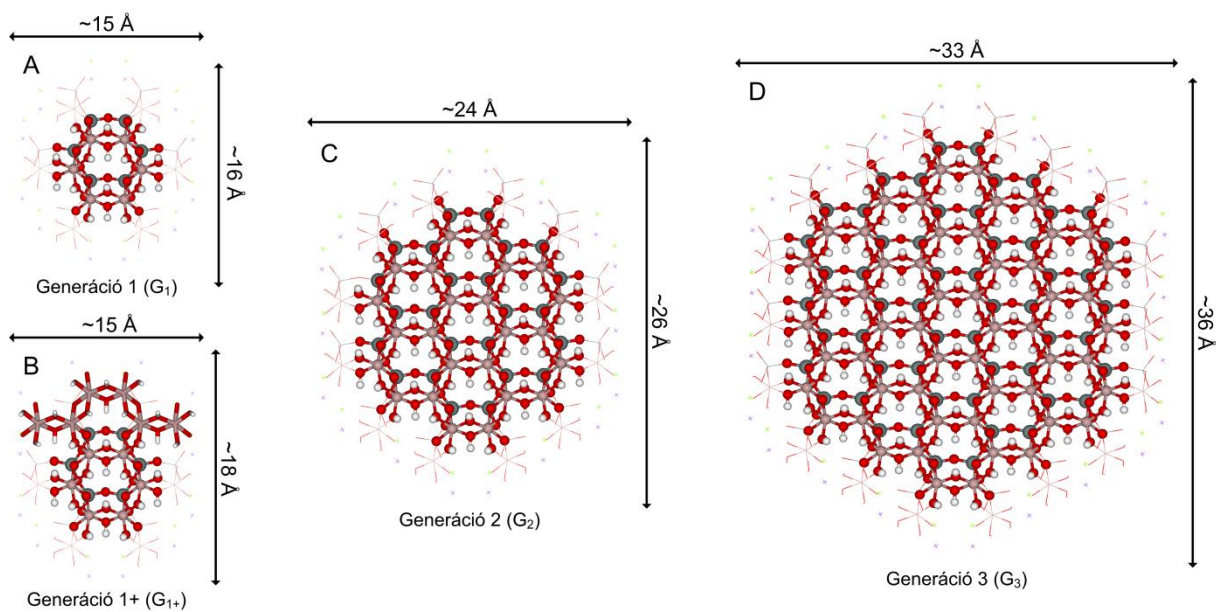


31. ábra: A első generációjú (G_1) molekuláris klaszter modell megalkotásának lépései: (A) Al- és Si-méhsejt, a modell belső koordinációs szférája (B) 6 Si^{4+} és 6 Al^{3+} és hozzájuk tartozó csoportok, a modell külső szférája, (C) Na^+ és Mg^{2+} ellenionok, a modell szélei

6.2. A magasabb generációjú modellek megalkotása (G_{1+} , G_2 , G_3)

Az 5. fejezetben megfigyelt korlátok miatt (kifelé mutató csoportok kémiai környezete hiányos) a magasabb generációjú modellek megalkotását is elvégeztem. Első lépésben G_{1+} esetében az α_k -fHO⁻ csoport kémiai környezetét kívántam leírni. Ez egyfajta átmenet a G_1 és G_2 modellek között, mivel az eddig alkalmazott def2TZVP báziskészlettel a G_2 szintű modell részleges optimalizációja sem volt megoldható. Az összes kifelé mutató csoport kémiai környezetét a G_2 modellel már sikerült leírnom, ahol is a G_1 külső szférájában lévő 6 Al- és Si-méhsejtek már teljesek (**32. ábra** G_2 modell). A G_3 modell már tartalmazza a G_2 méhsejtjeit, továbbá a G_2 modell külső környezetében lévő méhsejtek is teljesek (**32. ábra** G_3 modell). Összefoglalva a G_1 modell 1 darab, a G_2 modell 7 darab, még a G_3 modell már 19 darab Al- és Si-méhsejtet tartalmaz. Természetesen a magasabb generációjú modellel a valóságos nano-kaolinit szerkezetét egyre jobban megközelítettem, azonban ezzel párhuzamosan a számítási idő is exponenciálisan növekedett. Emiatt a sűrűségfüggő

módszerek mellett a különböző fél-empirikus módszerekkel is elvégeztem egy szisztematikus tesztelést, annak céljából, hogy mennyire alkalmasak a magasabb generációjú modellek szerkezeti optimalizálására. Továbbá a periodikus modellek esetében egy dupla- ζ minőségű báziskészlettel (SVP) is végeztem számításokat, melynek következtében akár G_2 nagyságú modellek teljes optimalizációja is elvégezhető (7. és 8. fejezet).



32. ábra: A nano-kaolinitre megalkotott különböző generációjú molekuláris klaszter modellek ellenionok (Na^+ , Mg^{2+}) használatával: G_1 (A, 152 atom, 1200 elektron), G_{1+} (B, 178 atom, 1380 elektron) G_2 (C, 394 atom, 3060 elektron), G_3 (D, 738 atom, 5700 elektron)

6.3. A kristályszerkezetű 1x1x1 periodikus tömbmodell részleges vizsgálata

Mivel a G_1 modell már tartalmazta mindkét méhsejtet (Al és Si), ezért a periodikus 1x1x1 tömbmodell belső szférára vonatkozó belső koordináta értékeinek összegezésére volt szükség, melyeket már az 5. fejezetben is használtam (19. 25. és 30. ábra). Az 1x1x1 tömbmodell esetében, ahogyan eddig is megfigyeltem, minden egyes fHO^- csoport elektrofil (E) vagy hidrogénkötés donor (D) orientációt vett fel, mely összhangba volt $X_{\text{fHO}} \dots \text{O}-\text{H}(\text{fHO}^-)$ szögekkel ($60-120^\circ$) (12. táblázat). Illetve ahogyan az 5.1. fejezetben is megfigyeltem a kristályszerkezetű kaolinit esetében a bHO^- csoport nem mozdult ki a TO-réteg ab síkjából a szomszédos rétegek jelenléte miatt (12. táblázat). A különböző DFT módszerek (GGA és meta-GGA) és kísérleti belső koordináták közötti egyezés a távolság esetében $0,03 \text{ \AA}$ még a szögek esetében 1° . Csupán minimális javulást figyelhettem meg, ha SVP helyett nagyobb def2TZVP báziskészletet használtam. Az eltérés körülbelül $0,02 \text{ \AA}$ volt

a négyzetes középértékben (RMS). Ez azt jelenti, hogy a jelentősen kisebb SVP, dupla- ζ minőségű báziskészlet is jól használható a kaolinit szerkezetének leírásához.

12. táblázat: A választott belső koordináta értékek átlagának és szórásának összehasonlítása az 1x1x1 periodikus tömbmodell és kísérleti eredmények között különböző elméleti módszerek esetében (az E jelölés megfelel az 5.2. fejezetben használt elektrofil orientációnak a fHO⁻ csoport esetében)

Elméleti módszer	1x1x1 periodikus modell				Kísérleti [3]
	BP86/ SVP	PW91/ SVP	PW91/ def2TZVP	TPSS/ SVP	
<i>O-lap</i>					
fHO ⁻ orientáció	EEEEEE	EEEEEE	EEEEEE	EEEEEE	EEEEEE
X _{fHO...} O-H(α_b -fHO ⁻) (°)	66	66	66	66	66
X _{fHO...} O-H(β_k -fHO ⁻) (°)	107	107	107	108	107
X _{fHO...} O-H(β_b -fHO ⁻) (°)	72	72	72	70	73
X _{fHO...} O-H(α_k -fHO ⁻) (°)	115	115	115	115	115
X _{fHO...} O-H(β_b -fHO ⁻) (°)	72	72	72	71	73
X _{fHO...} O-H(β_k -fHO ⁻) (°)	108	107	108	109	107
Al-O(fHO ⁻) (Å)	1,88(0)	1,88(0)	1,87(0)	1,88(0)	1,86(0)
Al-O(bHO ⁻) (Å)	1,95(0)	1,95(0)	1,94(0)	1,95(0)	1,93(0)
Al-O(fHO ⁻)-Al (Å)	105(0)	105(0)	105(0)	105(0)	104(0)
	109(0)	109(0)	109(0)	108(0)	108(0)
<i>Belső környezet</i>					
Al-aO ²⁻ (Å)	2,05(1)	2,04(0)	2,04(1)	2,03(0)	2,02(0)
	1,98(1)	1,98(1)	1,96(1)	1,97(1)	1,96(1)
O(fHO ⁻)...O-H(bHO ⁻) (°)	118	119	120	122	120
hO ²⁻ ...H(bHO ⁻) (Å)	2,92	2,89	2,88	2,85	2,83
hO ²⁻ ...H-O(bHO ⁻) (°)	126	126	129	132	127
<i>T-lap</i>					
Si-aO ²⁻ (Å)	1,64(0)	1,64(0)	1,62(0)	1,64(0)	1,61(0)
Si-hO ²⁻ (Å)	1,67(0)	1,67(0)	1,65(0)	1,66(0)	1,64(0)
Si-(hO ²⁻)-Si (°)	138(0)	138(0)	140(0)	139(0)	138(0)
	127(0)	127(0)	129(0)	128(0)	128(0)

A legnagyobb eltérés a belső környezetnél volt megfigyelhető, ahol is a bHO⁻ csoportok orientációja, mint a kaolinit legérzékenyebb molekuláriszei (5.1. fejezet) jelentősen változtak annak függvényében, hogy a hO²⁻...H(bHO⁻) ion/dipólus kölcsönhatás vagy az Al-O(bHO⁻) kovalens kötés érvényesült jobban. A meta-GGA (TPSS) funkcionál adta a legjobb egyezést a kísérleti értékhez képest a hO²⁻...H(bHO⁻) távolság esetében (0,02 Å), még a hO²⁻...H-O(bHO⁻) szög pedig a legrosszabb egyezést (5°). A GGA funkcionál (BP86) esetében a trend megváltozott és a távolságnál 0,09 Å, még a szögnél 1° eltérés volt megfigyelhető a kísérleti értékhez képest. A másik GGA (PW91) funkcionál használatával javulás történt a távolság esetében (0,06 Å), viszont nagyobb báziskészlet (def2TZVP) használatával csak minimális

volt a javulás (0,05 Å). Ahhoz, hogy még jobban reprodukálni tudjam a kísérleti értékeket diszperziós korrekciót szükséges használni, amit a rendelkezésemre álló modellezési szoftver nem tartalmaz periódusos modellekre.

6.4. A nano-kaolinit referencia szerkezetének definiálása a G_{1+} molekuláris klaszter modell és a 2x2 periodikus rétegmodell segítségével

Az Al- és Si-méhsejthez tartozó belső koordináta értékek megállapítására a G_{1+} modellt használtam, ezzel egyfajta referencia szerkezetet definiálva a nanoszerkezetre. Ahogy azt már az 5. fejezetben is megtettem, a molekuláris klaszter modellel számolt értékeket a 2x2 periodikus rétegmodellel számolt eredményekkel validáltam. A G_{1+} modell esetében részleges optimalizációt alkalmaztam, a belső rész atomjai közül a következők mozghattak szabadon: 6 Al^{3+} , 6 Si^{4+} , 6 fHO^- , 6 hO^{2-} , 6 aO^{2-} és 2 bHO^- . Ugyanazokat a változásokat követtem nyomon, mint az előző fejezetben csak most egy modell használatával. Az optimalizációt követően hasonló jelenségeket figyeltem meg, mint az 5. fejezetben külön-külön vizsgálva a bHO^- , fHO^- és hO^{2-} csoportokat. Azaz a fHO^- csoportok esetében a bHO^- csoport feletti α - fHO^- csoportok behajolnak (nukleofil orientáció - N), még az aO^{2-} feletti csoportok (β - fHO^-) megmaradnak a TO-réteg *ab* síkjára merőleges pozícióban (elektrofil orientáció – E). Ez összhangban van $X_{fHO...O-H(fHO^-)}$ szögekkel, melyet az 5.2. fejezetben is már definiáltam, azaz 0-60° és 120-180° között nukleofil, még 60-120° között elektrofil az orientáció. Ugyanúgy megfigyeltem a bHO^- csoport TO-réteg *ab* síkjából történő „kinyílását”. Illetve a befelé mutató hO^{2-} csoportok a Si-méhsejt középpontja fele húzódtak, a kifelé mutatók pedig a szomszédos méhsejt középpontja felé, ahogy azt az 5.3. fejezetben is megfigyeltem. Tehát elmondható, hogy a G_{1+} modell az összes jelenséget visszaadja, amit az eddigi vizsgálatok alapján tapasztaltam. A **13. táblázat** összefoglalja az említett változásokat. Ezek a változások ugyanúgy megfigyelhetők a 2x2 periodikus rétegmodellel számolt eredményeknél. Figyelemre méltó az is, hogy az 5.2.4. fejezetben (**26. ábra**) megfigyelt lehetséges befelé mutató fHO^- csoportok kombinációja, amikor is két fHO^- csoport befordul még egy merőleges orientációban marad, a periodikus rétegmodellnél is megfigyelhető (**13. táblázat**, BP86/def2TZVP – NENNEE és BP86/def2TZVP – NENNEE). Ahogy az 1x1x1 periodikus tömbmodell esetében is (**12. táblázat**) a 2x2 periodikus rétegmodell esetében is elhanyagolható a két báziskészlet (SVP és def2TZVP) közötti különbség a szerkezeti eredmények alapján.

13. táblázat: A G_{1+} modell és 2x2 periodikus rétegmodell belső koordinátáinak összehasonlítása különböző elméleti kémiai módszerek függvényében (az E és N jelölés megfelel az 5.2. fejezetben használt elektrofil és nukleofil orientációnak a fHO^- csoport esetében)

	G_{1+} molekuláris klaszter modell				2x2 periodikus rétegmodell				
	BP86/ def2TZVP	PW91/ def2TZVP	B3LYP/ def2TZVP	B3LYP/ def2TZVP /PCM	BP86/ def2TZVP	BP86/ def2TZVP	BP86/ SVP	BP86/ SVP	TPSS/ def2TZVP
<i>O-lap</i>									
fHO^- orientáció	NNENEN	NNENEN	NNENEN	NNENEN	NEENEE	NENNEE	NEENEN	NENNEE	NEENEE
$X_{fHO\dots}O-H(\alpha_b-fHO^-)$ (°)	1	0	6	7	11	11	2	11	1
$X_{fHO\dots}O-H(\beta_k-fHO^-)$ (°)	175	175	171	172	77	83	77	83	72
$X_{fHO\dots}O-H(\beta_b-fHO^-)$ (°)	93	91	80	83	116	27	91	27	102
$X_{fHO\dots}O-H(\alpha_k-fHO^-)$ (°)	177	177	179	178	177	170	179	170	177
$X_{fHO\dots}O-H(\beta_b-fHO^-)$ (°)	92	90	78	82	98	103	81	103	80
$X_{fHO\dots}O-H(\beta_k-fHO^-)$ (°)	176	175	171	172	93	88	159	88	95
Al-O(fHO^-) (Å)	1,92(1)	1,92(1)	1,91(2)	1,91(1)	1,94(2)	1,94(2)	1,93(2)	1,94(2)	1,93(2)
Al-O(bHO^-) (Å)	1,91(0)	1,91(0)	1,89(8)	1,91(2)	1,90(1)	1,91(2)	1,91(1)	1,91(2)	1,90(1)
Al-O(fHO^-)-Al (°)	100(0)	100(0)	101(1)	101(1)	101(1)	101(1)	101(0)	101(1)	101(1)
	103(1)	104(0)	103(1)	105(0)	103(2)	103(1)	103(2)	103(1)	103(1)
<i>Belső környezet</i>									
Al- aO^{2-} (Å)	1,99(3)	1,99(3)	1,98(1)	1,99(3)	1,96(1)	1,95(3)	1,95(3)	1,95(3)	1,95(1)
	1,94(1)	1,94(1)	1,90(0)	1,94(1)	1,94(0)	1,95(1)	1,94(0)	1,94(1)	1,93(0)
O(fHO^-)...O-H(bHO^-) (°)	126	125	148	140	150	157	151	157	151
$hO^{2-}\dots H(bHO^-)$ (Å)	2,79	2,79	2,53	2,63	2,41	2,30	2,37	2,30	2,41
$hO^{2-}\dots H-O(bHO^-)$ (°)	128	128	163	150	165	172	165	172	168
<i>T-lap</i>									
Si- aO^{2-} (Å)	1,64(0)	1,63(0)	1,65(0)	1,63(0)	1,65(0)	1,67(0)	1,67(0)	1,67(0)	1,65(0)
Si- hO^{2-} (Å)	1,64(0)	1,64(0)	1,61(1)	1,63(0)	1,63(0)	1,65(0)	1,65(0)	1,65(0)	1,63(0)
Si-(hO^{2-})-Si (°)	138(1)	139(1)	145(1)	141(1)	143(0)	140(1)	140(1)	140(1)	143(0)
	128(0)	128(0)	132(0)	130(0)	130(0)	127(1)	127(1)	127(1)	130(0)

Az Al-O(fHO⁻) távolság a nanoszerkezetenél 0,04-0,08 Å-el hosszabb a kristályszerkezethez képest. A legnagyobb eltérést a 2x2 periodikus rétegmodell adta függetlenül az alkalmazott DFT módszertől és báziskészlettől. Természetesen az Al-O távolságok változása következtében, az Al-O-Al szögek is változnak a kristályszerkezethez képest. Azonban fontos kiemelni a G₁₊ modell korlátait is, miszerint azon bHO⁻ csoportnak a kémiai környezete, mely a központi Al-méhsejtből kifelé mutat, nem írja le helyesen. Ahogy az előzőekben már említettem ez csak a G₂ modellel korrigálható. Polarizálható kontinuum modell alkalmazása esetében csak az Al-O(bHO⁻) távolságnál tapasztaltam jelentős változást (1,89 Å és 1,91 Å, B3LYP/def2TZVP).

A kristályos és nano-kaolinit között további szerkezeti különbségeket lehetett felfedezni, ha megfigyeltem a TO-réteg belső környezetét. Az Al-aO²⁻ kötéstávolságok esetében aszimmetria volt megfigyelhető a kristályszerkezetenél (**12. táblázat**). A két réteg közötti elcsúszás egy hosszabb és egy rövidebb Al-aO²⁻ távolságot produkál (2,04 Å és 1,97 Å – számolt; 2,02 Å és 1,96 Å – kísérleti). Azonban ez az aszimmetria eltűnt a 2x2 rétegmodell esetében (1,95 Å és 1,94 Å). A molekuláris klaszter modellek esetében is megfigyelhető volt ez az aszimmetria (2,00 Å és 1,87 Å), de ez csökkent a PCM solvatációs modell használata esetén (2,00 Å és 1,94 Å).

Nemcsak az O-lap, hanem a T-lap változásait is követtem. Az Si-O(aO²⁻) kötések megnyúltak a periodikus rétegmodell esetében a kristályszerkezethez képest 0,03-0,06 Å. Ezt a torzulást a klaszter modell is reprodukálta (0,02-0,04 Å). A Si-O(hO²⁻) kötések esetében az eltérés a kristályszerkezethez képest (0,02 Å) ugyanakkora volt, mint a Si-O(aO²⁻) kötések esetében. Ez természetesen csak akkor lehetséges, ha Si-O-Si szögek jelentősen változtak (**13. táblázat**). Az Al-O-Al szögekkel ellentétben a Si-O-Si szögek 2-11°-al jobban kinyíltak az eredetihez képest.

A kristályszerkezet, periodikus és molekuláris klaszter modell közti különbségek összefoglaló értékeléseként kiszámoltam a négyzetes középértéket (RMS) a távolságok és a szögek esetében, súlyozva az előfordulással. A periodikus 2x2 rétegmodell 0,09-0,11 Å és 13-16° RMS eltérést mutatott az eredeti kristályszerkezethez képest. A számszerűsített eltérés jól érzékeltette a kísérleti kristályszerkezet és a nem kristályos nanoszerkezet közötti különbséget. Ez a megfigyelés általánosítható volt, mivel a kísérleti és számolt kristályszerkezet telített báziskészletet használva jó egyezést mutatott függetlenül attól, hogy milyen funkcionált alkalmaztam. A molekuláris klaszter modellnél a távolság (0,03-0,07 Å) és a szög RMS értéke (3-14°) szélesebb tartományban változott. A legmagasabb szintű (BP86/def2TZVP) periodikus rétegmodell és a legmagasabb szintű (B3LYP/def2TZVP)

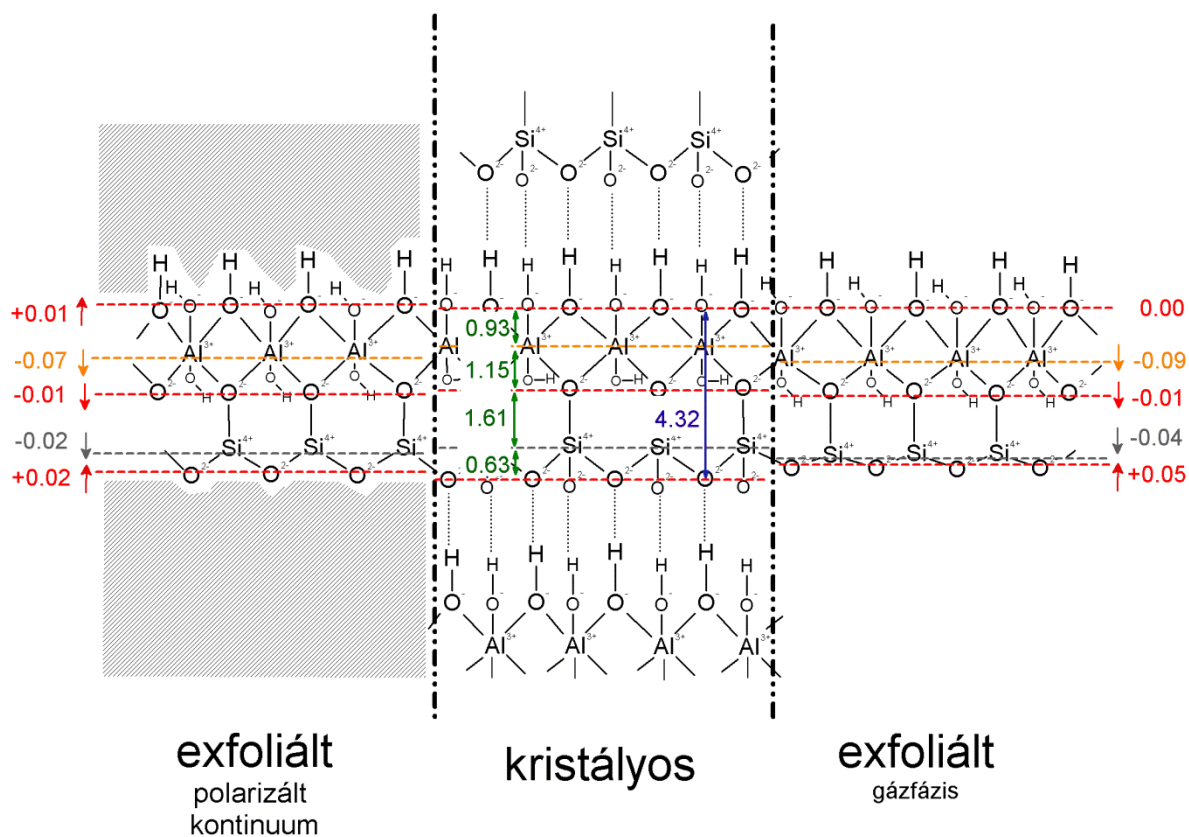
molekuláris klaszter modell jó egyezést adott a szerkezeti RMS értékekre vonatkozóan (0,03 Å és 2°).

Figyelembe véve a nagyszámú egyéni eltéréseket (**13. táblázat**), további elemzést is végeztem, ahol a hat O(fHO⁻), Al³⁺, aO²⁻, Si⁴⁺ és hO²⁻ atomok által kijelölt központok (X_{fHO}, X_{Al}, X_{aO}, X_{Si}, X_{hO}) eltérését figyeltem meg a kísérleti szerkezethez képest. A **14. táblázatban** összefoglaltam a kapcsolódó adatokat, kiszámoltam a teljes eltérést (δ), illetve a csak a kristályszerkezeti *c* irányban történő eltérést (*z*). A periodikus modellek esetében ilyen vizsgálatot nem tudtam elvégezni, mivel az optimalizáció során minden atom mozog és a referencia pozíció ilyenkor megszűnik. Azonban a **13. táblázatban** látható belső koordináták változása alapján a megfigyelt trendek valószínűleg alkalmazhatók a periodikus rétegmodellre is.

14. táblázat: A különböző síkok változása a G₁₊ klaszter modell esetében a kristályszerkezethez képest (*z* értékek +/- jelzése a külső/belső környezet felé történő változást mutatja)

	HF/ def2TZVP		B3LYP/ def2TZVP		B3LYP/ def2TZVP/ PCM		BP86/ def2TZVP/ PCM		PW91/ def2TZVP/ PCM	
	δ	<i>z</i>	δ	<i>z</i>	δ	<i>z</i>	δ	<i>z</i>	δ	<i>z</i>
$\delta(X_{fHO})$	0,04	-0,03	0,01	+0,00	0,01	+0,01	0,03	+0,03	0,02	+0,02
$\delta(X_{Al})$	0,11	-0,11	0,09	-0,09	0,07	-0,07	0,07	-0,06	0,07	-0,06
$\delta(X_{aO})$	0,06	-0,03	0,03	-0,01	0,03	-0,01	0,02	+0,00	0,02	+0,01
$\delta(X_{Si})$	0,06	-0,05	0,05	-0,04	0,02	-0,02	0,02	-0,01	0,02	-0,01
$\delta(X_{hO})$	0,08	+0,05	0,05	+0,05	0,02	+0,02	0,01	+0,01	0,01	+0,00

Az X_{aO} központot kivéve az összes központ elmozdulást mutatott a *c* irányban, mely merőleges a TO-rétegre. A táblázatban található +/- jelek jelzik a *z* irányban történő elmozdulás irányát. A molekuláris klaszter modell optimalizált szerkezeténél a TO-réteg jelentősen összehúzódik PCM használata nélkül. PCM használata esetén nem ilyen jelentősek ezek a változások, kivéve az Al³⁺ ionoknál. A **33. ábra** jól mutatja ezeket a változásokat az exfoliált kaolinit esetében a különböző szintek/központok esetében a külső kémiai környezet függvényében. Talán az egyenként vett változások (0.02-0.09 Å) nem annyira jelentősek, de együttesen már drámai szerkezeti átrendezés jelenhet meg. Fontos még megemlíteni, hogy a **13. táblázatban** található Al-O-Al és Si-O-Si szögek változása összhangban van az **33. ábrán** látható szerkezeti változásokkal.



33. ábra: A különböző ionok által kijelölt síkok változása az eredeti és a nano TO-réteg esetében a külső kémiai környezet hiányában (B3LYP/def2TZVP) és jelenlétében (B3LYP/def2TZVP/PCM)

6.5. G_{1+} modell szerkezeti optimalizációja, a fél-empirikus és DFT módszerek összehasonlítása

A G_{1+} modell még mindig bizonyos korlátokkal bír (ellenionok a szélén, kifelé mutató csoportok nem teljes kémiai környezete). Ezeket a korlátokat a G_2 modellel orvosolni lehet, de ez a modell összesen 414 atomot tartalmazott (**32. ábra**), ezért DFT módszer használata során jelentős számítási idővel kellett számolni. Ehhez már fél-empirikus módszer alkalmazása vált szükségessé, ezért különböző fél-empirikus módszereket (PM6, PM7, /COSMO) teszteltem a G_{1+} modell segítségével. Hasonlóan, mint az előző fejezetben részleges optimalizációt végeztem, így a modell belső szférájának csak bizonyos atomjai mozoghattak (6 Al^{3+} , 6 Si^{4+} , 6 fHO^- , 6 hO^{2-} , 6 aO^{2-} és 2 bHO^-).

A **15. táblázat** tartalmazza az eddig alkalmazott belső koordináták kvantitatív elemzését a különböző fél-empirikus módszerek használata esetén. A PM6 módszerrel számolt szerkezet nagy eltérést mutatott a B3LYP/def2TZVP módszerrel számolt értékhez képest. Az RMS eltérés a DFT módszerhez képest a távolságok esetében 0.2 Å még a szögekénél 30°. Csak a

fHO⁻ csoportok orientációja felelt meg a referencia értékeknek. Az Al-O(fHO⁻) távolság nagymértékben megnyúlt (0.04-0.08 Å), még az Al-O(bHO⁻) esetében a távolság rövidült. A TO-réteg belső környezete egy kicsivel jobb egyezést mutatott, de a bHO⁻ csoportok pozíciója és orientációja teljesen eltért, mivel az O-lap felé mutattak és nem a T-lap felé. A hosszabb Si-aO²⁻ és a rövidebb Si-hO²⁻ távolságok is eltérést mutattak.

15. táblázat: G₁₊ modell belső koordinátáinak összehasonlítása különböző fél-empirikus módszerek alkalmazása esetében (az E és N jelölés megfelel az 5.2. fejezetben használt elektrofil és nukleofil orientációnak a fHO⁻ csoport esetében)

Elméleti módszer	PM6	PM7	PM6 /COSMO	PM6+DH2 /COSMO	PM7 /COSMO
<i>O-lap</i>					
fHO ⁻ orientáció	NEENEE	NNNNNN	NEENEE	NEENEE	NNNNEN
X _{fHO} ...O-H(α _b -fHO ⁻) (°)	3	213	6	5	209
X _{fHO} ...O-H(β _k -fHO ⁻) (°)	73	197	83	83	192
X _{fHO} ...O-H(β _b -fHO ⁻) (°)	128	1	102	93	186
X _{fHO} ...O-H(α _k -fHO ⁻) (°)	168	208	174	175	207
X _{fHO} ...O-H(β _b -fHO ⁻) (°)	114	2	100	98	85
X _{fHO} ...O-H(β _k -fHO ⁻) (°)	59	195	80	82	195
Al-O(fHO ⁻) (Å)	1,96(5)	1,97(2)	1,94(2)	1,94(2)	1,97(2)
Al-O(bHO ⁻) (Å)	1,89(0)	1,93(1)	1,89(0)	1,89(0)	1,92(0)
Al-O(fHO ⁻)-Al (Å)	1,91(0)	1,91(1)	1,91(1)	1,91(1)	1,93(1)
	96(2)	97(1)	97(3)	97(3)	96(1)
	100(4)	97(1)	105(3)	105(3)	99(1)
<i>Belső környezet</i>					
Al-aO ²⁻ (Å)	1,95(2)	2,03(4)	1,96(4)	1,97(5)	2,04(1)
	1,89(3)	1,94(2)	1,92(1)	1,92(1)	1,98(2)
O(fHO ⁻)...O-H(bHO ⁻) (°)	90	156	108	103	120
hO ²⁻ ...H(bHO ⁻) (Å)	3,19	2,60	3,10	3,11	2,92
hO ²⁻ ...H-O(bHO ⁻) (°)	78	155	99	97	120
<i>T-lap</i>					
Si-aO ²⁻ (Å)	1,64(1)	1,64(2)	1,59(1)	1,59(1)	1,60(2)
Si-hO ²⁻ (Å)	1,65(2)	1,59(3)	1,66(1)	1,66(1)	1,62(2)
	131(7)	151(4)	133(2)	131(3)	143(4)
Si-(hO ²⁻)-Si (°)	141(7)	134(2)	133(1)	136(2)	131(2)

A PM7 módszerrel a számolt szerkezet esetében a fHO⁻ csoportok jobban befordultak (X_{fHO}...O-H > 180°, **15. táblázat**), ami azzal magyarázható, hogy a gázfázisban a külső kémiai környezet hiánya miatt az intermolekuláris kölcsönhatások jelentősége jelentősen megnőtt. Az Al-O távolságoknál már javulás volt tapasztalható a PM6 módszerhez képest, de azok még mindig túl hosszúak voltak. A belső környezet már jobban hasonlított a referencia szerkezetéhez, beleértve a bHO⁻ csoportok orientációját. Az Si-O távolságok esetében a PM7 módszerrel számolt értékek jobban megközelítették a referencia értékeket

(B3LYP/def2TZVP), mint a PM6 esetében. Ezek a javulások az RMS értékekben is megfigyelhetők voltak: a távolságok esetében már csak 0.04 Å még a szögek esetében 5° volt az eltérés a referenciához képest. Összehasonlítva a PM6 módszerrel, a PM7 módszer egy nagyságrenddel jobb eredményeket adott. A tapasztalt szerkezeti különbségek alapján elmondható, hogy a PM7 módszer paraméterei már jobbak a PM6 módszerénél a nano-kaolinit szerkezetének szempontjából, de összevetve a DFT eredményekkel további paraméterezésre lenne szükség.

Annak érdekében, hogy a fHO⁻ csoportok orientációjában jelentkező problémát kezelni tudjam mind a PM6 és PM7 módszerek esetében polarizálható kontinuum modellt (COSMO) alkalmaztam. Továbbá empirikus diszperziót és hidrogénkötés korrekciót (DH2) [100] is használtam a PM6 módszernél.

Valamely javulás ugyan elérhető volt a X_{fHO...O-H} értékek esetében, de a fHO⁻ csoportok orientációjában nem volt jelentős változás. Az RMS értékek alapján a PM6 módszer esetében javulást értem el COSMO használatával (0,10-0,11 Å és 20-22°), viszont a PM7 módszer esetében bizonyos fokú romlást figyeltem meg a gázfázishoz képest (0,09 Å és 14°). Ez az inkonzisztencia az empirikus paraméterezésnek tudható be, ahol a törvényszerűségek nem garantáltak.

Összességében elmondható, amíg az 5. fejezetben a fél-empirikus módszer megfelelően bizonyult előoptimalizációs vizsgálatokra, addig az eddig megfigyelt DFT módszerrel kapott szerkezeti változásokat már nem adta vissza megfelelően

6.6. Következtetések

Az eddigi eredmények alapján több esetben is helyt állt már a molekuláris klaszter modell a nano-kaolinit vizsgálatában. A számítási idő szempontjából fontos kiemelni, hogy a molekuláris klaszter modell telített báziskészlet használatával a számítási idő másfél nagyságrenddel kevesebb volt, mint a hasonló méretű periodikus rétegmodell GGA szintű funkcionál használatával és PBC alkalmazásával. A molekuláris klaszter modell másik előnye, hogy gyakorlatilag minden DFT módszeren alapuló elméleti szint hasonló optimalizált szerkezete ad a nano-kaolinitra. Ez azért előnyös, mert a szerves/szervetlen adszorbens/reagens vegyületek tudják meghatározni az optimális DFT módszert, anélkül, hogy a kaolinit szerkezetét a reagensek alapján történő választása jelentősen befolyásolná. Továbbá a molekuláris klaszter modell esetében a nanorészecske egyes részei (különböző felületek és szélek) egyszerre egy modellen vizsgálható, még a periodikus modell esetében külön-külön modellek létrehozása szükséges.

A magasabb generációjú modellek segítségével (G_2 modell, 7. fejezet) sikerült kiküszöbölni az 5. fejezetben megfigyelt kifelé mutató csoportok viselkedésében tapasztalt hibákat. Továbbá a széleken található ellenionok helyett protonok alkalmazásával a valóságos nano-kaolinit szerkezetét is egyre jobban megközelítettem (G_2 modell, 7. fejezet).

7. Az ideális szerkezetű nano-kaolinit modell megalkotása

A 6. fejezetben bemutatam a nano-kaolinit modell első három generációjának megalkotását. Annak érdekében, hogy tetszőleges generációjú modellt hozhassak létre, a kaolinit periodikus tulajdonságai alapján megalkottam a modellalkotáshoz szükséges matematikai szabályokat. A 6. fejezetben a periodikus modelleknél alkalmazott kisebb dupla- ζ (SVP) báziskészlet is alkalmas volt a nano-kaolinit szerkezet leírására a tripla- ζ (def2TZVP) báziskészlettel szemben. A szerkezet báziskészlet függőségét megvizsgáltam a molekuláris klaszter modell esetében is. Az ellenionok használatával (Na^+ , Mg^{2+}) megalkotott nanorészecske számos problémát okoz a kémiai reaktivitás tanulmányozásában, ezért az irodalom segítségével megvizsgáltam a szélek protonálódását. A szélek protonálódásával már létrehozható egy ideális hibáktól mentes nano-kaolinit modell, melynek következtében teljes szerkezeti optimalizáció is elvégezhető. A teljes szerkezeti optimalizációval ismét összehasonlítottam az *ab initio* és fél-empirikus kvantumkémiai módszerek pontosságát. Továbbá megvizsgáltam a nano-kaolinit modell másodlagos szerkezetét, morfológiáját és összehasonlítottam a kísérleti megfigyelésekkel. A teljes optimalizációt követően a G^2 modellre frekvencia számítást végeztem és a központi Al- és Si-méhsejt rezgési spektrumát összehasonlítottam a kísérleti rezgési spektrummal.

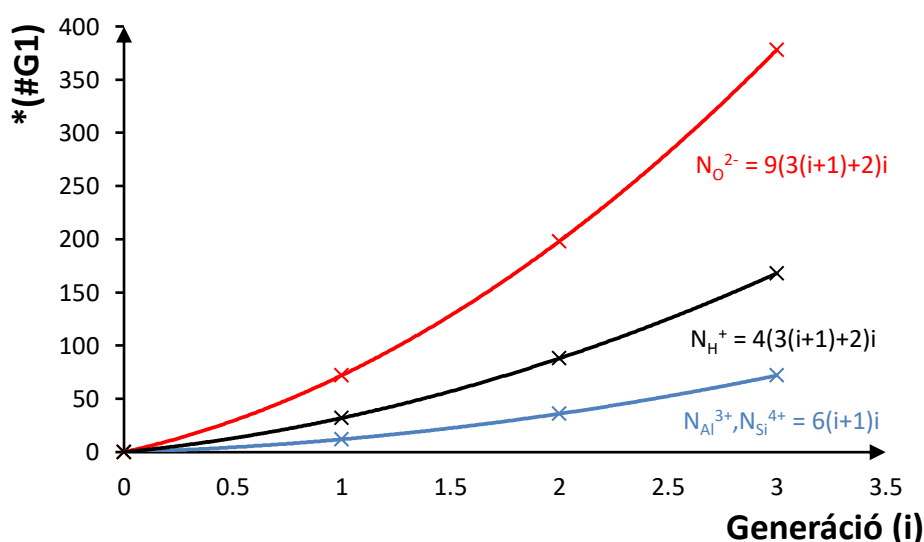
7.1. A nano-kaolinit molekuláris klaszter modelljének megalkotásához szükséges matematikai szabályok

A kristályszerkezetű kaolinit periodikus tulajdonsága alapján megállapítottam azokat a matematikai szabályokat, melyekkel meghatározható az (1) Al^{3+} , Si^{4+} kationok, (2) hO^{2-} , aO^{2-} , bHO^- , fHO^- anionok és (3) a széleken lévő semlegesítéshez szükséges protonok száma, töltése és a kristályszerkezetben levő atomi helyzete. Ezen szabályok alkalmasak egy tetszőleges generációjú ideális szerkezetű nanorészecske algoritmizált megépítéséhez.

A nano-kaolinit modell első három generációja 24, 72 és 144 Al^{3+} és Si^{4+} iont tartalmaz (35. ábra). Ezen generációk 1, 7 és 19 Al- és Si-méhsejtet tartalmaznak, ahogy azt már a 6.2. fejezetben részletesen bemutatam. Az Al^{3+} és Si^{4+} ionok számának változására illesztett másodfokú egyenlet alapján a $N_{\text{Al}^{3+}}$, $N_{\text{Si}^{4+}} = 6(i+1)i$ összefüggés segítségével határozható meg a szükséges atomok száma egy tetszőleges generációjú (i) modellre (34. ábra). Továbbá a kationok számával a $q_{\text{Al}^{3+}} = +18(i+1)i$ és $q_{\text{Si}^{4+}} = +24(i+1)i$ egyenletekkel a modell teljes kationos töltése is megállapítható. Ezt ellensúlyozzák az oxigén anionok negatív töltése.

Az O^{2-} anionok számának vizsgálatakor nem tettem különbséget az oxid és hidroxid csoportok között. Az anionok száma 72 (G_1), 198 (G_2) és 378 (G_3) az első három generáció

esetében. A **34. ábrán** megfigyelhető, hogy az oxid anionok változása a generáció (i) függvényében kevésbé triviálisabb, mely alapján a következő $N_{O^{2-}} = 9(3i+5)i$ egyenlet írható fel, illetve ezzel párhuzamosan a negatív töltésre a következő $q_{O^{2-}} = -18(3i+5)i$ egyenletet kapom. A felületi- és belső-hidroxid csoportokhoz tartozó protonok száma 32, 88 és 168 az első három generáció esetében, mely alapján a $N_{H^+} = q_{H^+} = 4(3i+5)i$ egyenletet kapom (**34. ábra**). Megvizsgálva részletesebben az O^{2-} anionok számának alakulását a $9(3i+5)i$ összegyenletet a $(3(3(i+1)+2)i)$ (felületi-hidroxid), $(1(3(i+1)+2)i)$ (belső-hidroxid), $(2(3(i+1)+2)i)$ (apikális-oxid) és $(3(3(i+1)+2)i)$ (hídállású-oxid) egyenletekre lehet felbontani, mely megfelel az Al^{3+} és Si^{4+} ionok körül megtalálható különböző típusú oxidok számával.

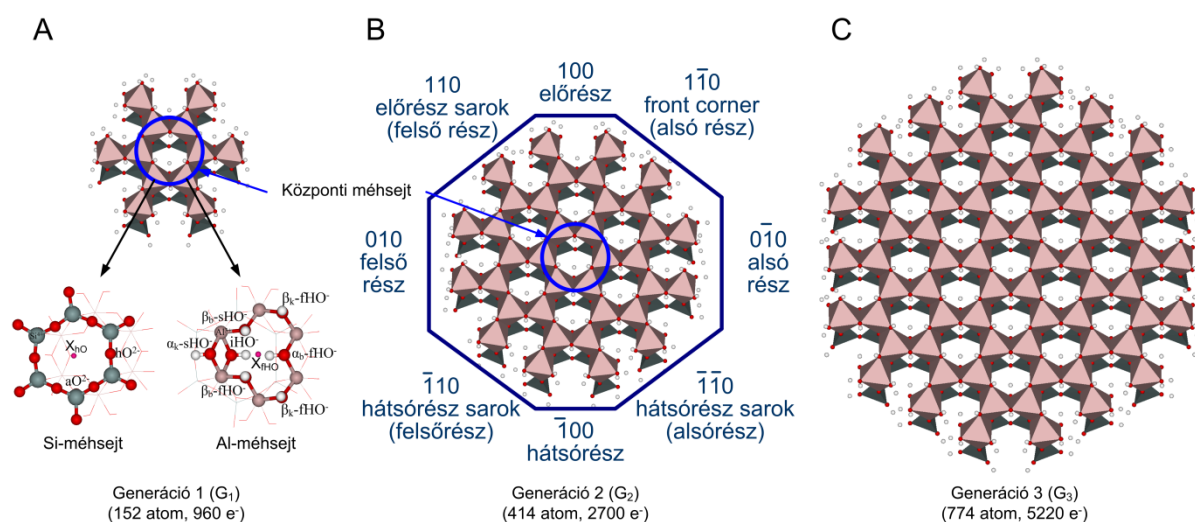


34. ábra: Másodfokú összefüggés a molekuláris klaszter modell generációja (i) és az Al^{3+} és Si^{4+} ionok (kék vonal), protonok (fekete vonal) és oxidok (piros vonal) száma között

A **16. táblázat** alapján a klaszter modell teljes töltése mindig $-28i$, melyet semlegesíteni kell, hogy ideális hibáktól mentes nanorészecske modellt tudjak megalkotni. Ez elérhető kationok (Na^+ , Mg^{2+}) alkalmazásával (4. fejezet), de ahhoz hogy a nanorészecske reaktivitását vizsgálni tudjam és összehasonlítható legyen a kísérleti értékekkel ez a megoldás már nem fogadható el. Ezért ahogy azt a 7.2. fejezetben bemutatom a szélek protonálódása mellett döntöttem, melyet az irodalom segítségével végeztem el, hogy elérjem a semleges szerkezetet.

16. táblázat: A különböző ionok (Al^{3+} , Si^{4+} , O^{2-} , H^+) száma és töltése (N az ionok számát q a hozzájuk kapcsolódó töltést jelenti) és az összes elektronok száma a generáció (i) függvényében.

		Al^{3+}	Si^{4+}	O^{2-}				H^+	összes elektron	teljes töltés
				fHO^-	iHO^-	aO^{2-}	hO^{2-}			
G_1	N	12	12	24	8	16	24	32	960	-28
	q	+36	+48		-144			+32		
G_2	N	36	36	66	22	44	66	88	2700	-56
	q	+108	+144		-396			+88		
G_3	N	72	72	126	42	84	126	168	5220	-84
	q	+216	+288		-756			+168		
G_4	N	120	120	204	68	136	204	272	8520	-112
	q	+360	+480		-1224			+272		
...										
G_i	N	$6(i+1)i$	$6(i+1)i$		$9(3(i+1)+2)i$			$4(3(i+1)+2)i$	$(390i+570)i$	$-28i$
	q	$18(i+1)i$	$24(i+1)i$		$-18(3(i+1)+2)i$					



35. ábra: A molekuláris nano-kaolinit modell első három generációja (A-C) az előző fejezetekben bemutatott belső koordinátákkal, Al- és Si-méhsejttel (A), és a G_2 modell esetében definiált különböző szélekkel (B).

7.2. A nano-kaolinit széleinek protonálódási állapota

Az 5. és 6. fejezet alapján a G_1 modell bizonyítottan nem megfelelő a központi Al- és Si-méhsejt kémiai környezetének leírására a modelltől kifelé mutató fHO^- és hO^{2-} csoportok miatt. Ennek következtében a G_2 modellt használtam a protonálódási állapot kidolgozására, melynél további 6 méhsejt veszi körbe a központi méhsejtet. Ahogy az a **16. táblázatban** megfigyelhető a G_2 modell töltése negatív ($-28i$, ahol i a generáció számát jelenti), melyet semlegesíteni kell. Az 4-6. fejezetek alapján Na^+ és Mg^{2+} ellenionokat használtam a széleken lévő Al^{3+} és Si^{4+} és hozzájuk kapcsolódó csoportok helyet. Azonban az ideális nanorészecske

modell esetében protonok használata szükséges a széleken. Ezért több lépésben általános protonálódási szabályokat állítottam fel a szélek semlegesítése céljából.

A nano-kaolinit oktaéderes és tetraéderes lap szélein hídállású-oxid (hO^{2-}), apikális-oxid (aO^{2-}), belső-hidroxid (bHO^-) és felületi-hidroxid (fHO^-) csoportok találhatóak.

7.2.1. Intuitív protonálódási vizsgálat

Kiindulási pontként a G_2 modell -56 töltéssel rendelkező szerkezetét választottam. Ezt a modellt egyrétegű vízburokkal vettem körbe, mely összesen 673 víz molekulát tartalmazott (G_2 -A szerkezet). Az atomok száma (2377) és emiatt a jelentősen megnövekedett számítási időigény a fél-empirikus kvantumkémiai PM7/COSMO módszer (MOPAC szoftver) választását indokolta. Figyelembe véve azt, hogy a Gaussian09 szoftver potenciális felület keresési algoritmus jelentősen fejlettebb a MOPAC szoftver optimalizációs algoritmusánál, a szoftver csomagban található PM6 módszerrel is elvégeztem a szerkezeti optimalizációt. Azonban mindkét módszernél (PM7/COSMO, PM6) O-O kötések (peroxid anion) kialakulását vagy Al^{3+} és Si^{4+} ionok protonálódását (hibrid ligandum képződése) figyeltem meg. Ezek alapján megállapítottam, hogy fél-empirikus módszerek nem képesek a jelentős negatív töltést (-56 a G_2 modell) kezelni. Habár ez kémiaileg egy megfelelő eljárás lehetne a szélek protonálódási állapotának megállapítására a potenciális energia felület komplexitása miatt ez az út nem járható. Ezért a további lépésekben irodalmi példákban megfogalmazott protonálódási állapotokat vettem alapul.

A legfontosabb kísérleti tanulmány a szélek protonálódásával kapcsolatban Norman és munkatársainak [101] vizsgálatai, melynél kristálynövekedési elméletet alkalmaztak a rétegszilikátok széleinek leírásához, pH 1-9 tartományban. A **35B. ábrán** bemutatott szélek alapján hasonló széleket definiáltak csak más elnevezéssel. A tanulmányban A-, B- és C-oldalokról beszélnek, mely megfelel az általam használt (110), (100), ($\bar{1}\bar{1}0$) (A-oldal), (010), ($0\bar{1}0$) (B-oldal), és ($\bar{1}10$), ($\bar{1}00$), ($\bar{1}\bar{1}0$) (C-oldal) széleknek. Semleges pH esetében a B-oldalnál az Al^{3+} és Si^{4+} ionok csak sz- HO^- csoportokat tartalmaznak, még savas közegben sz- OH_2 csoportok is lehetségesek. Az A- és C-oldaloknál függetlenül a pH-tól sz- OH_2 található az Al^{3+} ionhoz koordinálva, még a aO^{2-} csoport megmarad protonátlan állapotban, illetve savas közegben sz- HO^- csoport jelenik meg a Si^{4+} ionnál.

Az irodalomban található számítógépes szimulációk a fentiekhez hasonló protonálódási állapotról számolnak be, mint az előbb bemutatott kristálynövekedési elméletet alkalmazó kísérleti tanulmány. Az uranil adszorpcióját DFT módszerrel és periodikus modellel vizsgálva [102], a kaolinit (010) szélén Al^{3+} ionnál sz-f OH_2 , az Al^{3+} és Si^{4+} között sz-a HO^- , még a Si^{4+}

ionnál sz-hHO⁻ csoportot feltételeznek. Egy másik elméleti munkában [103] a kaolinit széleit vizsgálták a pK_a értéktől függően és úgy találták, hogy a Si⁴⁺ esetében HO⁻, még az Al³⁺ esetében HO⁻ és OH₂ csoportok találhatóak a széleken. A legrészletesebb elméleti kémián alapuló vizsgálattal a víz adszorpcióját elemezték a kaolinit (010), ($\bar{1}00$), (100) szélein [104]. A (010), (100) széleken megfigyelték mind az ötös és hatos koordinációjú Al³⁺ iont, még ($\bar{1}00$) szélén csak az utóbbi lehetséges. A hidrogénkötés hálózat részletes vizsgálata alapján a T-lap esetében a széleken sz-hHO⁻ található minden esetben. Az aO²⁻ csoport esetében a (010) és (100) széleken akár sz-aHO⁻, sőt sz-aOH₂ is lehetséges, még az ($\bar{1}00$) szélén protonátlan állapotban található. A fHO⁻ csoport a (010) szélén koordinált vízként (sz-fOH₂) van jelen az Al³⁺ ionnál, még 010 és ($\bar{1}00$) széleken megmarad fHO⁻ csoportként.

7.2.2. Az irodalom segítségével elvégzett protonálódási vizsgálatok

Első lépésben az ellenionos G₂ modell szélein lévő Na⁺ ionokat egy, illetve Mg²⁺ ionokat két protonnal helyettesítettem és köztük lévő távolságot 1.5 Å állítottam be (G₂-B szerkezet). A PM7/COSMO módszerrel csak a szélekhez hozzáadott protonokat optimalizáltam és ezáltal elkerültem a 7.2.1. fejezetben említett peroxid és hidrid ionok képződését. Az optimalizált G₂-B szerkezetnél mindegyik szélén kialakultak sz-fOH₂ és sz-hHO⁻ csoportok, még az (100) szélén további sz-aOH₂/bOH₂ csoportok is kialakultak. Ezek a protonálódási állapotok nagyon jól visszaadják az irodalomban említetteket. Fontos megemlíteni, hogy az irodalmi példákat magasabb elméleti kémiai módszerekkel számolták.

Az irodalomhoz legközelebb álló megközelítés, amikor 24 protont a sz-fHO⁻ (sz-fOH₂), 8 protont a sz-aO²⁻ (sz-aHO⁻) és további 24 protont a sz-hO²⁻ (sz-hHO⁻) csoportoknál helyezek el (G₂-C szerkezet). Figyelemre méltó, hogy erre a protonálódási állapotra stabil szerkezetet kaptam és semmilyen tautomériát nem fedeztem fel. A kapott G₂-C szerkezet 340 kJ/mol energiával alacsonyabb a G₂-B szerkezethez képest mindkettő PM7/COSMO módszerrel számolva. A G₂-C szerkezet alapján a következő G_i = i*(4 [aO²⁻] + 12 [hO²⁻] + 12 [fHO⁻]) szabályt alkottam meg a szélek protonálódására G_i nagyságú modell esetében.

7.2.3. Korlátozott Monte Carlo szimuláció a szélek protonálódására

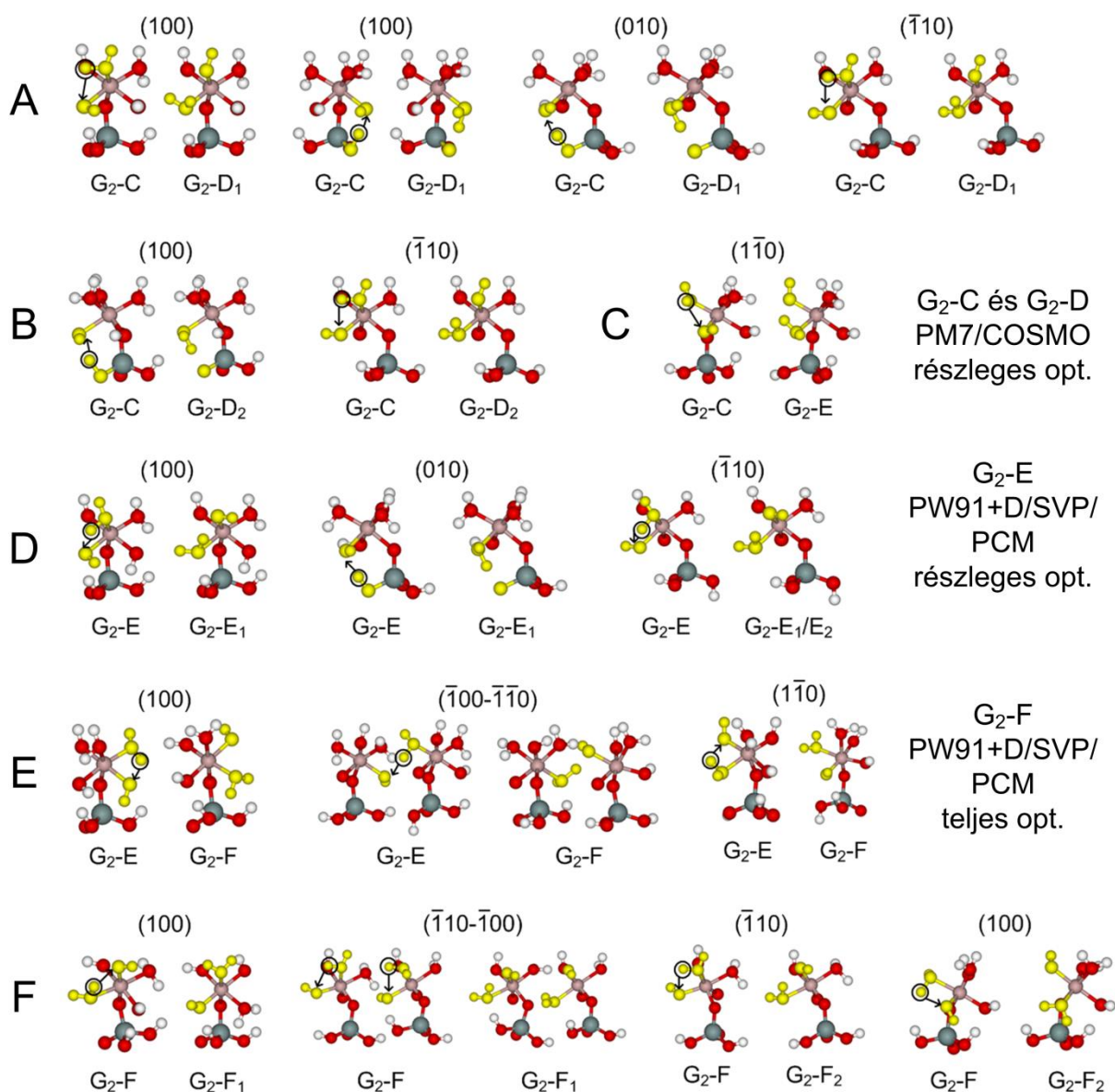
Annak érdekében, hogy teljesebb képet kapjak az irodalom segítségével megállapított szélek protonálódásáról különböző mértékű véletlen elmozdulást alkalmaztam a széleken hozzáadott protonokon. Az elmozdulás mértéke 0,1 - 0,5 Å tartományban változott, 0,1 Å lépés közökkel és minden egyes lépéshez 5 kiindulási szerkezetet alkottam meg. A 0,5 Å mértékű elmozdulásnál kisebb mértékű változás alkalmazása esetén a részleges optimalizáció visszaadta a kiindulás G₂-C szerkezetet tautomerizáció nélkül. Ha a manuálisan hozzáadott,

perifériális protonok pozícióját 0,5 Å értékben megrázom, két új szerkezetet (G_2-D_1 , G_2-D_2) kaptam, melyek alacsonyabb energiával (-104 és -65 kJ/mol) rendelkeztek a G_2-C szerkezetnél PM7/COSMO módszerrel számolva. A jelentős energia eltérésektől függetlenül a különbségek kicsik, mivel a G_2-D_1 szerkezetnél két sz- hHO^- csoport az (100), (010) széleken átad egy-egy protont két sz- aHO^- csoportoknak, illetve egy-egy sz- fHO_2 átad szintén egy-egy protont két sz- aHO^- csoportok a (100), ($\bar{1}10$) széleken (**36A. ábra**). A G_2-D_2 szerkezet esetében még kisebb változás figyelhető meg csak két helyen történik változás a (100), ($\bar{1}10$) széleken két sz- aOH_2 kialakulásával (**36B. ábra**). A következő magasabb szintű elméleti módszerrel (PW91+D/SVP/PCM), mely PW91 sűrűségfukcionálokat, SVP báziskészletet, diszperziós energia korrekciót és polarizált kontinuum modellt használ, energia számításokat végeztem el a G_2-D_1 és G_2-D_2 részlegesen optimalizált szerkezetekre. Ez esetben a különbség lecsökkent $\Delta E^{SCF} = -41$ kJ/mol-ra a G_1-D_1 és $\Delta E^{SCF} = 27$ kJ/mol-ra a G_2-D_2 szerkezetnél.

Ezért a magasabb szintű PW91+D/SVP/PCM módszerrel részleges optimalizációt végeztem el, de már nemcsak a hozzáadott protonok mozoghattak szabadon, hanem az összes szélen található proton (88 atom). A G_2-C szerkezet részleges újra optimalizálása során (az energetikai értékek összehasonlíthatósága céljából) az ($1\bar{1}0$) szélén a sz- fHO_2 átad egy protont a sz- aHO^- csoportnak (G_2-E szerkezet) (**36C. ábra**). A G_2-D_1 szerkezet újra optimalizációja magasabb szintű módszer esetében (G_2-E_1) hasonló változásokat figyeltem meg, viszont ebben az esetben csak három proton átadás történik, egy-egy proton átadás sz- $fHO_2 \rightarrow$ sz- aHO^- a (100), ($\bar{1}10$) széleken és csak egy proton átadás sz- $hHO^- \rightarrow$ sz- aHO^- a (010) szélén (**36D. ábra**) és $\Delta E^{SCF} = -44$ kJ/mol alacsonyabb energiával a G_2-E szerkezethez képest. A G_2-E_2 szerkezet esetében (újra optimalizált G_2-D_2 szerkezet) még kisebb változás figyelhető meg csak egy helyen történik proton átadás sz- $fHO_2 \rightarrow$ sz- aHO^- az ($\bar{1}10$) szélén (**36D. ábra**, G_2-E_1/E_2), $\Delta E^{SCF} = -37$ kJ/mol energiával.

A protonálódási állapotok és a hozzájuk tartozó relatív energiák jelentős változása miatt teljes optimalizációt is elvégeztem a G_2-E és G_2-E_1/E_2 szerkezetek esetében PW91+D/SVP/PCM módszerrel. A G_2-E teljes optimalizációját követően (G_2-F szerkezet) további két protonátadás történik az sz- $fOH_2 \rightarrow$ sz- aHO^- csoportok között az (100), ($\bar{1}00$), ($\bar{1}\bar{1}0$) széleken (**36E. ábra**). A G_2-E_1 és G_2-E_2 szerkezet teljes optimalizáció során (G_2-F_1 és G_2-F_2) az előzőekben megfigyelt sz- hO^{2-} szélek minden esetben visszaalakulnak sz- hHO^- csoportokká. A G_2-F_1 szerkezetnél a G_2-F szerkezethez képest három proton átadás történik kettő sz- $fOH_2 \rightarrow$ sz- aHO^- és egy sz- $aOH_2 \rightarrow$ sz- fHO^- az ($\bar{1}00$ - $\bar{1}10$) és (100) széleken

(36F. ábra) $\Delta E^{\text{SCF}} = -26 \text{ kJ/mol}$ energiával. A $G_2\text{-F}_2$ szerkezetnél kettős protonátadás történik mindegyik esetben $\text{sz-fOH}_2 \rightarrow \text{sz-aHO}^-$ az (100) és $(\bar{1}00\text{-}\bar{1}10)$ széleken. Ennek a szerkezetnek az energiája $\Delta E^{\text{SCF}} = -84 \text{ kJ/mol}$ a $G_2\text{-F}$ szerkezethez képest, ami a legalacsonyabb érték eddigi vizsgálataim szerint.



36. ábra: A részleges Monte Carlo módszer használatával elvégzett protonálódási vizsgálatok során bekövetkezett változások összefoglalása: (A, B) 0,5 Å elmozdulás utáni PM7/COSMO módszerrel részleges szerkezeti optimalizációval kapott változások a $G_2\text{-C}$ szerkezethez képest, (C) PW91+D/SVP/PCM módszerrel részleges optimalizációval kapott változások a $G_2\text{-C}$ szerkezethez képest, (D) 0,5 Å elmozdulás utáni PW91+D/SVP/PCM módszerrel részleges optimalizációval kapott változások a $G_2\text{-E}$ szerkezethez képest, (E) PW91+D/SVP/PCM módszerrel teljes optimalizációval kapott változások a $G_2\text{-E}$ szerkezethez képest (F) 0,5 Å elmozdulás utáni PW91+D/SVP/PCM módszerrel teljes optimalizációval kapott változások a $G_2\text{-F}$ szerkezethez képest.

Fontos megemlíteni, hogy az összes G_2 -F szerkezetek esetében a belső és külső sférák szinte teljesen megegyeznek, még a széleken jelentős szerkezeti eltérések jelennek meg. Az eredmények alapján, a széleken a különböző csoportok közötti protonátadás könnyen végbemehet, mely jelenséget a szélek dehidroxilációs vizsgálata során (8.2. fejezet) szintén megfigyeltem. Jelentős változás még a T-laphoz tartozó széleken lévő Si^{4+} tetraéderek elfordulása, mely szintén hozzájárul a széleken lévő csoportok közötti protonátadási folyamatokhoz. Összességében a G_2 -F/ F_1 / F_2 modellek konfigurációja alapján a protonálódási szabályt a következőképpen pontosítottam a második generációjú modellelre $G_2 = (8 [aO^{2-}] + 24 [hO^{2-}] + 21 [fHO^-] + 3 [bHO^-])$. További részleges Monte Carlo módszert alkalmazva a G_2 - F_2 szerkezetre már nem találtam alacsonyabb energiával rendelkező szerkezetet (G_2 - F_{2-1} és G_2 - F_{2-2} $\Delta E^{SCF} = -10$ és -73 kJ/mol energiával G_2 -F szerkezethez képest).

7.3. A dupla- ζ báziskészlet (SVP) validálása

Az 5. és 6. fejezet alapján eddig a tripla- ζ (def2TZVP) báziskészlet felelt meg a nano-kaolinit szerkezet leírására és relatív energiák megállapítására függetlenül az alkalmazott sűrűség funkcionáltól. Ahogy a **16. táblázatban** látható, a G_2 modell esetében már megközelíttem a 3000 elektron körüli értéket, ezért további kisebb báziskészlet alkalmazása vált szükségessé a számítási idő csökkentése érdekében, illetve, hogy teljes szerkezeti optimalizációt, reaktivitási és rezgési vizsgálatokat is elvégezhessek. A 7.2. fejezetben kidolgozott G_2 modell alapján elvégeztem az elméleti számítás méretének csökkentését az SVP báziskészlet alkalmazásával. A **17. táblázat** összefoglalja az SVP és def2TZVP báziskészletek összehasonlítását különböző sűrűségfunkcionálok (GGA, meta-GGA, hibrid-GGA) használatával. Az egyszerűbb összehasonlíthatóság érdekében a 6. fejezetben is referenciaként használt B3LYP/def2TZVP módszer eredményeit abszolút értékben adtam meg, még a többi módszer eredményeit relatív értéként. Belső koordináta értékeknek az 5. és 6. fejezetekben és a **35A. ábrán** összefoglalt elnevezéseket használtam. A szerkezeti optimalizáció során csak a G_2 modell központi Al- és Si-méhsejt atomjai mozoghattak (**35B. ábra**) a def2TZVP báziskészlet számítási időigénye miatt.

17. táblázat: A dupla- ζ minőségű SVP és tripla- ζ minőségű def2TZVP báziskészlet összehasonlítása a különböző sűrűségfüggvényűk (PW91, TPSS, B3LYP) függvényében a G_2 modell központi Al- és Si-méhsejt belső koordináta értékei alapján (az E és N jelölés megfelel az 5.2. fejezetben használt elektrofil és nukleofil orientációnak a fHO^- csoport esetében). A 6 fejezetben is használt B3LYP/def2TZVP módszert tekintettem referenciának.

Elméleti módszer	minden érték a B3LYP/def2TZVP módszerhez viszonyítva					B3LYP/ def2TZVP
	PW91/ SVP	PW91/ def2TZVP	TPSS/ SVP	TPSS/ def2TZVP	B3LYP/ SVP	
<i>O-lap</i>						
fHO^- orientáció	NNENEN	NNENEN	NEENEN	NEENEN	NEENEE	NEENEE
$X_{fHO\dots O-H(\alpha_b-fHO^-)}$ ($^\circ$)	-9	-7	-5	-6	-4	13
$X_{fHO\dots O-H(\beta_k-fHO^-)}$ ($^\circ$)	58	56	3	-13	2	117
$X_{fHO\dots O-H(\beta_b-fHO^-)}$ ($^\circ$)	2	5	-1	1	-2	83
$X_{fHO\dots O-H(\alpha_k-fHO^-)}$ ($^\circ$)	6	5	7	4	3	169
$X_{fHO\dots O-H(\beta_b-fHO^-)}$ ($^\circ$)	4	6	1	5	-1	83
$X_{fHO\dots O-H(\beta_k-fHO^-)}$ ($^\circ$)	60	58	34	59	1	116
Al-O(fHO^-) (Å)	0,02(0)	0,02(0)	0,01(1)	0,02(1)	0,01(1)	1,88(1)
Al-O(bHO^-) (Å)	0,01(0)	0,00(0)	0,01(1)	0,00(0)	0,01(1)	1,91(0)
Al-O(fHO^-)-Al ($^\circ$)	-2(1)	-1(0)	-1(1)	-1(0)	0(1)	102(1)
	-3(0)	-3(1)	-2(1)	-2(1)	-1(0)	106(0)
<i>Belső környezet</i>						
Al-aO $^{2-}$ (Å)	0,01(1)	0,01(2)	0,00(1)	0,01(2)	0,01(2)	1,95(0)
O(fHO^-)...O-H(bHO^-) ($^\circ$)	-3	-2	5	1	-1	134
hO $^{2-}$...H(bHO^-) (Å)	-0,03	-0,01	0,15	-0,03	-0,05	2,61
hO $^{2-}$...H-O(bHO^-) ($^\circ$)	-7	-3	8	2	-3	144
<i>T-lap</i>						
Si-aO $^{2-}$ (Å)	0,03(0)	0,01(0)	0,02(0)	0,01(0)	0,02(0)	1,63(0)
Si-hO $^{2-}$ (Å)	0,03(1)	0,01(0)	0,02(0)	0,01(0)	0,02(1)	1,62(0)
Si-(hO $^{2-}$)-Si ($^\circ$)	-6(1)	-3(1)	-5(0)	-2(0)	-3(0)	143(0)
	-4(0)	-2(0)	-4(0)	-1(0)	-3(0)	130(0)

A **17. táblázat** eredményei alapján a legszembetűnőbb eltérés a fHO^- és bHO^- csoportok orientációjával kapcsolatos. A fHO^- csoportok esetében a befelé mutató csoportoknál az eltérés elhanyagolható (1-9 $^\circ$ közötti) és az 5.2.4. fejezetben bemutatott, három legalacsonyabb energiával rendelkező szerkezetek közül az egyik konformációt kapom (N_{α_b} - E_{β_b} - E_{β_b}). A kifelé mutató fHO^- csoportoknál többféle konfiguráció is megfigyelhető különböző sűrűségfüggvényűk alkalmazásával, de ahogy az 5.2.4. fejezetben is bebizonyítottam már három degenerált szerkezet lehetséges külső kémiai környezet hiányában. A bHO^- csoportok orientációja nagy jelentőséggel bír (5.1. fejezet), mivel a külső kémiai környezet jelentősen befolyásolhatja. A belső koordináta értékek alapján (**17. táblázat**, belső környezet) a PW91/SVP báziskészlet elfogadható értékeket ad (0,03 Å, 3-7 $^\circ$) még a TPSS-SVP jelentős eltérést mutat a távolság esetében (0,15 Å, 5-8 $^\circ$). A többi szerkezeti információk közötti különbségek elhanyagolhatóak mind a távolságok (0-0,02 Å) és a szögek (1-6 $^\circ$) esetében. Összességében elmondható, hogy a PW91/SVP módszer is alkalmazható a nano-kaolinit szerkezetének leírásához. Emellett a SVP báziskészlet használatával a számítási idő is

jelentősen (5%-ra) csökkenthető, továbbá a teljesebb G_2 modell teljes szerkezeti optimalizációja és elméleti rezgési spektrum megállapítása is elvégezhető.

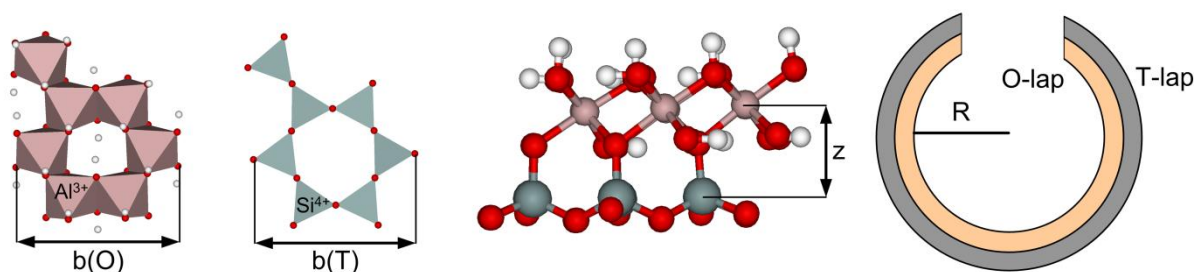
7.4. A G_2 modell teljes szerkezeti optimalizációja

A G_2 modell teljes optimalizációját négy különböző elméleti szinten végeztem el a fél-empirikus kvantumkémiai módszereken (hullámfüggvény alapú PM7 és sűrűségfunkcionál alapú SCC-DFTB) keresztül a DFT módszerekig (GGA és hibrid-GGA). Referencia módszernek ez esetben már a PW91+D/SVP/PCM módszert választottam a 7.3. fejezet eredményei alapján. A magasabb szintű módszerek esetében a PW91+D/SVP/PCM és B3LYP/SVP esetében a szélek változatos szerkezeti konformációnak köszönhetően egy-egy imaginárius rezgési módot kaptam (PW91+D/SVP/PCM = -69 cm^{-1} , B3LYP/SVP = -45 cm^{-1}). Ezeket nem sikerült kiküszöbölni még akkor sem, ha az imaginárius rezgési módhoz tartozó atomi pozíciókat újra definiáltam és ismételt optimalizációt és frekvencia számítást végeztem.

18. táblázat: A G_2 modell teljes szerkezeti optimalizációt követő központi Al- és Si-méhsejt belső koordináta értékeinek összehasonlítása különböző sűrűségfunkcionálok (PW91, B3LYP) és fél-empirikus módszerek (SCC-DFTB, PM7/COSMO) alkalmazásával (az E és N jelölés megfelel az 5.2. fejezetben használt elektrofil és nukleofil orientációnak a fHO^- csoport esetében). Referencia módszernek a PW91+D/SVP/PCM módszert tekintettem.

Elméleti módszer	PW91+D/ SVP/PCM	minden érték a PW91+D/SVP/PCM módszerhez viszonyítva				
		PW91/ SVP	B3LYP/ SVP	B3LYP+D/ SVP/PCM	SCC- DFTB	PM7/ COSMO
<i>O-lap</i>						
fHO^- orientáció	NEENEE	NNENEE	NNENEE	NEENEE	EEEEEE	NNNNNN
$X_{\text{fHO}\dots\text{O-H}(\alpha_{\text{b}}\text{-fHO}^-)} (\circ)$	4	-3	1	2	42	195
$X_{\text{fHO}\dots\text{O-H}(\beta_{\text{k}}\text{-fHO}^-)} (\circ)$	94	73	53	42	31	-55
$X_{\text{fHO}\dots\text{O-H}(\beta_{\text{b}}\text{-fHO}^-)} (\circ)$	81	12	-12	-4	-27	44
$X_{\text{fHO}\dots\text{O-H}(\alpha_{\text{k}}\text{-fHO}^-)} (\circ)$	173	4	-3	3	-43	26
$X_{\text{fHO}\dots\text{O-H}(\beta_{\text{b}}\text{-fHO}^-)} (\circ)$	87	5	3	1	-33	63
$X_{\text{fHO}\dots\text{O-H}(\beta_{\text{k}}\text{-fHO}^-)} (\circ)$	90	-2	12	5	35	-50
Al-O(fHO^-) (Å)	1,90(1)	0,02(2)	0,01(2)	-0,01(1)	0,00(0)	0,02(3)
Al-O(bHO^-) (Å)	1,92(1)	-0,01(1)	-0,02(1)	0,00(2)	-0,03(0)	0,08(2)
Al-O(fHO^-)-Al (\circ)	99(0)	1(1)	2(1)	1(0)	8(0)	4(1)
	102(1)	0(1)	1(2)	2(0)	4(1)	33(2)
<i>Belső környezet</i>						
Al-aO $^{2-}$ (Å)	1,95(2)	-0,01(2)	-0,01(1)	0,00(2)	-0,05(0)	-0,17(0)
O(fHO^-)...O-H(bHO^-) (\circ)	126	4	9	1	50	105
hO $^{2-}$...H(bHO^-) (Å)	2,88	-0,08	-0,09	-0,03	-0,02	1,54
hO $^{2-}$...H-O(bHO^-) (\circ)	136	7	13	-1	17	5
<i>T-lap</i>						
Si-aO $^{2-}$ (Å)	1,66(0)	0,02(1)	0,01(2)	-0,01(0)	0,01(0)	-0,12(0)
Si-hO $^{2-}$ (Å)	1,65(1)	0,00(1)	-0,01(0)	-0,01(1)	-0,02(1)	-0,06(0)
Si-(hO $^{2-}$)-Si (\circ)	144(1)	2(1)	5(0)	2(1)	9(1)	-4(1)
	131(1)	2(1)	3(1)	1(1)	3(1)	11(2)

A **18. táblázat** belső koordináta értékei alapján a két sűrűségfunkcionál közötti különbség elhanyagolható, még akkor is, ha diszperziós korrekciót és polarizált kontinuum modellt alkalmazok. Némi eltérés megfigyelhető a fHO^- csoportok orientációjával kapcsolatban, de az 5.2.4. fejezetben már bemutattam, hogy ezek a konfigurációk ugyanazon energia értékhez tartoznak. A bHO^- csoport orientációjában is felfedezhető különbség mind a távolság (0,03-0,08 Å) és szögek esetében (4-13°), de ez elhanyagolható. Továbbá ahogy az 5. és 6. fejezetben is bemutattam funkcionáltól függetlenül hasonló szerkezeteket kapok. A fél-empirikus kvantumkémia módszerek közül a SCC-DFTB módszer lényegesen jobb eredményt ad távolságok esetében, mint a PM7 módszer, de az fHO^- és bHO^- orientációjánál és a szögek esetében is mindkettő rosszul teljesít. További empirikus paraméterezés szükséges a fél-empirikus kvantumkémiai módszerek esetében, hogy pontosan reprodukálni tudják az *ab initio* módszerekkel kapott eredményeket.



37. ábra: A csöves morfológiájú nano-kaolinit sugarának megállapításához szükséges paraméterek, $b(O)$ és $b(T)$ Al- és Si-méhsejt szélessége és z az O-lap Al^{3+} ionja és T-lap Si^{4+} ionja közötti távolságot jelenti.

19. táblázat: A kísérleti TEM felvételtől és a különböző módszerekkel (*ab initio* és fél-empirikus kvantumkémia) számolt optimalizált szerkezettel kapott görbület sugarának és meghatározásához szükséges paraméterek összehasonlítása. Referencia értéknek a kísérleti TEM felvételt tekintetem.

	$b(T)$ (Å)	$b(O)$ (Å)	z (Å)	R (Å)
kísérleti TEM felvételtől [15]	8,93	8,62	4,37	121,5
PM7/COSMO	-0,02	2,39	-1,06	-138,9
SCC-DFTB	0,13	0,36	-1,22	232,1
PW91/SVP	0,29	0,19	-1,18	-53
PW91+D/SVP/PCM	0,22	0,12	-1,2	-53,9
B3LYP/SVP	0,22	0,31	-1,2	7,2
B3LYP+D/SVP/PCM	0,23	0,17	-1,2	-46,2

A központi Al- és Si-méhsejt belső koordinátáinak összehasonlításán túl, a teljes nano-kaolinit modell másodlagos szerkezetét is kiértékeltem. A **37. ábrán** látható nano-kaolinit

görbületének megállapításához szükséges értékek, ahol $b(O)$ és $b(T)$ az Al- és Si-méhsejt szélességét, még a z az O-lap Al^{3+} ionja és T-lap Si^{4+} ionja közötti távolságot jelenti. Ezen paraméterek és a $b(T)/b(O) = (R+z)/R$ képlet segítségével megállapítható a nano-kaolinit görbületének sugara [15]. A kísérleti TEM felvételekből és az optimalizált szerkezetekből az említett paraméterek meghatározhatóak. A **19. táblázat** alapján látható, hogy a fél-empirikus módszerek, ahogy a belső koordináta értékekben is nagy eltérést mutattak az *ab initio* kvantumkémia módszerekhez képest, a kísérleti R sugár értéket is vagy alábecsülik ($\Delta R_{PM7/COMSO} = -138,9 \text{ \AA}$) vagy túlbecsülik ($\Delta R_{SCC-DFTB} = 232,1 \text{ \AA}$). A sűrűségfüggvény módszerrel szemben nagyságrendileg jó megegyezést mutatnak a kísérleti R értékhez, sőt a B3LYP/SVP módszerrel szinte megegyező értéket kapok ($\Delta R_{B3LYP/SVP} = 7,2 \text{ \AA}$). A megegyezést javítani lehet nagyobb generációjú modell használatával, mely pontosabban leírja a másodlagos szerkezeti/morfológiai tulajdonságokat, azonban a megnövekedett számítási idő miatt az ilyen modelleken *ab initio* kvantumkémiai módszer már nem használható.

7.5. Az elméleti rezgési spektroszkópiai értékek meghatározása és összehasonlítása a kísérleti eredményekkel

Mivel nincsen olyan kísérleti technika, amivel közvetlen információt nyerhetnénk a nano-kaolinitok atomi pozíciójáról, ezért az FTIR spektroszkópia módszerrel kapott eredményekkel tudom legjobban kiértékelni a számítási eredmények, a modell megfelelése és az sűrűségfüggvények további validálása céljából. A frekvencia számításokat (a potenciális energiafelület második deriváltja) az egész G_2 modellre meghatároztam, azonban az összehasonlítás céljából csak a központi méhsejtre (**35B. ábra**) vonatkozó normál koordinátákat használtam majd Gaussian-Lorentzian-féle görbeillesztést alkalmaztam a szimulált rezgési spektrumok megalkotásához. A kísérleti eredmények közül kétfajta nano-kaolinit FTIR spektrumát használtam referenciának, a németországi és magas vas tartalmú montanai nano-kaolinitokat, melyeket a Montanai Állami Egyetemen, a Campus Hungary program támogatásával exfoliáltak. A több mint egy nano-kaolinit spektrum választást az is indokolja, hogy bemutassam milyen mértékű eltérések jelenhetnek meg az intenzitásban és a csúcsok pozíciójában a kísérleti eredményekben.

Tunega és munkatársai [95] korábban már frekvencia számításokat végeztek a hidroxid vegyértékrezgések exfoliált réteget leíró periodikus modell, GGA szintű sűrűségfüggvény módszerrel és síkhullám báziskészlet használatával. A bHO^- vegyértékrezgésre 3860 cm^{-1} , a kötésben nem lévő fHO^- (β - fHO^- /elektrofil orientáció) vegyértékrezgésre 3960 cm^{-1} , még a

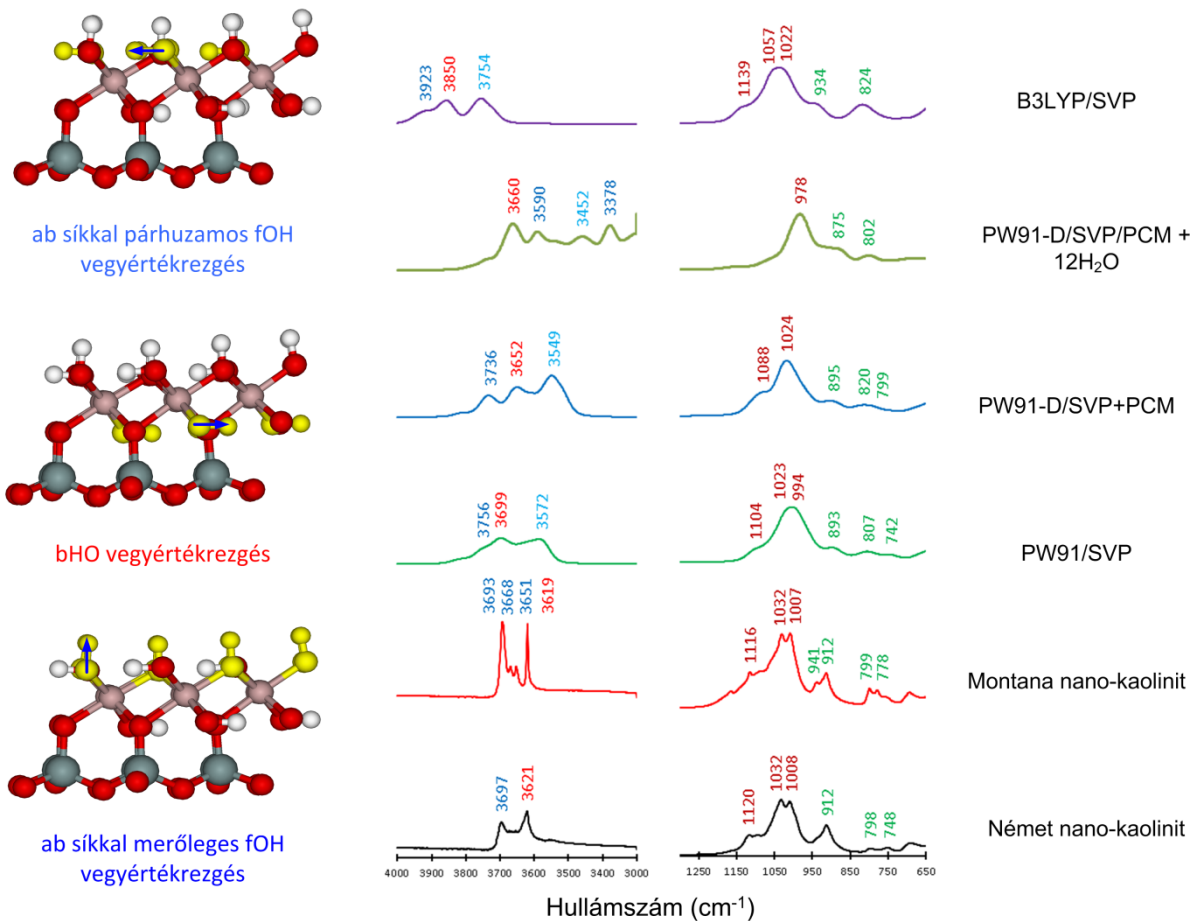
befordult fHO^- (α - fHO^- -/nukleofil orientáció) vegyértékrezgésre 3780 cm^{-1} értékeket állapítottak meg. Tosoni és munkatársai [105] szintén exfoliált réteget leíró periodikus modell, de hibrid-GGA szintű sűrűségfüggő módszerrel és tripla- ζ báziskészlettel vizsgálták a hidroxid vegyértékrezgéseket. Jelentős eltéréseket számoltak a kísérleti értékektől mind a bHO^- (3717 cm^{-1}) és a fHO^- (3750 cm^{-1} elektrofil orientáció, 3601 cm^{-1} nukleofil orientáció) vegyértékrezgésekre. Erősen „csonkolt” molekuláris klaszter modell és hibrid-GGA módszer és dupla- ζ báziskészlet használatával is megállapították az elméleti rezgési spektrumot a hidroxid vegyértékrezgésekre [78]. A megállapított fHO^- ($\sim 3850\text{ cm}^{-1}$ elektrofil orientáció, $\sim 3650\text{ cm}^{-1}$ nukleofil orientáció) értékek ez esetben is jelentősen eltértek a kísérleti eredményektől. Az irodalmi elméleti kémiai eredmények alapján elmondható, hogy jelentős eltérés figyelhető meg a kísérleti és a számolt eredmények között, mely akár származhat a modell vagy a nem megfelelő módszer hibájából is. Továbbá egyik tanulmányban sem vizsgálták a HO^- deformációs- és Si-O vegyértékrezgéseket.

A 2.3.2 fejezet és az irodalom [19] alapján általánosítva a következő infravörös rezgési módok rendelhetők hozzá a kaolinithez, és melyeket az elméleti számítások során figyelembe vettem:

- (1) felületi- HO^- vegyérték rezgés (3695 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} , 3650 cm^{-1})
- (2) belső- HO^- vegyérték rezgés (3620 cm^{-1})
- (3) Si-O vegyérték rezgés (1115 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 1008 cm^{-1})
- (4) HO^- deformációs rezgés (937 cm^{-1} , 914 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 755 cm^{-1}).

Összehasonlítva a **38. ábrán** látható HO^- deformációs rezgési tartományt ($740\text{-}950\text{ cm}^{-1}$, zöld), már a két kísérlet eredmény között is eltérés látható, például a Német nano-kaolinit 748 cm^{-1} -es sáv feljebb csúszik a Montana nano-kaolinit esetében, továbbá egy plusz sáv megjelenik 944 cm^{-1} -nél, mely tulajdonítható a Montana nano-kaolinit szerkezeti vas tartalmának. A PW91/SVP és PW91+D/SVP/PCM módszerek elfogadható egyezést mutatnak ezzel a tartománnyal, a legnagyobb eltérés is maximum 20 cm^{-1} . A B3LYP/SVP módszer esetében is elhanyagolható az eltérés viszont ennél a módszernél csak két sáv jelenik meg a deformáció HO^- rezgésre. Szintén csak két sáv jelenik meg, ha a G_2 modellhez 6 vízmolekulát adok a központi méhsejt O- és T-lap felületére az 5.2.5. és 5.3.2. fejezetben látható módon.

A Si-O vegyértékrezgés tartomány ($1000\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$, barna) esetében a két kísérleti eredmény között nincsen eltérés. Ezt a tartományt legjobban a PW91/SVP és B3LYP/SVP módszerek adják vissza $\pm 20\text{ cm}^{-1}$ eltéréssel. A PW91+D/SVP/PCM módszer esetében csak két sáv található még 12 víz hozzáadásával csak egy sávot kapok.



38. ábra: Az elméleti módszerekkel (B3LYP, PW91) számolt a G2 modell központi méshejtjére vonatkozó rezgési spektrumok összehasonlítása a kísérleti (Német, Montana) nanokaolinit rezgési spektrumával. HO⁻ deformációs tartomány zöld, Si-O vegyértékrezgés tartomány barna, HO⁻ vegyértékrezgés tartomány piros és kék.

A HO⁻ vegyértékrezgés tartományban (3620-3700 cm⁻¹, piros és kék) a két kísérleti eredménynél a bHO⁻ sáv megegyezik, viszont amíg a Német nano-kaolinit esetében csak egy fHO⁻ vegyértékrezgési sáv jelenik meg addig a Montana nano-kaolinit esetében három is. A bHO⁻ vegyértékrezgési sávot a PW91+D/SVP/PCM módszer közelíti meg 30 cm⁻¹ eltéréssel. 12 víz jelenlétében ez a sáv csak néhány hullámszámmal csúszik feljebb. PW91/SVP módszernél már jelentős az eltérés körülbelül 70 cm⁻¹ (3699 cm⁻¹) feljebb található ez a sáv. A legrosszabb egyezést a B3LYP módszer adja 3850 cm⁻¹ értékkel. A fHO⁻ rezgések esetében ismét a PW91+D/SVP/PCM módszer adja a legjobb egyezést (3736 cm⁻¹), majd a PW91/SVP módszer (3756 cm⁻¹). A hat vízmolekula jelenléte jelentősen befolyásolja az Al-méhsejt felületi-hidroxid rezgési módját, ezért jelentős eltérést kapok a kísérleti értékekhez, mely arra következtet, hogy a hat adszorbeált víz egy Al-méhsejten megkérdőjelezhető. További egy

sávot hozzáadtam rendelni a fHO^- csoport rezgéséhez, melyet más elméleti kémiai tanulmányok is igazoltak [95,105], illetve mindegyik módszer esetében megjelenik. Ez a sáv a bHO^- csoport sáv előtt jelenik meg és ebben az esetben a fHO^- csoport a nukleofil orientációt veszi fel. A 12 víz jelenlétével kapott eredmények arra következtetnek, hogy a kísérleti spektrumon a víz jelenléte miatt nem látható ez a sáv. A B3LYP/SVP módszer esetében lehetséges, hogy jobb közelítéseket kaphattam volna diszperziós korrekció és PCM modell használatával, de ezzel a módszerrel a frekvencia számítás időigénye jelentősen megnövekedett. Összességében az egész infravörös spektrumot nézve a PW91+D/SVP/PCM módszer közelítette meg legjobban a kísérleti eredményeket.

7.6. Következtetések

A nano-kaolinit realiztikus molekuláris modelljének kidolgozásához megállapítottam a szükséges matematikai szabályokat, melyekkel meghatározható a nano-kaolinit kationjainak (Al^{3+} , Si^{4+}), anionjainak (hO^{2-} , aO^{2-} , bHO^- , fHO^-) és a széleken lévő protonok száma, és töltése. A megalkotott szabályokkal tetszőleges generációjú modell alkotható az ideális szerkezetű nanorészecskére. A 6. fejezetben a periodikus modelleknél már alkalmasnak talált kisebb dupla- ζ (SVP) báziskészlet alkalmazható a molekuláris klaszter modellek esetében, mellyel a számítási idő jelentősen csökkenthető (5%-ra!).

A nano-kaolinit széleinek részletes vizsgálatával megállapítottam a protonálódási szabályokat az irodalom segítségével, melynek következtében már elvégezhető a teljes szerkezeti optimalizáció és frekvencia számítás. Megfigyeltem a széleken lévő protonok dinamikus vándorlását már alacsony energia befektetése mellett, melynek kiemelt szerepe lesz a 8. fejezetben bemutatott dehidroxilációs lépéseknél.

A kisebb báziskészlet használatával (SVP) a G2 modell teljes szerkezeti optimalizációja sőt a rezgési spektrumának szimulációja lehetséges *ab initio* módszerekkel. Megvizsgáltam a fél-empirikus kvantumkémiai módszerek (PM7/COSMO, SCC-DFTB) ismételt alkalmazhatóságát, és arra a következtetésre jutottam, hogy elfogadható molekula szerkezeteket lehet kapni, azonban további paraméterezés szükséges a magasabb kvantumkémiai módszerekkel kapott eredmények reprodukálhatóságához. A megkötések nélküli optimalizált nanoszerkezetek morfológiáját összehasonlítva a TEM felvételekből megállapított nanocsövek görbületével jó egyezést kaptam.

A G_2 modell központi Al- és Si-méhsejtekre megállapított elméleti rezgési spektrumot összevettem egy nagy-tisztaságú és vas ionokkal szennyezett kísérleti nano-kaolinit rezgési spektrumával. Az irodalommal ellentétben nemcsak a HO^- vegyértékrezgési tartományt

vizsgáltam, hanem a HO⁻ deformációs és Si-O vegyértékrezgési tartományokat is. Elmondható, hogy a PW91+D/SVP/PCM módszer jobban teljesített mind a PW91/SVP és B3LYP/SVP módszerrel szemben, továbbá a B3LYP+D/SVP/PCM módszer a megnövekedett számítási időigény miatt nem alkalmazható szerkezeti, rezgési spektroszkópiai és reaktivitási vizsgálatokra. Fontos kihangsúlyozni, hogy az eredményeim az irodalomban eddig található munkákhoz képest a legteljesebb és a legpontosabb molekuláris klaszter modellekre bármilyen skálázott kvantum mechanikai erőter alkalmazása nélkül. A második generációs modellt és a validált módszert (PW91+D/SVP/PCM) a 8. fejezetben a nano-kaolinit dehidratációs és dehidroxilációs folyamatait vizsgálom meg atomi szintén és összehasonlítom a kísérleti eredményekkel. Ezen vizsgálatok ismételten bizonyítják, hogy az általam kidolgozott modell megfelel akár a legszigorúbb molekula mérnökségi elvárásoknak is.

8. Az ideális szerkezetű nano-kaolinit modell alkalmazása a dehidratációs/dehidroxilációs folyamatok atomi szintű leírására

A kaolinit dehidroxilációjáról akkor beszélünk, amikor az egyik hidroxil csoportból víz molekula lesz a másik hidroxil csoport protonátadásának köszönhetően, majd a kialakult víz deszorbeálódik hevítés vagy mechanokémiai aktiválás következtében. Ilyenkor az Al^{3+} ionok között oxid anion (O^{2-}) alakul ki. A dehidroxilációs folyamatok mechanizmusát és kinetikáját már régóta tanulmányozzák [106–108], de a pontos lépéseket még máig nem tisztázták [109]. A kísérleti megfigyelések alapján a dehidroxiláció 350°C körül kezdődik és a kiindulási kaolinitől, illetve a fűtési sebességtől függően $500\text{--}900^\circ\text{C}$ is tarthat, melynek végtermékeként kapjuk az úgynevezett metakaolinitet. A dehidroxilációs folyamatok jobban érintik a hidroxid csoportokban gazdag O-lapot, mint T-lapot. Ennek következtében az O-lap szerkezete nagyban megváltozik, addig a T-lap szerkezete megmarad és nem alakul át szilikagéllé. A metakaolinitet már régóta használják, a zeolit szintézis kiindulási anyagaként. Zeolit akkor képződik, amikor a metakaolinitet hidrotermálisan reagáltatják NaOH vagy KOH oldattal. A metakaolinit ígéretesen használható adszorbensként vagy katalizátorhordozóként [110].

A 7. fejezetben megalkotott G_2 modellt ($G_2\text{-F}_2$) alkalmaztam a dehidratációs és dehidroxilációs folyamatok vizsgálatára. Emellett a szintén 7. fejezetben megállapított PW91 funkcionált és SVP báziskészletet használtam, illetve az 5.2.5. és 7.6. fejezetek alapján diszperziós korrekciót és PCM modellt is alkalmaztam. A megalkotott modelleknek köszönhetően semmilyen szerkezeti megkötést nem használtam, kivéve a protonátadás átmeneti állapot keresése során, az irányított proton esetében. A protonátadás legmagasabb energia pont körüli szerkezetet átmeneti állapot optimalizációval finomítottam. Az átmeneti állapotot vezetett reakciókoordináta (intrinsic reaction coordinate - IRC [111]) számítással erősítettem meg. A lehetséges protonátadások száma ennél a modellenél a következő számú és típusú hidroxidoktól függ, a felület esetében 42 fHO⁻ és 14 bHO⁻ található a belső és külső szféra méhsejtjeiben. Az szélek protonálódását követően a következő 21 sz-fOH₂, 3 sz-fHO⁻, 3 sz-bOH₂, 5 sz-bHO⁻, 8 sz-aHO⁻ és 24 sz-bHO⁻ hidroxil csoportok találhatóak meg a széleken.

A számolt elektronikus energiából (ΔE^{SCF}) megbecsültem a kísérletileg is releváns termodinamikai értékeket ezzel elkerülve a nagyszámú rezgési analízis elvégzését a különböző szerkezetek esetében. Az entalpia és szabadentalpia korrekciót a sz-hHO⁻ és sz-aHO⁻ közötti protonátadásból ($\Delta H^{\text{kor}} = +3 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^{\text{kor}} = +4 \text{ kJ/mol}$) és azt követő víz sz-aOH₂ deszorpciójából állapítottam meg ($\Delta H^{\text{kor}} = -4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^{\text{kor}} = -60 \text{ kJ/mol}$).

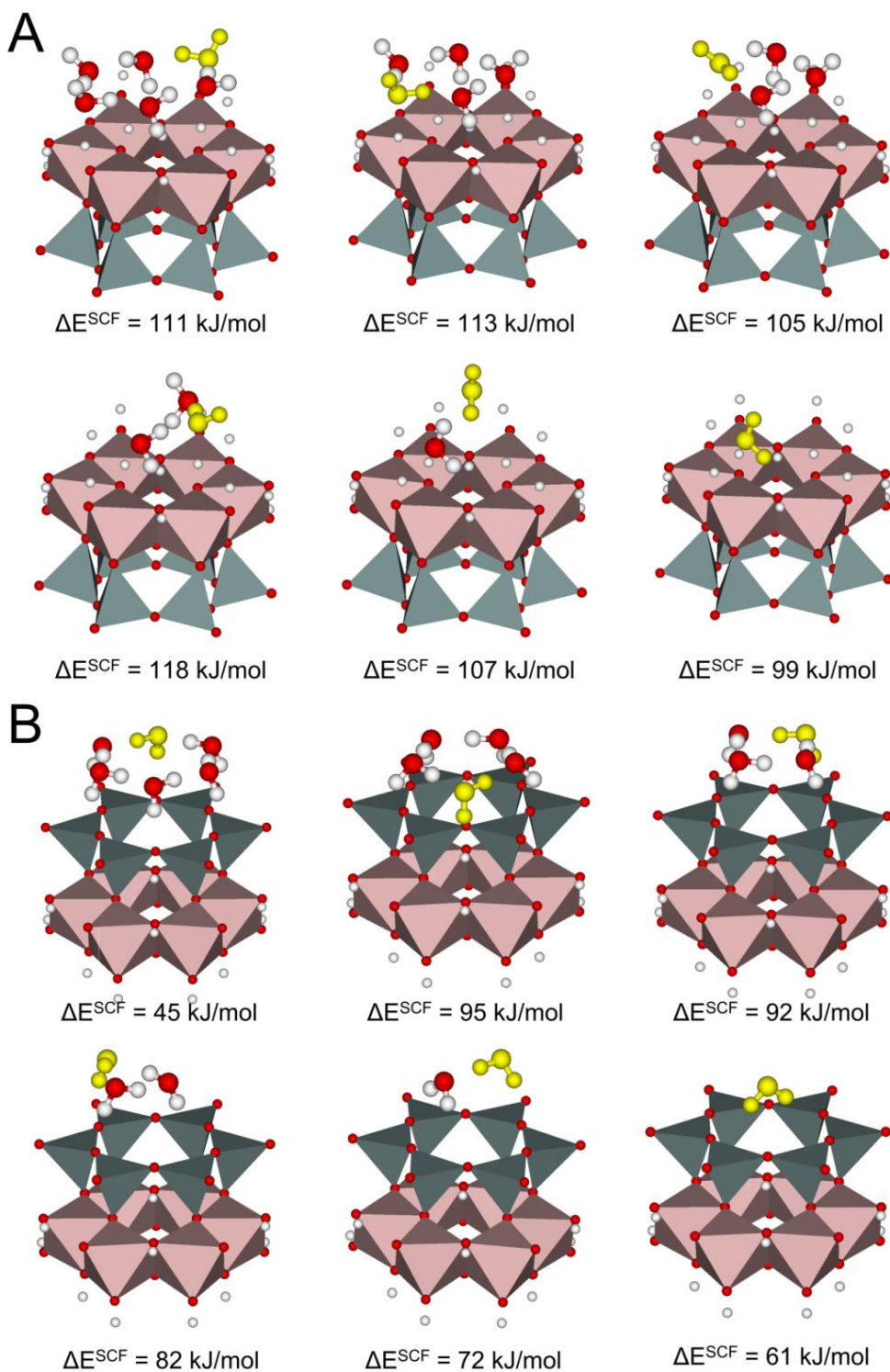
Ellenőrzésként elvégeztem egy másik dehidroxilációs folyamat, a felületen található két szomszédos fHO⁻ esetében is a rezgési és termodinamikai értékek kiszámítását. Ez alapján elmondható, hogy a becsült értékek használhatók, mivel az eltérés nem több, mint 10 kJ/mol a számolthoz képest ($\Delta H^{\text{számolt}} = 367$ kJ/mol, $\Delta G^{\text{számolt}} = 316$ kJ/mol, $\Delta H^{\text{becsült}} = 375$ kJ/mol, $\Delta G^{\text{becsült}} = 319$ kJ/mol).

Mivel a felületen és a széleken történő dehidratációs folyamatok különböznek a dehidroxilációs folyamatoktól ezért külön fejezetekben tárgyalom ezeket. Először a felületen történő, illetve széleken történő víz deszorpciós lépéseit vizsgáltam, továbbá megvizsgáltam a klatrát víz lehetőségét is. Utána szisztematikusan kiértékeltem a lehetséges protonátadásokat, melyeknél lehetséges a stabil intermedierek és így a víz kialakulása a széleken és a felületen. A számolt (ΔE^{SCF}) dehidroxilációs energia megfelel a protonátadás és a víz deszorpciójának együttes energiájának.

8.1. A dehidratációs lépések vizsgálata

8.1.1. Felület

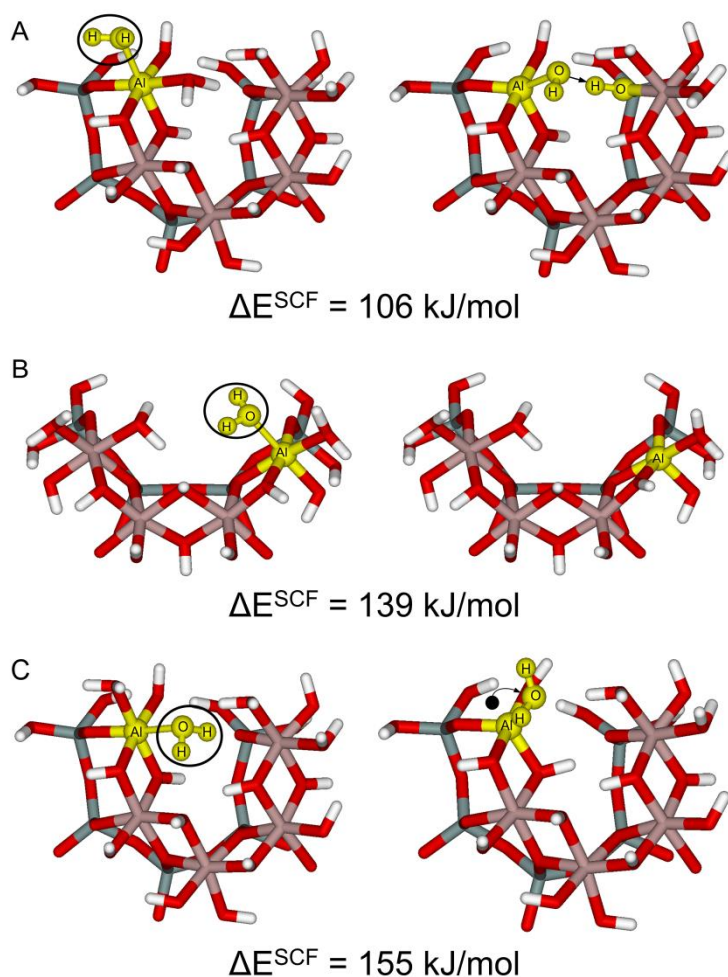
A **39. ábra** összefoglalja az O- és T-lapon megtalálható víz deszorpciójának lépéseire tartozó optimalizált szerkezeteket a számolt dehidratációs energiával (ΔE^{SCF}) együtt. Az 5.2.5. és 5.3.2. fejezetben használt hatos vízgyűrűt helyeztem el az O- és a T-lap felületén. Az átlagos távolság a víz és a felület esetében a hat vízmolekulából álló gyűrűnél az O-lap esetében $1,73 \pm 0,07$ Å, még a T-lap esetében $2,01 \pm 0,05$ Å, mely megfelel az 5. fejezetben megfigyelteknek. Az O- és T-lap esetében az optimalizált szerkezeteket úgy kaptam meg, hogy mindig a legtávolabbi (leggyengébb hidrogénkötéssel rendelkező) adszorbeált vizet távolítottam el (**39. ábra** sárgával jelölt vizek). Az O-lap esetében az átlagos felületi deszorpciós energia $\Delta E^{\text{SCF}} = 109 \pm 7$ kJ/mol még a T-lap esetében $\Delta E^{\text{SCF}} = 75 \pm 19$ kJ/mol. A deszorpciós energiák között megfigyelhetők az eltérések, de egyértelmű trend nem fedezhető fel.



39. ábra: A H_2O disszociációjához tartozó lehetséges lépések a solvatált központi Al- és Si-méhsejt esetében. A sárgával jelölt víz molekulák rendelkeznek a leghosszabb hidrogénkötéssel, ezért mindig ezek voltak a következő disszociációs lépések. ΔE^{SCF} értékeket a $(\text{G}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow (\text{G}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O}$ egyenlet alapján számoltam.

8.1.2. Szélek

Megvizsgáltam a széleken található koordinált vizek deszorpcióját, melyek a szélek semlegesítésének az eredményei. A leggyakoribb koordinált víz a széleken a sz-fOH₂ csoport (21 darab a G₂ modell esetében). A felületi deszorpcióval ellentétben, különbséget fedeztem fel a számolt energiákban attól függően milyen környezetből deszorbeálódott a koordinált víz. A **40. ábra** összefoglalja a három különböző kémiai környezetet és a víz disszociációját követő szerkezeti változásokat.



40. ábra: A különböző koordinált vizek disszociójának szerkezeti és energetikai összehasonlítása

A leggyakoribb következménye a sz-fOH₂ deszorpciónak az ötös koordinációjú Al átrendeződése. A legalacsonyabb energiájú folyamat ($\Delta E^{\text{SCF}} = 106 \text{ kJ/mol}$, **40A. ábra**) során az sz-fOH₂ a következő $[\text{Al}(\text{fHO})(\text{bHO})(\text{aO})(\text{sz-aHO})(\text{sz-fOH}_2)_2]^{2-}$ helyről deszorbeálódik, mely víz csak a külső kémiai környezettel (oldószer) van kölcsönhatásban. Az ötös koordinációjú Al megnövekedett Lewis-savassága miatt spontán protonátadás játszódott le.

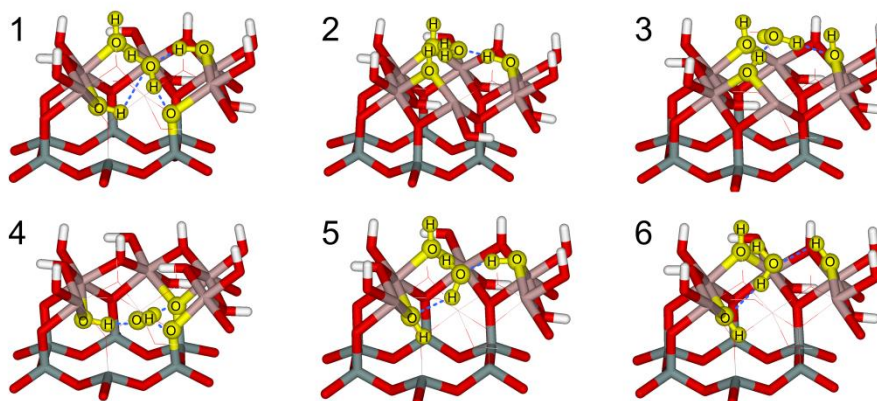
Ennek következtében az Al trigonális bipiramis vagy négyzetes piramis szerkezetet vett fel. A széleken olyan koordinált víz is található, ami nemcsak a külső kémiai környezettel, de a szerkezettel is kölcsönhatásba volt. Ennek következtében a deszorpciós energia is megnövekedett ($\Delta E^{\text{SCF}} = 155 \text{ kJ/mol}$, **40C. ábra**). Azonban ez a folyamat valószínűleg kísérletileg nem releváns, mivel a szomszédos koordinált vizek alacsonyabb energián deszorbeálódtak (106 és 139 kJ/mol). A legmagasabb deszorpciós energiával ($\Delta E^{\text{SCF}} = 175 \text{ kJ/mol}$) sz-bOH₂ csoport rendelkezett, melynél nem figyelhető meg az ötös koordinációjú Al stabilizációja a protonátadás következtében.

8.1.3. Klatrát víz (zeolit víz)

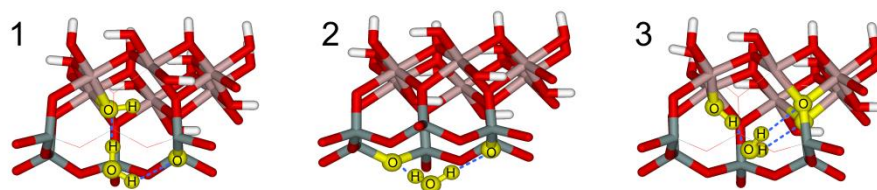
Az előbb említett vizek mellett (felületi és széleken lévő víz) az úgynevezett „erősen kötött”, „szerkezeti” vagy „zeolit” víz jelenlétét is megvizsgáltam a TO-réteg között [112]. Ez a jelenség a nano-halloysit esetében a szerkezeti víz megléte miatt fontos, mivel az 180-370°C között távozik számottevő (4-6%) tömegvesztéssel (**6. ábra**). Ezért az Al- és Si-méhsejten belül több helyen is elhelyeztem vizet, melyek hidrogénkötéseken keresztül stabilizálódnak a TO-rétegben belül. Hat, illetve három lehetséges kiindulási szerkezetet vizsgáltam meg az Al- és Si-méhsejtre vonatkozóan, melyek közül összesen két lehetséges stabil szerkezetet találtam (**41. ábra**). Az O-lap esetében a víz a két aO²⁻ csoporttal kialakított egy-egy hidrogénkötést, még a bHO⁻ és α_b-fHO⁻ a TO-réteg *ab* síkkal párhuzamos irányba rögzítette. A kölcsönhatási energia alapján ($\Delta E^{\text{SCF}} = -157 \text{ kJ/mol}$) ez egy kedvezőtlen pozíció. Emellett a T-lap esetében a víz molekula a Si-méhsejt közelében (**41B. ábra**, stabil szerkezetek) három hidrogénkötést alakít ki a bHO⁻, illetve két vicinális hO²⁻ csoporttal. A kölcsönhatási energia ez esetben pozitív ($\Delta E^{\text{SCF}} = 53 \text{ kJ/mol}$), mely jelzi az előbbi lehetőség valószínűségét. A T-lap deszorpciós lépéseknél megfigyelt utolsó lépés (**39B. ábra**) esetében hasonló kölcsönhatási energiát kaptam ($\Delta E^{\text{SCF}} = 61 \text{ kJ/mol}$). A Si-méhsejt „nyitottságának” köszönhetően akár már a szerkezet hidratációját követően kialakulhat.

Kiindulási szerkezetek

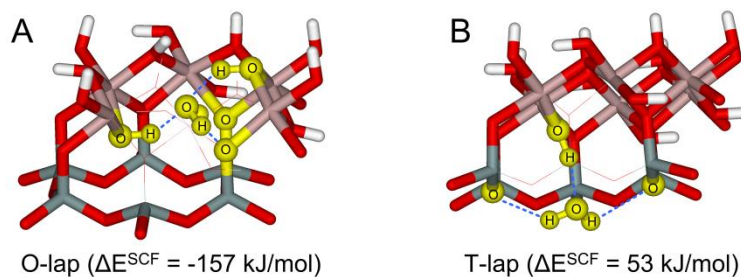
Lehetséges klatrát víz helyek az O-lap esetében



Lehetséges klatrát víz helyek a T-lap esetében



Stabil szerkezetek



O-lap ($\Delta E^{\text{SCF}} = -157 \text{ kJ/mol}$)

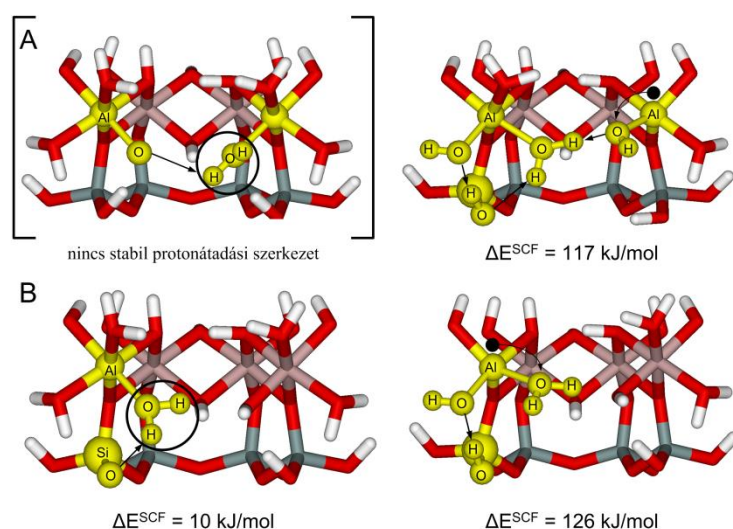
T-lap ($\Delta E^{\text{SCF}} = 53 \text{ kJ/mol}$)

41. ábra: A lehetséges optimalizált stacioner szerkezetek a klatrát (zeolit) víz esetében (A) Al- és (B) Si-méhsejtben.

8.2. A nano-kaolinit szélein lejátszódó dehidroxilációs folyamatok

A legvalószínűbb első dehidroxilációs lépés rendelkezik a legalacsonyabb energiával ($\Delta E^{\text{SCF}} = 117 \text{ kJ/mol}$), mivel egy lépésben történik a protonátadás és a víz deszorpciója (**42. ábra**). A **42A. ábra** bal oldalán látható (szögletes zárójelben) egy kedvezőtlen protonátadás, melynél nem alakult ki stabil szerkezet. Azonban a víz deszorpcióját követően jelentős szerkezeti változás figyelhető meg (**42A. ábra** bal oldala). Ahogy az előzőekben is már megfigyelhető volt (8.1.2. fejezet) az ötös koordinációjú Al átalakul négyzetes piramis szerkezetté, miközben a koordinált víz deprotonálódik a nukleofil sz-aO^{2-} csoport jelenléte miatt (röviden: $\text{sz-aHO}^- \rightarrow \text{sz-aO}^{2-}/\text{sz-aHO}^- \rightarrow \text{sz-aOH}_2$). A szomszédos környezetben pedig sz-bHO^- , sz-hHO^- és

sz-aOH₂ alakul ki, biztosítva a stabil szerkezetet. Ez a folyamat a nano-kaolinit esetében csak egy helyen lehetséges, ahol egymás mellett található a két sz-aHO⁻ csoport.



42. ábra: A széleken található legalacsonyabb energiával rendelkező dehidroxilációs folyamatok: (A) sz-aHO⁻ → sz-aO²⁻/sz-aHO → sz-aOH₂
(B) sz-hHO⁻ → sz-hO²⁻/sz-aHO → sz-aOH₂

Ezzel szemben energetikailag ($\Delta E^{\text{SCF}} = 126 \text{ kJ/mol}$) a következő lépés 12 helyen is végbe mehet a G₂ modellnél. Ennél a lépésnél az sz-hHO⁻ és sz-aHO⁻/sz-bHO⁻ csoportok között játszódik le a dehidroxilációs folyamat (sz-hHO⁻ → sz-hO²⁻/sz-aHO⁻ → sz-aOH₂). Az előző folyamattal ellentétben itt stabil protonátadási szerkezet is található, amikor is sz-hO²⁻ és sz-aOH₂ csoportokat kapunk $\Delta E^{\text{SCF}} = 10 \text{ kJ/mol}$ energiával (**42B. ábra** bal oldala). Ezt a folyamatot választottam referencia folyamatként az entalpia és szabadenergia korrekciók kiszámolására a protonátadás esetében, mivel ez az egyik legjellemzőbb folyamat a széleken lejátszódó dehidroxilációs folyamatok közül. A víz deszorpcióját követően ismét szerkezeti változások figyelhetők meg az ötös koordinációjú Al esetében (**42B. ábra** jobb oldala).

A sz-aHO⁻/sz-bHO⁻ csoportok dehidroxilációját követően csak magasabb energiájú folyamatok lehetségesek. A számolt energiaértékek alapján a következő lépés a fOH₂ csoport deszorpciója a sz-fHO⁻ és fHO⁻ csoportok között ($\Delta E^{\text{SCF}} = 181 \text{ kJ/mol}$), de a G₂ modell esetében ez csak két helyen lehetséges (sz-fHO⁻ → sz-fO²⁻/fHO⁻ → fOH₂). A következő lépés egy elég magas energiaugrást követően játszódik le ($\Delta E^{\text{SCF}} = 237 \text{ kJ/mol}$). Ez a folyamat a sz-bHO⁻ és sz-hHO⁻ között játszódik le stabil protonátadási szerkezet nélkül, illetve szintén csak két helyen lehetséges G₂ modell esetében. A protonátadási folyamat az sz-aHO⁻ és fHO⁻ csoport között ($\Delta E^{\text{SCF}} = 78 \text{ kJ/mol}$) stabil szerkezettel, kémiaiilag ugyan lehetséges, azonban

sztoichiometrikusan meglehetősen korlátozott. A fOH₂ deszorpciós energiája $\Delta E^{\text{SCF}} = 271$ kJ/mol, már megközelíti a felületi dehidroxilációs folyamatok energiatartományát. A legnagyobb energiával rendelkező folyamat ($\Delta E^{\text{SCF}} = 354$ kJ/mol) a két sz-bHO⁻ csoport közötti protonátadás és sz-bOH₂ deszorpciója, mely összesen öt helyen lehetséges a G₂ modellnél. A víz disszociációt követően három koordinációjú Si jön létre, de a szomszédos hO²⁻ jelenlétének köszönhetően újra négyes koordinációjú lesz és egy öt tagú [5Si-5O] csonkított méhsejt keletkezik.

8.3. A nano-kaolinit felületén lejátszódó dehidroxilációs folyamatok

A felületen három befelé mutató és három kifelé mutató felületi- (**25. ábra**) és egy belső-hidroxiid található. Ez alapján 16 különböző protonátadás és víz deszorpciós lépés lehetséges egy méhsejt esetében, figyelembe véve, hogy egyes csoportok között nem lehetséges a protonátadás, a két csoport közötti távolság (>4,9 Å) miatt. A **20. táblázat** összefoglalja a számolt reakció energiákat (ΔE^{SCF}), figyelembe véve a lehetséges stabil szerkezettel rendelkező protonátadást (**20. táblázat** középső része) és a teljes dehidroxilációs lépéseket is (**20. táblázat** alsó része). A mátrixban az oszlopok jelölik a protonátadás következtében létrejött vizek kialakulását, még a sorok a különböző szerkezeti hibákat az eltérő hidroxidok esetében.

A legalacsonyabb energiájú protonátadási folyamat, a α_k -fHO⁻ átalakulása α_k -fO²⁻ csoporttá miközben az β_b -fHO⁻ csoportból β_b -fOH₂ csoport lesz (röviden: α_k -fHO⁻ → α_k -fO²⁻/ β_k -fHO⁻ → β_k -fOH₂). Ez a folyamat további két folyamattal energetikailag degenerált: β_k -fHO⁻ → β_k -fO²⁻/ α_b -fHO⁻ → α_b -fOH₂ és α_k -fHO⁻ → α_k -fO²⁻/ b HO⁻ → bOH₂ (123, 130 és 131 kJ/mol). Az energetikailag következő protonátadás 150 és 154 kJ/mol-nál található, ahol is α_k -fOH₂ alakul ki vagy α_b -fHO⁻ vagy bHO⁻ csoportok protonjából. Vannak olyan protonátadási folyamatok is, melyek irreverzibilisek, mely köszönhető a két réteg közötti elcsúszásnak. Például a bHO⁻ → bO²⁻/ β_b -fHO⁻ → β_b -fOH₂ folyamatok esetében (167 kJ/mol) találtam stabil protonátadási szerkezetet, még ennek a reverzibilis folyamata során β_b -fHO⁻ → β_b -fO²⁻/ b HO⁻ → bOH₂ spontán visszaalakultak a kiindulási szerkezetbe. Ez köszönhető annak, hogy stabil szerkezetű protonátadás során megfelelő hidrogénkötés kölcsönhatásnak kell kialakulnia.

Az egyik legvalószínűbb dehidroxilációs folyamat a 293 kJ/mol energián lejátszódó bHO⁻ → bOH₂/ α_k -fHO⁻ → α_k -fOH₂, mely reverzibilis folyamat 301 kJ/mol energiával. A különbség a két folyamat között az, hogy az előbbiben a H₂O a felületen keresztül távozik, még az utóbbi esetében a Si-méhsejten keresztül a TO-réteg közötti részből. Fontos megjegyezni, hogy az előbb bemutatott két folyamat nem tekinthető trendnek a többi folyamat esetében, mivel

minden egyes folyamat egyedülálló a protonátadás és víz deszorpció szempontjából. A fejezet további részében megpróbálom bemutatni a legalacsonyabb energiával rendelkező folyamatokat és a hozzájuk kapcsolódó szerkezeti változásokat.

20. táblázat: Protonátadási távolságok és energiák, illetve teljes dehidroxilációs energiák, melyek tartalmazzák a víz kilépést is (ΔE^{SCF} , kJ/mol) a központi méhsejthez tartozó különböző HO⁻ csoportok között

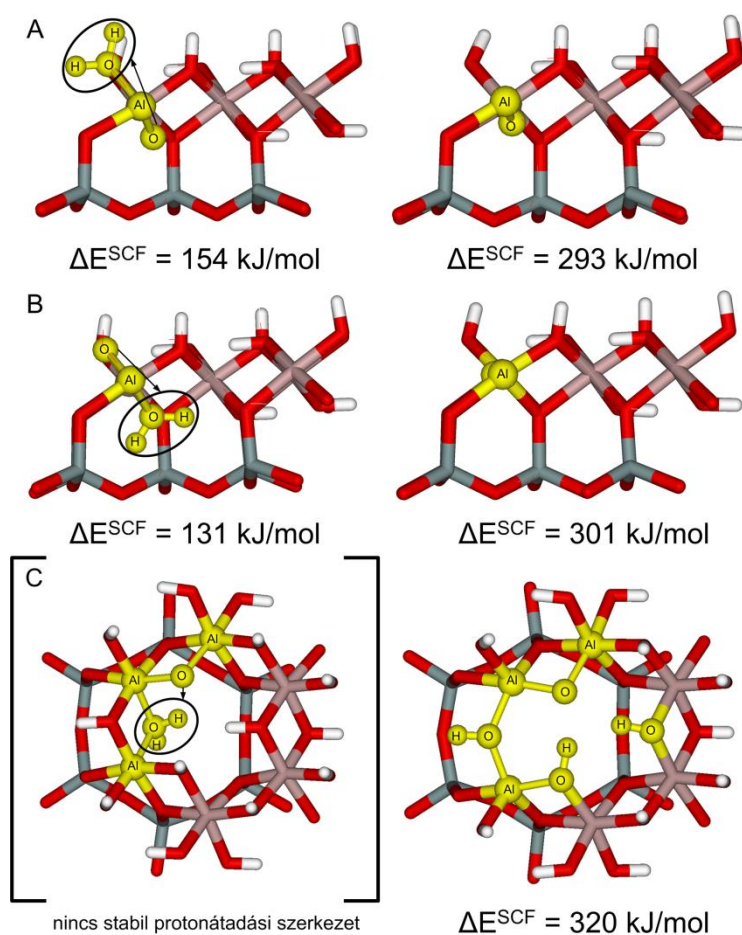
	bHO ⁻ →bOH ₂	α _b -fHO ⁻ →α _b -fOH ₂	β _b -fHO ⁻ →β _b -fOH ₂	α _k -fHO ⁻ → α _k -fOH ₂	β _k -fHO ⁻ →β _k -fOH ₂
<i>donor/akceptor O távolság, Å</i>					
bHO ⁻ →bO ²⁻	0	4,20	2,76	2,50	4,94
α _b -fHO ⁻ →α _b -fO ²⁻	4,20	0	3,05	4,97	2,78
β _b -fHO ⁻ →β _b -fO ²⁻	2,76	3,05	3,05 ^a	2,81	2,76
α _k -fHO ⁻ →α _k -fO ²⁻	2,50	4,97	2,81	0	5,56
β _k -fHO ⁻ →β _k -fO ²⁻	4,94	2,78	2,76	5,56	0
<i>protonátadás, kJ/mol</i>					
bHO ⁻ →bO ²⁻	–	175	167	154	n/a
α _b -fHO ⁻ →α _b -fO ²⁻	175	–	–	150	–
β _b -fHO ⁻ →β _b -fO ²⁻	–	–	–	138	–
α _k -fHO ⁻ →α _k -fO ²⁻	131	n/a	122	–	n/a
β _k -fHO ⁻ →β _k -fO ²⁻	n/a	130	180	n/a	–
<i>dehidroxilációs energia, kJ/mol</i>					
bHO ⁻ →bO ²⁻	–	392	361	293	n/a
α _b -fHO ⁻ →α _b -fO ²⁻	358	–	375	350	330
β _b -fHO ⁻ →β _b -fO ²⁻	320	339	379	331	319
α _k -fHO ⁻ →α _k -fO ²⁻	301	n/a	317	–	n/a
β _k -fHO ⁻ →β _k -fO ²⁻	n/a	329	370	n/a	–

^a minden Al-méhsejt kettő β_b-fHO⁻ csoportot tartalmaz egymással szembe

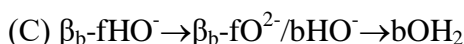
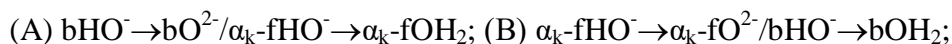
8.3.1. A belső-hidroxidot érintő dehidroxilációs folyamatok

A legalacsonyabb energiával rendelkező folyamat a bHO⁻ és α_k-fHO⁻ közötti protonátadás, mely esetében a két csoport az Al-méhsejtben 2,50 Å távolságra van egymástól. Annak ellenére, hogy a szerkezetben ez a legrövidebb O...O távolság, a protonátadási szerkezet 154 kJ/mol energiával stabil. A víz deszorpciója 139 kJ/mol energiával több, ezért ez a dehidroxiláció két hasonló endoterm lépésben játszódik le (bHO⁻→bO²⁻/α_k-fHO⁻→α_k-fOH₂). Ez a folyamat a **43A. ábrán** látható, melynél a dehidroxiláció következtében a szerkezeti változások minimális átrendeződéssel jártak. Megfigyelhető, hogy az Al...Al távolság 2,88 Å-ról 3,23 Å-ra növekedett, miközben az Al-O(bHO⁻/bO²⁻) távolság 1,93 Å-ról 1,72 Å-ra csökkent. A megfigyelés alapján arra a következtetésre jutottam, hogy két Al ion között nem

elég egyetlen csoport, hogy kompenzálja az elektrosztatikus taszítást, még akkor sem, ha a kiindulási csoportnál (HO^-) negatívabb töltéssel (O^{2-}) rendelkezik.



43. ábra: A belső-hidroxidot csoportot érintő legalacsonyabb dehidroxilációs folyamatok:



Az előbb említett folyamat ellentétes folyamata $\alpha_{\text{k}}\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_{\text{k}}\text{-fO}^{2-} / \text{bHO}^- \rightarrow \text{bOH}_2$ összesen 8 kJ/mol energiával nagyobb, annak ellenére, hogy a proton átadás 24 kJ/mol energiával kisebb. Ez a bHO^- és szomszédos aO^{2-} és hO^{2-} csoportok közötti kiterjedt hidrogénkötés kölcsönhatásoknak köszönhető (**19. ábra**). Továbbá a víznek a TO-rétegből kell eltávoznia a Si-méhsejten keresztül (**43B. ábra**). Az Al...Al távolság a dehidroxilációt követően kicsit nagyobb, mint az előző esetben (3,37 Å) és a megmaradt oxid is másfajta pozíciót vett fel az előzőhöz képest. A 8 kJ/mol különbség a megmaradt fO^{2-} és bO^{2-} csoport közötti szerkezeti különbségnek tulajdonítható.

Energetikai szempontból a következő dehidroxilációs lépés, melyben a bHO^- csoport vett részt, a $\beta_{\text{b}}\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_{\text{b}}\text{-fO}^{2-} / \text{bHO}^- \rightarrow \text{bOH}_2$ (**43C. ábra**) 320 kJ/mol energiával. Stabil protonátadási szerkezetet nem találtam a vizsgálat során, mivel a $\beta_{\text{b}}\text{-fHO}^-$ és bHO^- csoportok elég közel találhatók a hidrogénkötés kölcsönhatás szempontjából. Továbbá a minél magasabb energiával rendelkező endoterm folyamat és a nagyobb szerkezeti változás között párhuzam fedezhető fel. Miután a bOH_2 csoport deszorbeálódik, a két szomszédos [2Al] rombusz szerkezete és összetétele megváltozik. Ennek következtében a másik $\beta_{\text{b}}\text{-fHO}^-$ csoport is befordul (**43C. ábra**), aminek következtében a $\beta_{\text{b}}\text{-fO}^{2-}$ két hidrogénkötésen keresztül stabilizálódik. Az $\alpha_{\text{k}}\text{-fHO}^-$ csoport stabilizálja valamelyest a két Al^{3+} iont, miután bOH_2 deszorpciója megtörtént, mely $\text{Al-O}(\alpha_{\text{k}}\text{-fHO}^-)$ távolságban mutatkozik meg (1.89 Å helyett 1.85 Å).

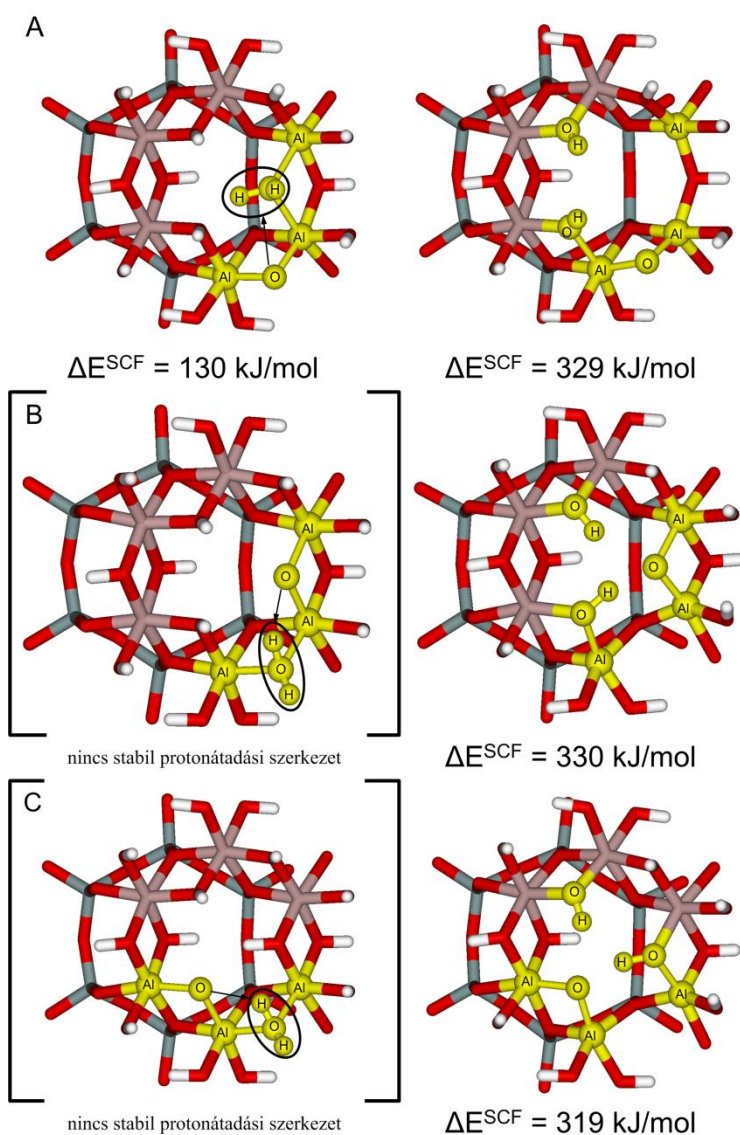
8.3.2. A befelé mutató felületi-hidroxidot érintő dehidroxilációs folyamatok

Ebben a kategóriában két alacsony energiával rendelkező (329 és 330 kJ/mol) degenerált folyamat is megfigyelhető. Ez az $\alpha_{\text{b}}\text{-fHO}^-$ és $\beta_{\text{k}}\text{-fHO}^-$ csoportok között megy végbe. De a két folyamat közül csak az egyik esetben található stabil protonátadási szerkezet ($\beta_{\text{k}}\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_{\text{k}}\text{-fO}^{2-} / \alpha_{\text{b}}\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_{\text{b}}\text{-fOH}_2$, 130 kJ/mol), a $\beta_{\text{k}}\text{-fHO}^-$ csoporthoz tartozó hidrogénkötés kölcsönhatásoknak köszönhetően (**44A. ábra**). Fordított folyamat esetében ($\alpha_{\text{b}}\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_{\text{b}}\text{-fO}^{2-} / \beta_{\text{k}}\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_{\text{k}}\text{-fOH}_2$) nem alakul ki hidrogénkötés kölcsönhatás (**44B. ábra**) ezért nem is lehetséges stabil protonátadási szerkezet.

Az $\text{Al}\dots\text{Al}$ távolság a nem teljes [2Al] rombusz esetében megfelel az bHO^- csoportokra vonatkozó dehidroxilációs folyamatoknál megfigyeltékhez. A protonátadást követően egy újfajta [2Al] rombusz is kialakul kettő oxid csoporttal (aO^{2-} és fO^{2-}), aminek következtében az $\text{Al}\dots\text{Al}$ távolság 2.92 Å-ről lecsökken 2.74 Å-re. A fordított folyamat esetében (**44B. ábra**) az $\text{Al}\dots\text{Al}$ távolság még jobban lecsökken (2.68 Å) a bHO^- csoportnak köszönhetően.

A $\beta_{\text{b}}\text{-fHO}^-$ csoport esetében csak egy alacsony energiával (319 kJ/mol) rendelkező folyamatot találtam, figyelembe véve a fent bemutatott folyamatokat. A **44C. ábrán** látható, hogy a $\beta_{\text{b}}\text{-fO}^{2-}$ csoport két erős hidrogénkötés kölcsönhatás következtében stabilizálódik. Az előbb bemutatott folyamatok ($\beta_{\text{k}}\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_{\text{k}}\text{-fO}^{2-} / \beta_{\text{b}}\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_{\text{b}}\text{-fOH}_2$) fordított esetében is megfigyelhető stabil protonátadási szerkezet ($\Delta E^{\text{SCF}} = 180$ kJ/mol), mely köszönhető a szomszédos méhsejtben lévő hidrogénkötés kölcsönhatásoknak. Ahogy a protonátadási energia úgy a dehidroxilációs energia (370 kJ/mol) is az egyik legmagasabbak közé tartozik, ezért valószínű, hogy ez a folyamat nem játszódik le ideális esetben a metakaolinit kialakulása

során. További magas energiával rendelkező dehidroxilációs folyamat, mely stabil protonátadási szerkezettel nem rendelkezik, a két szomszédos β_b -fHO⁻ között játszódik le.

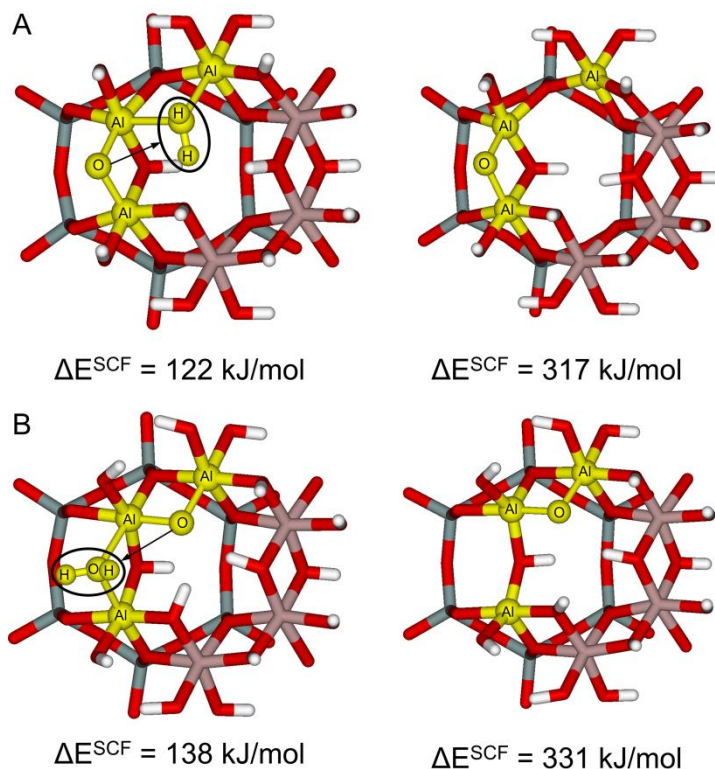


44. ábra: A befelé mutató hidroxid csoportot érintő dehidroxilációs folyamatok:
 (A) $\beta_k\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_k\text{-fO}^{2-} / \alpha_b\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_b\text{-fOH}_2$; (B) $\alpha_b\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_b\text{-fO}^{2-} / \beta_k\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_k\text{-fOH}_2$
 (C) $\beta_b\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_b\text{-fO}^{2-} / \beta_k\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_k\text{-fOH}_2$

8.3.3. A kifelé mutató felületi-hidroxidot érintő dehidroxilációs folyamatok

Hasonlóságot találtam $\alpha_k\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_k\text{-fO}^{2-} / \beta_b\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_b\text{-fOH}_2$ folyamat protonátadás és az előzőekben már tárgyalt $\beta_k\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_k\text{-fO}^{2-} / \alpha_b\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_b\text{-fOH}_2$ folyamat protonátadása között mind szerkezeti (45A. ábra és 44A. ábra) mind energetikai (122 és 130 kJ/mol protonátadás) szempontból. Ahogy azt már az előző folyamatok esetében is megfigyeltem, ahhoz hogy

stabil protonátadási szerkezet alakulhasson ki a szomszédos HO⁻ csoportokkal erős hidrogénkötés kölcsönhatást kell kialakítani. A dehidroxilációs lépés mindkét folyamat esetében ($\alpha_k\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_k\text{-fO}^{2-}/\beta_b\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_b\text{-fOH}_2$ és $\beta_b\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_b\text{-fO}^{2-}/\alpha_k\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_k\text{-fOH}_2$) energetikailag az energiaskála középső részén helyezkedik el (317 és 331 kJ/mol). Ez azzal magyarázható, hogy a szerkezeti változás három Al központot is érint, mely összhangban van a korábbi trendekkel.

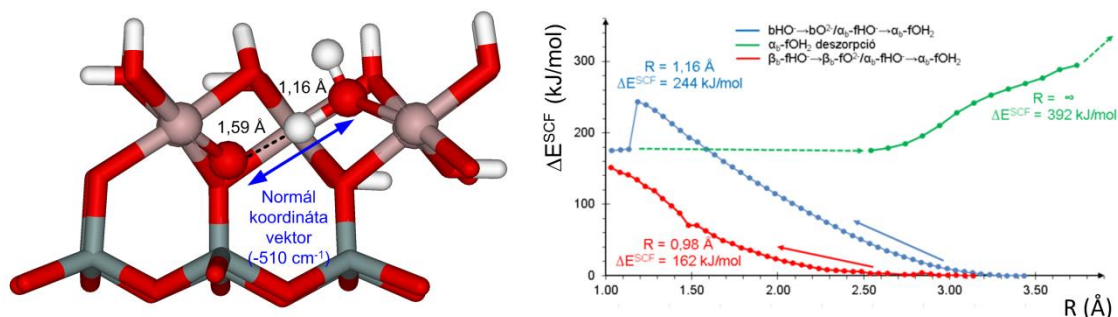


45. ábra: A kifelé mutató hidroxid csoportot érintő dehidroxilációs folyamatok: (A) $\alpha_k\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_k\text{-fO}^{2-}/\beta_b\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_b\text{-fOH}_2$; (B) $\beta_b\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_b\text{-fO}^{2-}/\alpha_k\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_k\text{-fOH}_2$

8.4. A dehidratációs és dehidroxilációs folyamatok kinetikai vizsgálata

Annak érdekében, hogy egy teljes képet alkothassak a dehidroxilációról és ezen belül a protonátadási folyamatról, megvizsgáltam részletesebben a legmagasabb energiával rendelkező $b\text{HO}^- \rightarrow b\text{O}^{2-}/\alpha_b\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_b\text{-fOH}_2$ folyamatot. Ennek a folyamatnak a protonátadási energiája 175 kJ/mol még a víz deszorpcióval együtt 392 kJ/mol. Az átmeneti állapotot megkötés nélküli potenciális energia felület vizsgálatával állapítottam meg (46. ábra kék vonal). A vizsgálat rámutatott az Al-méhsejt látványos „rugalmasságára”. Ahogy a H($b\text{HO}^-$) közeledett az O($\alpha_b\text{-fHO}^-$) felé ezzel párhuzamosan a hidroxid csoportok is közeledtek egymás

felé és így az Al-méhsejt két vége ideiglenesen összekapcsolódott. A hidroxid csoportok megközelítőleg 0,80 és 0,87 Å távolsággal távolodtak el a kiindulási pozíciójuktól. Az átmeneti állapot a következő pozícióban található O...H 1,59 Å és H...O 1,16 Å távolság esetében 244 kJ/mol energiával és -510 cm^{-1} normál mód frekvenciával (**46. ábra** bal oldala) rendelkezett. Az átmeneti állapotot követően megtörtént a deprotonálódás és termékként bO^{2-} és $\alpha_{\text{k}}\text{-fOH}_2$ csoportokat kaptam, mely termékek ezután visszaugrottak kiindulási pozíciójukba.

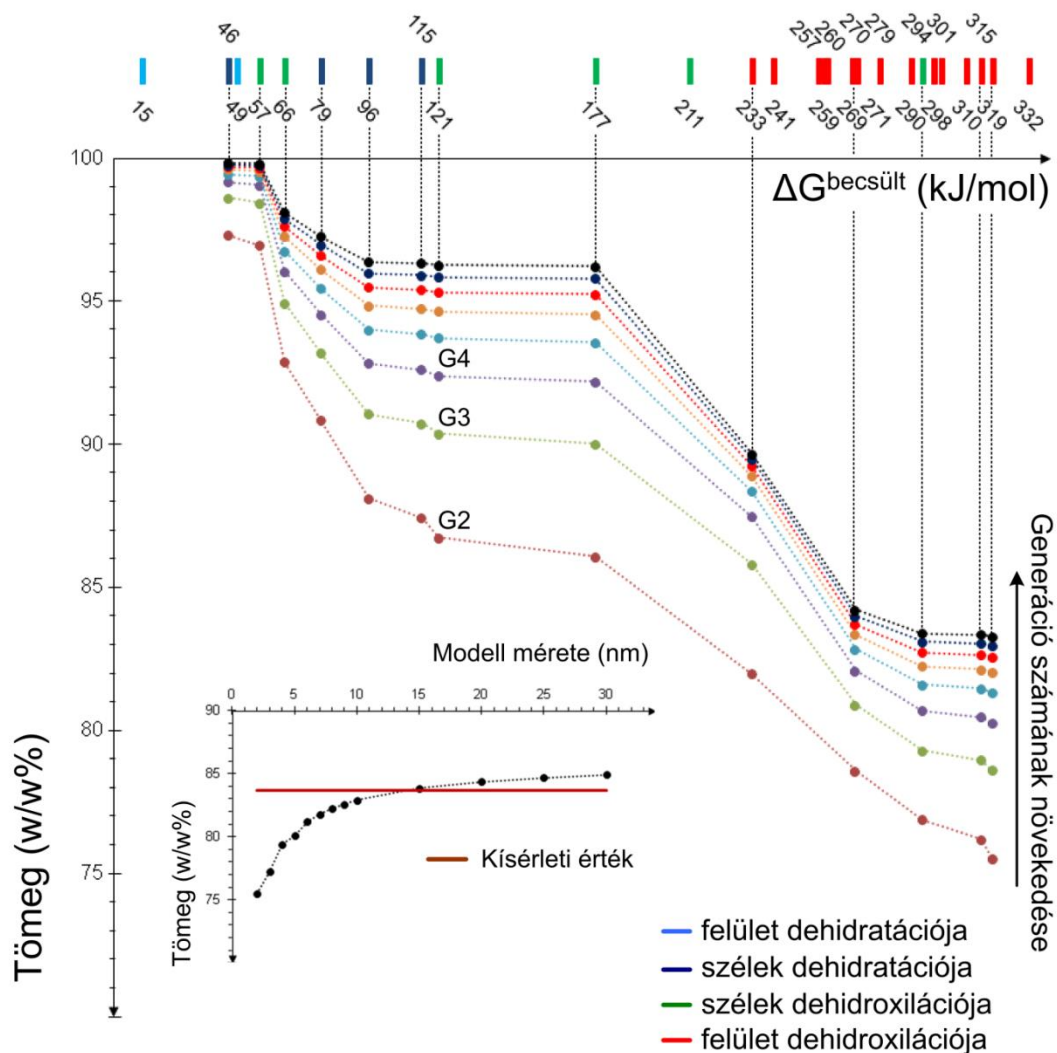


46. ábra: A megkötés nélküli potenciális energia felület vizsgálata a $\text{bHO}^- \rightarrow \text{bO}^{2-} / \alpha_{\text{b}}\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_{\text{b}}\text{-fOH}_2$ protonátadási folyamat (kék vonal) és $\alpha_{\text{b}}\text{-fOH}_2$ deszorpció (zöld vonal), illetve a stabil protonátadási szerkezettel nem rendelkező $\beta_{\text{b}}\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_{\text{b}}\text{-fO}^{2-} / \alpha_{\text{b}}\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_{\text{b}}\text{-fOH}_2$ (piros vonal) folyamat esetében

Megvizsgáltam azt a protonátadási folyamatot is, mely esetében nincsen stabil tautomer szerkezet, mely az O-lap felszínén megy végbe a $\beta_{\text{b}}\text{-fHO}^-$ és $\alpha_{\text{b}}\text{-fHO}^-$ között (**46. ábra** piros vonal). Ahogy a protont átvezettem az egyik csoportról a másikra az energia 162 kJ/mol-ig növekszik, lokális minimum jelenléte nélkül. Ez köszönhető annak, amit már az előző fejezetekben is megfigyeltem, a két csoport közötti rövid távolság miatt nincs lehetőség a szomszédos csoportokkal hidrogénkötés kölcsönhatást kialakítani és ezáltal nem tud stabil protonátadási szerkezet létrejönni. Az $\alpha_{\text{b}}\text{-fOH}_2$ deszorpciójának potenciális energia felületét is részletesen megvizsgáltam, melynek az energiája végtelen szeparáció esetében 392 kJ/mol. A kísérleti megfigyelések alapján (TG/DTG eredmények alapján) a szerkezetből eltávozó víz első lépésben megragad a felületen. A számítási eredményekben is jelentkezik ez a jelenség, mely a **46. ábra** zöld vonal esetében 3,0 Å körülükén lévő görbe változásában jelentkezik. Ez összhangban van a dehidratáció vizsgálatánál megfigyelt eredményekkel, hogy a teljes deszorpcióhoz a felületről ($R = \infty$) még további körülbelül 109 kJ/mol energia szükséges.

8.5. A dehidratáció és dehidroxiláció mechanizmusának leírása atomi szinten

A metakaolinit kialakulásának első lépése a nanorészecske felületéről történő víz dehidratációja ($\Delta E^{\text{SCF}} = 99\text{-}118$ és $45\text{-}98$ kJ/mol az O- és T-lap esetében). Ezt követően megtörténik a széleken a víz deszorpciója ($\Delta E^{\text{SCF}} = 106\text{-}354$ kJ/mol). A protonátadási folyamatok a felületen az előző folyamattal párhuzamosan kezdődnek meg ($\Delta E^{\text{SCF}} = 130$ kJ/mol), majd utolsó lépésként a vizek deszorpciója is végbemegy a felületről ($\Delta E^{\text{SCF}} = 293\text{-}330$ kJ/mol).



47. ábra: Az összes vizsgált dehidratációs és dehidroxilációs folyamat becsült szabadentalpiája a megfelelő tömegvesztés függvényében.

Az entalpia (ΔH^{kor}) és szabadentalpia (ΔG^{kor}) korrekciók alkalmazásával a ΔE^{SCF} átszámítható kísérletileg is megfigyelhető értékekre. A **47. ábra** összefoglalja az összes lehetséges dehidratációs és dehidroxilációs folyamatot. Figyelemre méltó, ha összehasonlítjuk a kísérletileg megállapított **6. ábrán** látható TG görbét a **47. ábrán** látható számításokból kapott TG görbével, a dehidratáció utáni szakasz szignifikáns egyezést mutat. Minden egyes lépésben egyensúlyi folyamatokat feltételezve, a G_2 modell esetében (21 sz-fOH₂, 3 sz-fHO⁻, 3 sz-bOH₂, 5 sz-bHO⁻, 8 sz-aHO⁻, 24 sz-bHO⁻ széleken és 42 fHO⁻, 14 bHO⁻ a felületen) meghatározhatók az ideális eset dehidratációs és dehidroxilációs folyamatai. Ehhez hasonló TG görbét a valóságban csak akkor kaphatunk, ha kvázi-izoterm körülmények között végezzük a mérést, azaz a hőmérséklet ütemezésével lehetővé tesszük a transzport folyamatok teljes végbemenetelét minden egyes lépésnél.

Az elméleti tömegveszteség kiszámításánál nem vettem figyelembe a felületi dehidratációt, mivel számtalan lehetőség adott a kaolinit felületi hidratációjára, ami megnehezíti a kísérleti eredményekkel történő összehasonlítást. Ezért első lépésként a széleken koordinált víz dehidratációjával számoltam, 21 sz-fOH₂ és 3 sz-bOH₂ esetében $\Delta G^{\text{becsült}} = 46-115$ kJ/mol közötti értékkel (**47. ábra** sötétkék jelölések). De a 3 sz-bOH₂ távozása előtt egy helyen lehetséges sz-aHO⁻ dehidroxilációja (57 kJ/mol), illetve 12 helyen a sz-bHO⁻→sz-aHO⁻/sz-bHO⁻ folyamat (66 kJ/mol) megy végbe (**47. ábra** zöld jelölések). Továbbá két lehetséges folyamat mehet végbe a széleken: 2 sz-fHO⁻→fHO⁻ (121 kJ/mol) és 2 bHO⁻→sz-hHO⁻ (177 kJ/mol), azaz itt már a felületi helyeket is közelítjük kívülről. Amint átlépjük a 200 kJ/mol-os energiaértéket elkezdődik a felület dehidroxilációja is (bHO⁻ és fHO⁻ csoportok). A 12 bHO⁻ esetében a dehidroxiláció 233 kJ/mol értéken megy végbe, de mivel ez a folyamat rendelkezik stabil protonátadási szerkezettel (158 kJ/mol), ezért a protonátadás párhuzamosan lejátszódik már a szélek dehidroxilációjával. A következő dehidroxilációs lépés a felületen a 10 β_b-fHO⁻→β_k-fHO⁻ (269 kJ/mol), még széleken utolsó dehidroxilációs folyamat az 5 sz-hHO⁻→sz-hHO⁻ (294 kJ/mol). Az utóbbi lépés azért ilyen magas energián megy végbe mivel hármas koordinációjú Si központok alakulnak ki. Már csak 2 folyamat maradt hátra a teljes metakaolinit kialakulásához 2 α_b-fHO⁻→β_b-fHO⁻ és 2 β_b-fHO⁻→β_b-fHO⁻ 315 és 319 kJ/mol energián.

Az előző bekezdésben bemutatott ideális lépések alapján **47. ábra** tartalmazza az egyre nagyobb generációjú modellek előre jelzett tömegveszteségét is. A G_9 nanorészecske esetében számolt TG nagy hasonlóságot mutat az **6. ábra** kísérleti TG görbéjével. Összehasonlítva a kísérleti tömegveszteséget az elméleti tömegveszteséggel akkor a megegyezés az elméleti

nanorészecske méret (generáció) esetében a G_{15} esetében kapok (15 nm nagyságú nanorészecske). Ez egy lehetséges becslésként felhasználható a tényleges nanorészecske effektív felületére.

8.6. Következtetések

Az ideális nano-kaolinit modell (G_2) és elméleti kémiai módszerrel (PW91+D/SVP/PCM) megvizsgáltam a nano-kaolinit dehidratációs és dehidroxilációs folyamatait. A dehidratációs lépések esetében megvizsgáltam az O- és T-lap felületén lévő adszorbeált vizek, a széleken található koordinált vizek és klatrát vizek lehetséges deszorpcióját. A 22 lehetséges protonátadási és víz deszorpció lépést megvizsgáltam a széleken lévő és a felületen található hidroxid csoportok között. Ezek alapján meghatároztam a metakaolinit ideális esetben történő kialakulását. Emellett megállapítottam az ideális elméleti TG görbét a különböző generációjú nano-kaolinit modellekre is. Az elméleti TG görbe jelentős egyezést ad a kísérleti TG görbéhez képest a dehidratációt követően. Ennek következtében az elméleti TG görbét felhasználhatjuk a nanorészecske effektív felületének becslésére.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a megfelelően megalkotott modellel és szisztematikus tesztelés során megállapított elméleti módszer segítségével reprodukálhatóak a kísérleti eredmények. Továbbá, ahogy az a dehidratációs és dehidroxilációs folyamatok vizsgálata során bebizonyosodott, a számítások kémia képes a különböző részletes, atomi szintű meghatározására.

9. Összefoglalás

A PhD disszertáció célkitűzése az volt, hogy jellemezni tudjam a nano-kaolinit szerkezetét és reaktivitását atomi szinten egy újszerű molekuláris klaszter modell használatával. A szisztematikus elméleti kémiai módszer tesztelést követően, olyan számítógépes modelleket kívántam kifejleszteni, melyekkel segíthető a párhuzamosan folyó kísérleti munkák. A nano-kaolinit szerkezetét és reaktivitását kvantumkémiai módszerekkel vizsgáltam, azon belül is sűrűségfüggő közelítéssel és telített báziskészlettel.

A nano-kaolinit egy izgalmas tudományos lehetőséget rejt magában, mivel kapcsolatot teremt a makroszkopikus periodikus szerkezet és a nanoméretű molekuláris világ között. Továbbá mind kísérleti és elméleti kémiai szempontból egy teljesen új és ismeretlen terület, illetve a nano-kaolinit ipari értéke egyre inkább növekszik, ahogy széleskörű felhasználása is.

Az irodalomban használatos, erősen „csontolt” molekuláris klaszter modellekkel és egy általánosan használt elméleti módszerrel (B3LYP hibrid funkcionál és dupla- ζ báziskészlet) meghatároztam a különböző reagensek (karbamid, etilén-glikol, kálium-acetát) adszorbeált és interkalált szerkezetét és a reagensek kötési energiáját. Vizsgálataimban megállapítottam, hogy bár a molekula szerkezetek elfogadhatónak tűnnek, viszont az energetikai viszonyok nem adják vissza várt elméleti tendenciákat, illetve a kísérleti eredményeket. Levontam a következtetést, hogy egy új teljesebb számítógépes modellt kell kidolgozni és a használt elméleti módszereket szigorúan validálni kell.

Molekuláris klaszter modelleket fejlesztettem ki fókuszálva a belső, külső és perifériális tartományokra. Első megközelítésben a semleges klaszter modell eléréséhez a széleken található Al^{3+} és Si^{4+} ionokat és azok kémiai környezetét Na^+ és Mg^{2+} ellenionokkal helyettesítettem. Igazoltam, hogy a megalkotott modellek teljesebbek és pontosabban írják le a kristályos és nanorészecskék közötti szerkezeti változásokat, mint az irodalomban használt erősen „csontolt” molekuláris klaszter modellek.

Az elméleti kémiai módszer validálását a molekuláris és periodikus modellek együttes használatával végeztem el. A nano-kaolinit reaktív csoportjainak és a hozzájuk kapcsolódó szerkezeti változások, illetve a külső kémiai környezet függvényében megállapítottam a legalkalmasabb elméleti kémiai módszert. Megállapítottam, hogy az alkalmazott sűrűségfüggőtől függetlenül a tripla- ζ (def2TZVP) minőségű báziskészlet szükséges az ideális nano-kaolinit szerkezetének és energetikai viszonyainak kísérletileg helyes leírására. Ugyanakkor egy kisebb méretű, dupla- ζ (SVP) minőségű báziskészlet használata is

elfogadható szerkezeti információ szempontjából, ami jelentős számítási időigény csökkentését is jelenti (5%-ra csökken).

A különböző elméleti módszerek használatával megvizsgáltam a belső-hidroxiid, felületi-hidroxiid és hídállású-oxid orientációját/változását változatos külső kémiai környezet alkalmazásával. A szerkezeti és energetikai különbségek a különböző elméleti módszerek között elhanyagolható. Megállapítottam, hogy a belső-hidroxiid csoport orientációja erősen függ a külső kémiai környezettől és így az, mint egy érzékeny, belső szerkezeti indikátorként kezelhető. Ezen eredmény megkérdőjelezte a korábbi FTIR irodalmat, ahol a belső-hidroxiid csoport rezgéséhez tartozó spektrális jeleket referenciának tekintették. Továbbá megfigyeltem, hogy a nano-kaolinit felületi-hidroxiid csoportja elektrofil/hidrogénkötés donor és nukleofil/hidrogénkötés akceptor orientációt vehetnek fel, ellentétben a kristályos kaolinnal, ahol csak elektrofil/hidrogénkötés donor orientáció tapasztalható. Ennek kémiai környezettől való függőségét is szisztematikusan tanulmányoztam, és azt tapasztaltam, hogy a felületi-hidroxiidok elhelyezkedése egyedileg függ a kémiai környezet polaritásától, az oldószer felülettel létrehozott kölcsönhatásaitól.

Alkalmazva a molekuláris klaszter modell építésének szabályait, modell „családokat” (G_1 , G_2 , G_3 , ..., G_i) hoztam létre, mellyel elvégezhetővé vált a nano-kaolinit felületének molekuláris szintű leírása. A kaolinit periodikus tulajdonsága alapján megfogalmaztam azokat a matematikai szabályokat, mellyel tetszőleges generációjú modell megalkotható. A nano-kaolinit szélek protonálódásának részletes vizsgálatával megállapítottam a szabályszerűségeket a perifériás felületi-hidroxiid, apikális-oxid, hídállású-oxid csoportok protonálódási állapotára vonatkozóan. Ezen szabályok segítségével létrehoztam a kristályszerkezetből kiindulva a hibahely mentes nano-kaolinit molekula modelleket. A magasabb generációjú modellek A magasabb generációjú modellek mérete miatt, a fél-empirikus kvantumkémia módszerek (PM7, SCC-DFTB) alkalmazhatóságát is megvizsgáltam. Bár ezekkel a módszerekkel elfogadható molekula szerkezeteket kaptam, melyek jól alkalmazhatóak kiindulási szerkezetként magasabb szintű számításokhoz, azonban további empirikus paraméterezés szükséges az *ab initio* módszerekkel kapott eredmények reprodukálhatóságához. Azonban a sűrűségfüggő funkcionál módszerek megfelelő báziskészlettel és implicit szolvatáció módszer használatával lehetővé teszi a második generációs modellek teljes szerkezeti optimalizációját.

A második generációs (G_2 modell) molekuláris klaszter modellt használtam a kísérleti megfigyelések és az elméleti kémiai modellezés összekapcsolásához. A megkötések nélküli optimalizált nanoszerkezetek morfológiáját összehasonlítottam a TEM felvételekből

megállapított nanocsövek görbületével, mely alapján jó egyezést találtam a számolt és kísérleti eredmények között. Továbbá a teljes szerkezeti optimalizációt követően a nano-kaolinit elméleti rezgési spektrumát is meghatároztam a központi Al- és Si-méhsejtekre vonatkozóan. Az eredményeim az irodalomban eddig található munkák közül a legpontosabbak a saját kísérleti eredményekhez képest skálázott kvantum mechanikai erőter alkalmazása nélkül. Az optimális számítási idő és szerkezeti pontosság szempontjából ideális elméleti módszer (PW91+D/SVP/PCM) és a G_2 modell alkalmazásával megvizsgáltam a nano-kaolinit dehidratációs és dehidroxilációs lépéseit, melyekről közvetlen kísérleti adatokkal rendelkezünk. A nano-kaolinit molekuláris klaszter modelljének alkalmazásával a kutatócsoportban folyó kísérleti munkák eredményeit képes voltam atomi szinten leírni. Meghatároztam a metakaolinit kialakulásának energetikailag preferált öt lépése során megfigyelhető szerkezeti és összetételbeli változásokat. Kiszámoltam az elméleti tömegvesztéseket, mely jó egyezést adott a saját kísérleti termogravimetriás eredményekkel. A nano-kaolinit részecske modellezésében jelentős áttörést értem el a stabil szerkezetek megállapításával, a potenciális energia felület feltérképezésével és az energetikai viszonyok leírásával. Ezek egyértelműen mutatják, hogy a számítások kémiai és a kísérleti kémia képes kiegészíteni egymást, mely a molekuláris mérnökség alapvető követelménye.

Összességében megállapítható, hogy olyan molekula mérnöki technológiát fejlesztettem ki a doktori kutatási munkám során, amely megteremtette a kísérleti és elméleti munka összefonódásának feltételét. A nano-kaolinit molekuláris klaszter modelljének és a validált elméleti kémiai módszer alkalmazásával azt számolunk, amit mérünk és azt mérünk, amit számolunk. Ez egy jelentős áttörés az összetételben és szerkezetileg rosszul definiált kaolinit nanorészecskék leírására, mely segítségével molekula mérnöki alapokra helyeztem a nanorészecskék tervezését és azok alkalmazási lehetőségének fejlesztését. A technológia további részeként várható még az Al- és Si-NMR spektrumok, a fotokémiai tulajdonságok atomi szintű megértése, illetve napenergia átalakítása UV-Vis gerjesztett állapotok leírása. A kvantumkémiai eredmények feltétlenül szükségesek a molekula mechanikai erőterek kifejlesztéséhez és hosszú távú célként szerepel még a mikrométer nagyságú szerkezetek leírása.

10. Summary

The thesis of this PhD dissertation was to develop and thoroughly characterize the structure and reactivity of nano-kaolinite at the atomic level using a novel molecular cluster model. Upon completion of a systematic method evaluation with respect to the level of theory, I aimed to develop computational models that parallel the experimental work. The structure and reactivity of nano-kaolinite were examined with quantum chemical methods, particularly using density functional theory and saturated basis sets.

The nano-kaolinite provides an exciting scientific opportunity, because it links the macroscopic periodic structure with the nanoscale molecular world. Also from both experimental and theoretical points of view, it belongs to an uncharted territory. The focus is further supported by the continuous increase in the industrial values of nano-kaolinite as well as the extensive use of this material.

Using the highly truncated molecular cluster models from literature and employing a commonly used theoretical (B3LYP hybrid functional and double- ζ basis set) the adsorbed and intercalated structures and binding energies for various reagents (urea, ethylene glycol, potassium acetate) were determined. It was found that while the molecular structures appeared to be reasonable; however, the calculated binding energies did not correlate with even qualitative theoretical trends or with any experimental observations. A conclusion was drawn that both the composition and size of computer model and the adequacy of used theoretical method need to be improved.

Molecular cluster models were developed by focusing on what the inner, outer, and peripheral coordination spheres contain. As first approximation, a neutral cluster model was created by replacing the dangling Al^{3+} and Si^{4+} ions at the periphery with Na^+ and Mg^{2+} counter ions.

It was shown that the coordination chemistry based molecular cluster models describe a much more complete chemical environment of the central Al- and Si-honeycombs than any previously published, truncated molecular cluster model.

A search of validated theoretical methods was carried out using both crystalline and molecular cluster models. The sensitivity of the reactive groups of nano-kaolinite and related structure changes were defined as function of the applied level of theory and the nature of the external chemical environment. Initially, it was found that regardless of the applied density functional, the triple- ζ (def2TZVP) basis set was initially promoted to be the optimal to describe the correct molecular structure of nano-kaolinite. Later it was recognized that the use of a smaller

double- ζ (SVP) basis set turned out to be also acceptable with a significant reduction of computational time (to 5%) with some compromise in relative energies.

A systematic series of levels of theory were employed to interrogate the response of inner-hydroxide, surface-hydroxide, bridging-oxide to variation in the polarity of the external chemical environment, presence of crystalline phase, being submersed into a low-to-high dielectric solvent environment, with the presence of explicit solvent molecules. The structural changes and energetic relationships were practically unanimous among all examined levels of theory to a varying degree of confidence. The orientation of the inner-hydroxide groups was determined to be greatly depends on the external chemical environment, which contradicts the literature examples of using the inner-hydroxide stretching bands as a reference in FTIR spectra. The surface-hydroxide groups can adopt electrophilic/hydrogen-bond and nucleophilic/hydrogen-bond acceptor orientations in contrast to the crystalline kaolinite with only electrophilic/hydrogen-bond donor orientation. The orientation of surface-hydroxide groups as a function of the external chemical environment in a unique function of the polarity of external chemical environment and the nature of the explicit solvent molecules. The positions of the Al^{3+} ions of the octahedral sheet also drastically changes relative to either of the O- or T-sheets during the formation of nano-kaolinite, which greatly contribute to the tantalizing morphology and formation of nanotubes.

Utilizing mathematical rules for molecular cluster model structure and composition, an algorithm was developed for constructing model generations or “families” ($G_1, G_2, G_3, \dots, G_i$) of molecular cluster models that enable to describe the surface properties of the nano-kaolinite at the molecular level with experimental fidelity. For charge neutrality, the kaolinite nanoparticle edges were protonated at surface-hydroxide, apical-oxide, and bridging-oxide peripheral groups in order to create an ideal defect free nano-particle. Due to the size of the higher generation models, the applicability of semi-empirical methods (PM7, SCC-DFTB) was also invoked. It was found that semi-empirical methods provide acceptable stationary structures, but for accurate energetic results they need to be further parameterized and specialized for nano-kaolinite in order to be approximate the results of the *ab initio* method calculations and experimental observations. However, density functional based methods with saturated basis set and employment of implicit solvation models allows for the full and unconstrained optimization of second generation molecular cluster models for nano-kaolinite. The second generation (G_2 model) molecular cluster model constructed based on coordination chemistry rules was utilized in merging experimental observations and theoretical modeling in a molecular engineering approach. The morphology of the calculated structures reproduced

the experimental curvature of the nanotubes from TEM measurement with remarkable agreement. The theoretically predicted vibrational spectra of the inner Al- and Si-honeycombs of nano-kaolinite gave the most accurate results to date with respect to experimental FTIR results. Application of the most accurate theoretical method (PW91+D/SVP/PCM) and model (G₂) enabled the atomic-level description of the dehydration and dehydroxylation processes of nano-kaolinite. All possible proton-transfer and dehydration steps were mapped out along the reaction coordinate of meta-kaolinite formation. The theoretical mass loss curves matched well the experimental thermogravimetric results.

The good agreement in location of stationary structures, curvature of the potential energy surface, and energetics contributed to a notable breakthrough in modeling nano-kaolinite particle structure/function relationship. These unambiguously indicate that the computational models and experimental observation work shoulder to shoulder. This is the requirement for establishing a molecular engineering technology

In closing, the development of a new computational model and validation of the theoretical levels allowed for describing at the atomic level molecular structural and energetic features that we cannot measure in the laboratory and *vice versa* we can use experimental measurement to further tune and enhance the predictive power of the molecular engineering technology. Further advancement of this technology is expected for Al- and Si-NMR spectra, photochemical properties and solar energy conversion from UV-vis excited state description. The quantum chemical results are absolutely essential for developing molecular mechanical force fields, and as a long term goal, coarse grain models that capable of describing structures at the micrometer scale and millisecond dynamic simulation range.

Irodalomjegyzék

- [1] S. Szakáll, *Ásványrendszertan*, 2002.
- [2] D.L. Bish, Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K, *Clays Clay Miner.* 41 (1993) 738–744.
- [3] L. Smrock, D. Tunega, A.J. Ramirez-Cuesta, E. Scholtzova, The combined inelastic neutron scattering and solid state DFT study of hydrogen atoms dynamics in a highly ordered kaolinite, *Phys. Chem. Miner.* 37 (2010) 571–579.
- [4] D.L. Bish, C.T. Johnston, Rietveld refinement and Fourier-transform infrared spectroscopic study of the dickite structure at low temperature, *Clays Clay Miner.* 41 (1993) 297–304.
- [5] P. Dera, C.T. Prewitt, S. Japel, D.L. Bish, C.T. Johnston, Pressure controlled polytypism in hydrous layered materials, *Am. Mineral.* 88 (2003) 1428–1435.
- [6] F.M. H. Toraya, S. Iwai, The structural investigation of a kaolin mineral by x-ray powder pattern-fitting, *Miner. J.* 10 (1980) 168–180.
- [7] H. Zheng, S.W. Baley, Refinement of the nacrite structure, 42 (1994) 46–52.
- [8] M. Mehmel, *Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit*, (1935).
- [9] A. Weiss, Eine Schichteinschlussverbindung von Kaolinit mit Harnstoff, *Angew. Chemie.* 73 (1961) 1961.
- [10] K. Wada, Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate, *Am. Mineral.* 46 (1961) 78–91.
- [11] E. Horváth, Vegyesoxid típusú felületek, réteges szerkezetű anyagok vizsgálata rezgési spektroszkópiai módszerekkel - MTA doktori értekezés, 2010.
- [12] A. Weiss, J.H. Choy, H. Meyer, H.O. Becker, Hydrogen reorientation, a primary step of intercalation reaction into kaolinite, in: *Proc. Int. Clay Conf. Bol. Pavia Abstr.*, 1981: p. 331.
- [13] Y. Deng, G.N. White, J.B. Dixon, Effect of Structural Stress on the Intercalation Rate of Kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.* 250 (2002) 379–393.
- [14] B. Voutou, E.C. Stefanaki, *Electron Microscopy : The Basics*, *Phys. Adv. Mater. Winter Sch.* (2008) 1–11.
- [15] X. Li, Q. Liu, H. Cheng, S. Zhang, R.L. Frost, Mechanism of kaolinite sheets curling via the intercalation and delamination process, *J. Colloid Interface Sci.* 444 (2015) 74–80.

- [16] B. Zsirka, Kaolinit nanostruktúrák előállításának felületmódosítással - BSc szakdolgozat, 2010.
- [17] B. Zsirka, E. Horváth, É. Makó, R. Kurdi, J. Kristóf, Preparation and characterization of kaolinite nanostructures: reaction pathways, morphology and structural order, *Clay Miner.* 50 (2015) 329–340.
- [18] B. Stuart, *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, 2004.
- [19] V.C. Farmer, Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 56 (2000) 927–930.
- [20] B. Zsirka, E. Horváth, É. Makó, J. Kristóf, Synthesis and characterization of kaolinite nanostructures, in: 2015 Mont. ACS Spring Meet., 2015.
- [21] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 1998.
- [22] B. Zsirka, E. Horváth, P. Szabó, T. Juzsakova, R.K. Szilágyi, D. Fertig, É. Makó, T. Varga, Z. Kónya, A. Kukovecz, J. Kristóf, Thin-walled nanoscrolls from multi-step intercalation from tubular halloysite-10Å and its rearrangement upon peroxide treatment, *Appl. Surf. Sci.* (n.d.).
- [23] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [24] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, 2004.
- [25] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2007.
- [26] J.P. Perdew, K. Schmidt, Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy, in: *AIP Conf. Proc.*, 2001.
- [27] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 13244–13249.
- [28] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Erratum: atoms, molecules, solids and surface - Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 4978.
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [30] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Errata: Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396.
- [31] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior, *Phys. Rev. A.* 38 (1988) 3098–3100.
- [32] J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the

- inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 8822–8824.
- [33] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785–789.
- [34] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 200–206.
- [35] J.M. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverow, G.E. Scuseria, Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 146401.
- [36] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [37] S. Grimme, Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 34108.
- [38] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799.
- [39] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104.
- [40] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects, *Chem. Phys. Lett.* 55 (1981) 117–129.
- [41] A. Klamt, G. Schüümann, COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* (1993) 799–805.
- [42] K.I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori, *Computaional Chemistry and Molecular Modeling*, 2008.
- [43] T. Veszprémi, M. Fehér, *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*, 2002.
- [44] A.S. Christensen, T. Kubar, Q. Cui, M. Elstner, Semiempirical quantum mechanical methods for noncovalent interactions for chemical and biochemical applications, *Chem. Rev.* 116 (2016) 5301–5337.
- [45] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, AM1: A new general purpose of quantum mechanical model, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902–3909.
- [46] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods. V. Modification of NDDO approximations and application to 70 elements, *J. Mol. Model.* 13 (2007)

1173–1213.

- [47] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters of semiempirical methods. VI. More modifications of the NDDO approximations and re-optimization of parameters, *J. Mol. Model.* (2013) 1–32.
- [48] M. Elstner, G. Seifert, Density functional tight binding, *Philos. Trans. R. Soc.* 372 (2014).
- [49] G. Seifert, D. Porezag, T. Frauenheim, Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified LCAO-DFT-LDA, *Int. J. Quantum Chem.* 58 (1996) 185–192.
- [50] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, R. Kaschner, Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: application to carbon, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 12947–12957.
- [51] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 7260–7268.
- [52] M. Elstner, SCC-DFTB: what is the proper degree of self-consistency, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 5614–5621.
- [53] Y. Yang, H. Yu, D. York, Q. Cui, M. Elstner, Extension of the self-consistent-charge density-functional tight-binding method: third-order expansion of the density functional theory total energy and introduction of a modified effective coulomb interaction, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 10861–10873.
- [54] M. Gaus, Q. Cui, M. Elstner, DFTB3: extension of the self-consistent-charge density-functional tight-binding method (SCC-DFTB), *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 931–948.
- [55] M. Gaus, A. Goez, M. Elstner, Parametrization and benchmark of DFTB3 for organic molecules, *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2012) 338–364.
- [56] R.S. Mulliken, Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833–1840.
- [57] T.H. Dunning, J. Rys, P.J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, in: Ed. H. F. Schaefer III, Vol. 3, 1977: pp. 1–28.
- [58] W.R. Wadt, P.J. Hay, Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for main group elements Na to Bi, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284–298.
- [59] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. 9. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 724.

- [60] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. 12. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic molecules, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257.
- [61] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian-basis sets for atoms to Li to Kr, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2571–2577.
- [62] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian-basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 5829–5835.
- [63] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *J. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297–3305.
- [64] F. Weigend, Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 1057–65.
- [65] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision C.01*, (2009).
- [66] J.J.P. Stewart, *MOPAC 2012*, Stewart Computational Chemistry, Colorado Spring, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net>, (2012).
- [67] B. Aradi, B. Hourahine, T. Frauenheim, DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 5678.
- [68] R.T. Cygan, J.J. Liang, A.G. Kaliniche, Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide and clay phases and the development of a general force field, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 1255–1266.
- [69] I.F. Vasconcelos, B.A. Bunker, Molecular dynamics modeling of ion adsorption to the basal surface of kaolinite, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 6753–6762.
- [70] R. Solc, M.H. Gerzabek, H. Lischka, D. Tunega, Wettability of kaolinite (001) surfaces

- molecular dynamic study, *Geoderma*. 169 (2011) 47–54.
- [71] G.C. Sosso, G.A. Tribello, A. Zen, P. Pedevilla, A. Michaelides, Ice formation on kaolinite: insights from molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* 145 (2016) 211927.
- [72] N.U. Zhanpeisov, J.W. Adams, S.L. Larson, C.A. Weiss, B.Z. Zhanpeisova, D. Leszczynski, J. Leszczynski, Cluster quantum chemical study of triaminotoluene interaction with a model clay surface, *Struct. Chem.* 10 (1999) 285–294.
- [73] Z. Yunsheng, S. Wei, Semi-empirical AM1 calculations on 6-membered aluminosilicate rings model: implications for dissolution process of metakaolinie in alkaline solutions, *Adv. Geopolymer Sci. Technol.* (2006) 66–69.
- [74] P. Boulet, H.C. Greenwell, S. Stackhouse, P. V. Coveney, Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations, *J. Mol. Struct.* 762 (2006) 33–48.
- [75] A. Michalkova, J.J. Szymczak, J. Leszczynski, Adsorption of 2,4-dinitrotoluene on dickite: the role of H-bonding, *Struct. Chem.* 16 (2005) 325–337.
- [76] A. Michalkova, M.M. Davey, T.M. Orlando, F.C. Hill, J. Leszczynski, Theoretical study of the roles of Na⁺ and water on the adsorption of formamide on kaolinite surfaces, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 23992–24005.
- [77] M.M. Davey, A. Michalkova, F.C. Hill, J. Leszczynski, T.M. Orlando, Adsorption of formamide on kaolinite surface: a combined infrared experimental and theoretical study, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 23981–23991.
- [78] K. Song, X. Wang, P. Qian, C. Zhang, Q. Zhang, Theoretical study of interaction of formamide with kaolinite, *Comput. Theor. Chem.* 1020 (2013) 72–80.
- [79] X. Wang, P. Qian, K. Song, C. Zhang, J. Dong, The DFT study of adsorption of 2,4-dinitrotoluene on kaolinite surfaces, *Comput. Theor. Chem.* 1025 (2013) 16–23.
- [80] A. Michalkova, D. Tunega, L.T. Nagy, Theoretical study of interactions of dickite and kaolinite with small organic molecules, *J. Mol. Struct.* 581 (2002) 37–49.
- [81] X. Hou, H. Li, S. Li, P. He, Theoretical study of the intercalation behavior of ethylene glycol on kaolinite, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 26017–26026.
- [82] X. Hou, H. Li, Q. Liu, H. Cheng, P. He, S. Li, Theoretical study for the interlamellar aminoalcohol functionalization of kaolinite, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 439–447.
- [83] X. Li, H. Yang, Z. Tian, J. Liu, X. Ren, Investigation of the structure and ionic conductivity of intercalated kaolinites with potassium acetate in hydrous and anhydrous phases, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 4665–4670.

- [84] C. Zhang, Y. Qi, P. Qian, M. Zhong, L. Wang, H. Yin, Quantum chemical study of the adsorption of water molecules on kaolinite surface, *Comput. Theor. Chem.* 1046 (2014) 10–19.
- [85] N.V.R. Nulakani, P. Baskar, A.S. Patra, V. Subramanian, Adsorption of guanidinium collectors on alumino-silicate minerals - a density functional theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 23805–23815.
- [86] É. Makó, J. Kristóf, E. Horváth, V. Vágvölgyi, Kaolinite-urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension technics - a comparative study, *J. Colloid Interface Sci.* 330 (2009) 367–373.
- [87] J.E.F.C. Gardolinski, G. Lagaly, Grafted organic derivatives of kaolinite: I. Synthesis, chemical and rheological characterization, *Clay Miner.* 40 (2005) 537–546.
- [88] R.L. Frost, J. Kristóf, J.T. Klopogge, E. Horváth, Rehydration of potassium acetate-intercalated kaolinite at 298K, *Langmuir.* 16 (2000) 5402–5408.
- [89] K.N. Kudin, G.E. Scuseria, Linear-scaling density-functional theory with Gaussian orbitals and periodic boundary conditions: Efficient evaluation of energy and forces via the fast multipole method, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 16440–16453.
- [90] J. Kristóf, R.L. Frost, *Clay surfaces - fundamentals and applications*, 2004.
- [91] A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A.G. III, W.M. Skiff, UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10024–10035.
- [92] A.K. Rappé, W.A.G. III, Charge equilibration for molecular-dynamics simulation, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3358–3363.
- [93] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, Natural Population Analysis, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735.
- [94] H. Xie, W. Jiang, Z. Hou, Y. Wang, D. Wu, T. Liu, J. Wang, L. Tang, Effect of water on carbonation of mineral aerosol surface models of kaolinite: a density functional theory study, *Env. Earth Sci.* 73 (2015) 7053–7060.
- [95] L. Benco, D. Tunega, J. Hafner, H. Lischka, Orientation of OH groups in kaolinite and dickite: ab initio molecular dynamics study, *Am. Mineral.* 86 (2001) 1057–1065.
- [96] H. Man-Chao, Z. Jian, Adsorption, diffusion, and dissociation of H₂O on kaolinite (001): a density functional study, *Chinese Phys. Lett.* 29 (2012) 36801.
- [97] X.L. Hu, A. Michaelides, Water on the hydroxylated (001) surface of kaolinite: from monomer adsorption to a flat 2D wetting layer, *Surf. Sci.* 602 (2008) 960–974.
- [98] D. Tunega, T. Bucko, A. Zaoui, Assessment of ten DFT methods in predicting

- structures of sheet silicates: importance of dispersion corrections, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 114105.
- [99] P.F. Weck, E. Kim, C.F. Jove-Colon, Relationship between crystal structure and thermo-mechanical properties of kaolinite clay: beyond standard density functional theory, *Dalt. Trans.* 44 (2015).
- [100] M. Korth, M. Pitonák, J. Rezáč, P. Hobza, A transferable H-bonding correction for semiempirical quantum-chemical methods, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 344352.
- [101] G.N. White, L.W. Zelazny, Analysis and implications of the edge structure of dioctahedral phyllosilicates, *Clays Clay Miner.* 36 (1988) 141–146.
- [102] A. Kremleva, S. Krüger, N. Rösch, Uranyl adsorption at a (010) edge surface of kaolinite: a density functional study, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 75 (2011) 706–718.
- [103] X. Liu, X. Lu, M. Sprik, J. Cheng, E.J. Meijer, R. Wang, Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 117 (2013) 180–190.
- [104] X. Liu, X. Lu, R. Wang, E.J. Meijer, H. Zhou, H. He, Atomic scale structures of interfaces between kaolinite edges and water, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 92 (2012) 233–242.
- [105] T. S. K. Doll, P. Ugliengo, Hydrogen bond in layered materials: structural and vibrational properties of kaolinite by a periodic B3LYP approach, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2135–2143.
- [106] R.L. Frost, E. Horváth, É. Makó, J. Kristóf, Á. Rédey, Slow transformation of mechanically dehydroxylated kaolinite to kaolinite - an aged mechanochemically activated formamide intercalated kaolinite study, *Themochimica Acta.* 408 (2003) 103–113.
- [107] P. Ptacek, F. Soukal, T. Opravil, J. Havlica, J. Brandstetr, The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique, *Powder Technol.* 208 (2011) 20–25.
- [108] P. Ptacek, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandstetr, F. Soukal, T. Opravil, Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: the thermogravimetric study, *Themochimica Acta.* 501 (2010) 24–29.
- [109] P. Ptacek, F. Frajkorová, F. Soukal, T. Opravil, Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite, *Powder Technol.* 264 (2014) 439–445.
- [110] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, 2006.
- [111] K. Fukui, The path of chemical-reactions - the IRC approach, *Acc. Chem. Res.* 14

(1981) 363–368.

[112] E. Horváth, R.L. Frost, É. Makó, J. Kristóf, T. Cseh, Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite, *Thermochemica Acta*. 404 (2003) 227–234.

Ábrajegyzék

1. ábra: A TO-rétegek kapcsolódása kaolinit esetében.....	4
2. ábra: Az Al- és Si-méhsejt, illetve az ezekhez tartozó különböző csoportok elnevezése.....	5
3. ábra: A kezeletlen Szegi kaolinit SEM felvétele [16].....	7
4. ábra: Az exfoliált Surmin kaolinit TEM felvétele [17].....	8
5. ábra: A kezeletlen Fluka kereskedelmi kaolinit minta infravörös spektruma [20].....	10
6. ábra: A nano-halloysit TG és DTG görbéje [22]	12
7. ábra: A Hartree-Fock módszer lépései [24]	15
8. ábra: A sűrűségfüggvény közelítés Jákob létrája [26]	18
9. ábra: Minimális molekuláris klaszter modellek a kaolinit (A) [6Al], (B) [10Al], (C) [6Si], (D) [10Si] tartalmazó hexagonális méhsejt alakú egységeire	30
10. ábra: A karbamid adszorpciója az O- (A) és a T-réteg esetében, geminális (B) és vicinális (C) pozícióban	31
11. ábra: A karbamid interkalációs modellje a kaolinit esetében	32
12. ábra: A kálium-acetát adszorpciója O- (A) és T-lap (B) esetében.....	33
13. ábra: A kálium-acetát interkalációja víz hiányában (A) és jelenlétében (B) kaolinit esetében	33
14. ábra: Az etilén-glikol adszorpciója az O- (A) és T-lap (B) esetében.....	34
15. ábra: Az etilén-glikol interkalációja a kaolinit esetében	34
16. ábra: Az Al-méhsejt molekuláris klaszter modell megalkotásának lépései: (A) Al-méhsejt, (B) a modell belső koordinációs szférája, (C) Al-méhsejt kémiai környezetének leírásához szükséges Si-méhsejt, (D) a modell külső koordinációs szféráját tartalmazó Al^{3+} ionok és hozzájuk tartozó csoportok, (E) és (F) Na^+ és Mg^{2+} ellenionok az Al^{3+} és Si^{4+} ionok helyén.....	37
17. ábra: Az Si-méhsejt molekuláris klaszter modell megalkotásának lépései: (A) Si-méhsejt, (B) a modell belső koordinációs szférája, (C) Si-méhsejt kémiai környezetének leírásához szükséges Al-méhsejt, (D) a modell külső koordinációs szféráját tartalmazó Si^{4+} ionok és hozzájuk tartozó csoportok, (E) és (F) Na^+ és Mg^{2+} ellenionok az Al^{3+} és Si^{4+} ionok helyén.....	38
18. ábra: Az Al-méhsejtre (A) és Si-méhsejtre (B) kidolgozott molekuláris klaszter modellek	39

19. ábra: A különböző belső koordináták a belső-hidroxid környezetében: δ távolság ($\text{hO}^{2-} \dots \text{H-O}(\text{bHO}^-)$) α_1 szög ($\text{H-O}(\text{bHO}^-) \dots \text{hO}^{2-}$) α_2 szög ($\text{O}(\text{fHO}^-) \dots \text{O-H}(\text{bOH}^-)$) az Al-méhsejt modell esetében.	41
20. ábra: Az nano-kaolinitre készített periodikus 2x2 rétegmodell és molekuláris klaszter modellek	42
21. ábra: Az 1x1x1 periodikus tömbmodell esetében a bHO^- különböző orientációja: (A) manuálisan beállított kiindulási szerkezet a nanoszerkezet bHO^- orientációra (B) lokális minimum, ha nem megfelelően írjuk le a hidrogénkötés kölcsönhatást (C) globális minimum	43
22. ábra: A belső-hidroxid csoport és a szomszédos Al^{3+} ionok átlagos elmozdulása a különböző elméleti módszerek függvényében	48
23. ábra: Az Al^{3+} ion belső koordinációs kémiai környezete kristályszerkezetben [3]	49
24. ábra: A kristályos (A) és nano (B) kaolinit főbb szerkezeti tulajdonságai felületi-hidroxidok és hídállású-oxidok szempontjából	51
25. ábra: A felületi-hidroxidok elnevezése a kristályos (A) és nano (B) kaolinit esetében....	53
26. ábra: A felületi-hidroxid csoportok orientációjának eloszlása gázfázisban különböző elméleti szinteken számolva	58
27. ábra: A felületi-hidroxid csoportok orientációja víz jelenlétében az Al-méhsejt molekuláris klaszter modell használatával	60
28. ábra: A felületi-hidroxid csoportok orientációja víz jelenlétében és a hat legvalószínűbb egyensúlyi szerkezet.....	62
29. ábra: A $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ kötéstávolságok változása a kaolinit felület jelenlétében	64
30. ábra: A hídállású-oxidok elnevezése nano-kaolinit esetében	65
31. ábra: A első generációjú (G_1) molekuláris klaszter modell megalkotásának lépései: (A) Al- és Si-méhsejt, a modell belső koordinációs szférája (B) 6 Si^{4+} és 6 Al^{3+} és hozzájuk tartozó csoportok, a modell külső szférája, (C) Na^+ és Mg^{2+} ellenionok, a modell szélei.....	71
32. ábra: A nano-kaolinitre megalkotott különböző generációjú molekuláris klaszter modellek ellenionok (Na^+ , Mg^{2+}) használatával: G_1 (A, 152 atom, 1200 elektron), G_{1+} (B, 178 atom, 1380 elektron) G_2 (C, 394 atom, 3060 elektron), G_3 (D, 738 atom, 5700 elektron).....	72
33. ábra: A különböző ionok által kijelölt síkok változása az eredeti és a nano TO-réteg esetében a külső kémiai környezet hiányában (B3LYP/def2TZVP) és jelenlétében (B3LYP/def2TZVP/PCM)	78
34. ábra: Másodfokú összefüggés a molekuláris klaszter modell generációja (i) és az Al^{3+} és Si^{4+} ionok (kék vonal), protonok (fekete vonal) és oxidok (piros vonal) száma között.....	83

35. ábra: A molekuláris nano-kaolinit modell első három generációja (A-C) az előző fejezetekben bemutatott belső koordinátákkal, Al- és Si-méhsejttel (A), és a G2 modell esetében definiált különböző szélekkel (B).....	84
36. ábra: A részleges Monte Carlo módszer használatával elvégzett protonálódási vizsgálatok során bekövetkezett változások összefoglalása: (A, B) 0,5 Å elmozdulás utáni PM7/COSMO módszerrel részleges szerkezeti optimalizációval kapott változások a G ₂ -C szerkezethez képest, (C) PW91+D/SVP/PCM módszerrel részleges optimalizációval kapott változások a G ₂ -C szerkezethez képest, (D) 0,5 Å elmozdulás utáni PW91+D/SVP/PCM módszerrel részleges optimalizációval kapott változások a G ₂ -E szerkezethez képest, (E) PW91+D/SVP/PCM módszerrel teljes optimalizációval kapott változások a G ₂ -E szerkezethez képest (F) 0,5 Å elmozdulás utáni PW91+D/SVP/PCM módszerrel teljes optimalizációval kapott változások a G ₂ -F szerkezethez képest.....	88
37. ábra: A csöves morfológiájú nano-kaolinit sugarának megállapításához szükséges paraméterek, $b(O)$ és $b(T)$ Al- és Si-méhsejt szélessége és z az O-lap Al ³⁺ ionja és T-lap Si ⁴⁺ ionja közötti távolságot jelenti.	92
38. ábra: Az elméleti módszerekkel (B3LYP, PW91) számolt a G2 modell központi méshajtjére vonatkozó rezgési spektrumok összehasonlítása a kísérleti (Német, Montana) nanokaolinit rezgési spektrumával. HO ⁻ deformációs tartomány zöld, Si-O vegyértékrezgés tartomány barna, HO ⁻ vegyértékrezgés tartomány piros és kék.....	95
39. ábra: A H ₂ O disszociációjához tartozó lehetséges lépések a szolvatált központi Al- és Si-méhsejt esetében. A sárgával jelölt víz molekulák rendelkeznek a leghosszabb hidrogénkötéssel, ezért mindig ezek voltak a következő disszociációs lépések. ΔE^{SCF} értékeket a $(G_2) \cdot (H_2O)_n \rightarrow (G_2) \cdot (H_2O)_{n-1} + H_2O$ egyenlet alapján számoltam.	100
40. ábra: A különböző koordinált vizek disszociójának szerkezeti és energetikai összehasonlítása	101
41. ábra: A lehetséges optimalizált stacioner szerkezetek a klatrát (zeolit) víz esetében (A) Al- és (B) Si-méhsejtben.....	103
42. ábra: A széleken található legalacsonyabb energiával rendelkező dehidroxilációs folyamatok: (A) $sz-aHO^- \rightarrow sz-aO^{2-}/sz-aHO \rightarrow sz-aOH_2$ (B) $sz-hHO^- \rightarrow sz-hO^{2-}/sz-aHO \rightarrow sz-aOH_2$	104
43. ábra: A belső-hidroxidot csoportot érintő legalacsonyabb dehidroxilációs folyamatok: (A) $bHO^- \rightarrow bO^{2-}/\alpha_k-fHO^- \rightarrow \alpha_k-fOH_2$; (B) $\alpha_k-fHO^- \rightarrow \alpha_k-fO^{2-}/bHO^- \rightarrow bOH_2$; (C) $\beta_b-fHO^- \rightarrow \beta_b-fO^{2-}/bHO^- \rightarrow bOH_2$	107

- 44. ábra:** A befelé mutató hidroxid csoportot érintő dehidroxilációs folyamatok: (A) $\beta_k\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_k\text{-fO}^{2-}/\alpha_b\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_b\text{-fOH}_2$; (B) $\alpha_b\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_b\text{-fO}^{2-}/\beta_k\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_k\text{-fOH}_2$ 109
- 45. ábra:** A kifelé mutató hidroxid csoportot érintő dehidroxilációs folyamatok: (A) $\alpha_k\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_k\text{-fO}^{2-}/\beta_b\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_b\text{-fOH}_2$; (B) $\beta_b\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_b\text{-fO}^{2-}/\alpha_k\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_k\text{-fOH}_2$ 110
- 46. ábra:** A megkötés nélküli potenciális energia felület vizsgálata a $\text{bHO}^- \rightarrow \text{bO}^{2-}/\alpha_b\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_b\text{-fOH}_2$ protonátadási folyamat (kék vonal) és $\alpha_b\text{-fOH}_2$ deszorpció (zöld vonal), illetve a stabil protonátadási szerkezettel nem rendelkező $\beta_b\text{-fHO}^- \rightarrow \beta_b\text{-fO}^{2-}/\alpha_b\text{-fHO}^- \rightarrow \alpha_b\text{-fOH}_2$ (piros vonal) folyamat esetében..... 111
- 47. ábra:** Az összes vizsgált dehidratációs és dehidroxilációs folyamat becsült szabadentalpiája a megfelelő tömegvesztés függvényében..... 112

Táblázatjegyzék

1. táblázat: A kaolinit csoportba tartozó ásványok röntgen pordiffrakciós módszerrel megállapított elemi cella paraméterek.....	3
2. táblázat: 19. ábrán látható belső koordináták értékeinek összefoglalása különböző elméleti szinteken és külső kémiai környezet esetében.....	43
3. táblázat: A bHO^- kémiai környezetére vonatkozó belső koordináták változása a különböző semlegesítő ellenionok és ponttöltések függvényében HF/Lan12DZ szinten (UFF QEq: Universal Force Field erőter töltés egyensúly módszerrel [91,92], PM6: fél-empirikus molekulapálya elmélet módszer, MPA: Mulliken-féle populáció analízis, NPA: természetes populáció analízis [93]).	47
4. táblázat: A figyelembe vett ponttöltések $25 \times 25 \text{ \AA}$ ponttöltésű terület esetében, mely a nano-kaolinit molekuláris klaszter modellje körül található.	47
5. táblázat: A kísérleti és számolt Al-O (\AA) távolságok a kristályszerkezetű és nano-kaolinit esetében	50
6. táblázat: A különböző periodikus modellek és elméleti módszerekkel kapott relatív elemi cella paraméterek értékei a kísérletihez képest.	54
7. táblázat: A felületi-hidroxid csoportok orientációja ($^\circ$) kristályos és nano-kaolinit esetében, periodikus és klaszter modell használatával különböző elméleti módszerek alkalmazása mellett.....	56
8. táblázat: A különböző felületi-hidroxid orientációja ($^\circ$) az elméleti módszer függvényében a nano-kaolinit klaszter modellnél	59
9. táblázat: A felületi-hidroxidok orientációja víz jelenlétében.....	63
10. táblázat: A hídállású-oxidok pozíciója (\AA) különböző elméleti módszerek függvényében a kristályos és exfoliált kaolinit esetében	66
11. táblázat: A felületi-hidroxidok orientációja víz jelenlétében, illetve a vízzel kialakított H-híd kölcsönhatás.	67
12. táblázat: A választott belső koordináta értékek átlagának és szórásának összehasonlítása az $1 \times 1 \times 1$ periodikus tömbmodell és kísérleti eredmények között különböző elméleti módszerek esetében (az E jelölés megfelel az 5.2. fejezetben használt elektrofil orientációnak a fHO^- csoport esetében)	73
13. táblázat: A G_{1+} modell és 2×2 periodikus rétegmodell belső koordinátáinak összehasonlítása különböző elméleti kémiai módszerek függvényében (az E és N jelölés	

megfelel az 5.2. fejezetben használt elektrofil és nukleofil orientációnak a fHO ⁻ csoport esetében).....	75
14. táblázat: A különböző síkok változása a G ₁₊ klaszter modell esetében a kristályszerkezethez képest (z értékek +/- jelzése a külső/belső környezet felé történő változást mutatja)	77
15. táblázat: G ₁₊ modell belső koordinátáinak összehasonlítása különböző fél-empirikus módszerek alkalmazása esetében (az E és N jelölés megfelel az 5.2. fejezetben használt elektrofil és nukleofil orientációnak a fHO ⁻ csoport esetében)	79
16. táblázat: A különböző ionok (Al ³⁺ , Si ⁴⁺ , O ²⁻ , H ⁺) száma és töltése (N az ionok számát q a hozzájuk kapcsolódó töltést jelenti) és az összes elektronok száma a generáció (i) függvényében.	84
17. táblázat: A dupla- ζ minőségű SVP és tripla- ζ minőségű def2TZVP báziskészlet összehasonlítása a különböző sűrűségfüggvényűk (PW91, TPSS, B3LYP) függvényében a G ₂ modell központi Al- és Si-méhsejt belső koordináta értékei alapján (az E és N jelölés megfelel az 5.2. fejezetben használt elektrofil és nukleofil orientációnak a fHO ⁻ csoport esetében). A 6 fejezetben is használt B3LYP/def2TZVP módszert tekintetem referenciának.	90
18. táblázat: A G ₂ modell teljes szerkezeti optimalizációt követő központi Al- és Si-méhsejt belső koordináta értékeinek összehasonlítása különböző sűrűségfüggvényűk (PW91, B3LYP) és fél-empirikus módszerek (SCC-DFTB, PM7/COSMO) alkalmazásával (az E és N jelölés megfelel az 5.2. fejezetben használt elektrofil és nukleofil orientációnak a fHO ⁻ csoport esetében). Referencia módszernek a PW91+D/SVP/PCM módszert tekintetem.	91
19. táblázat: A kísérleti TEM felvételtől és a különböző módszerekkel (<i>ab initio</i> és fél-empirikus kvantumkémia) számolt optimalizált szerkezettel kapott görbület sugarának és meghatározásához szükséges paraméterek összehasonlítása. Referencia értéknek a kísérleti TEM felvételt tekintetem.	92
20. táblázat: Protonátadási távolságok és energiák, illetve teljes dehidroxilációs energiák, melyek tartalmazzák a víz kilépést is (ΔE^{SCF} , kJ/mol) a központi méhsejthez tartozó különböző HO ⁻ csoportok között.....	106