

Magyar

Kémiai Folyóirat

Kémiai Közlemények

124. ÉVFOLYAM, 2018

4

A Magyar Kémikusok Egyesülete tudományos folyóirata
A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának közleményei
Magyar Kémiai folyóirat 124. évfolyam, 4. szám 149-188. oldal, 2018

Útmutatás szerzőknek

A Magyar Kémiai Folyóirat fő feladata egyrészt a magyar kémiai szaknyelv folyamatos ápolása, s a kémiai tudomány fejlődéséhez, az aktuális tudományos újításokhoz alkalmazása, egyidejűleg a minél teljesebb körű szakmai információ-csere késedelem nélkül biztosítása, s az, hogy magas szakmai színvonalon tegye hozzáférhetővé az érdeklődők számára a hazai és külföldön élő magyar kémikusok kiemelkedő tudományos kutatási eredményeit, sikereit és mutassa be a kémiai tudományok világszerte bekövetkező fejlődését, változását, a kémia legfrissebb vívmányait, alkalmazásait, az érdeklődés gyújtópontjába kerülő területeit, másrészt, hogy segítséget nyújtson következő kémikus nemzedékeknek a kémiai tudomány anyanyelven való megismeréséhez, a kémiai ismeretek, fogalmak szakmailag helyes és pontos magyar nyelvű kifejezéseinek megtanulásához.

A Magyar Kémiai Folyóirat negyedévenként jelenik meg. Eredeti magyarnyelvű közleményeket – az alább megadott, szigorúan korlátozott terjedelemben, a nemzetközi tudományos folyóiratok átlagos színvonalát elérő munkák esetén – jelentet meg, előnybe részesítve fiatal kutatók első önálló közleményeit. Összefoglaló cikkeket közöl (felkérés alapján) hazai kiemelkedő teljesítményű kutatóműhelyek hosszabb idő alatt elért eredményeiről, hazai nemzetközi konferenciákról, a nemzetközi érdeklődés gyújtópontjába került kutatási területekről, bemutatta a friss eredményeket, fejlődési irányokat, s ha van, a hazai hozzájárulást, külföldön élő, sikeres magyar származású vegyész-kutatók munkájáról, a szomszédos országokban, határainkon kívül működő magyar kémikusok közzétételre érdemes tudományos eredményeiről. Helyet kapnak a folyóiratban könyvismertetések, kémiai és rokontárgyú kiadványokról. Külön rovatként közli a korábban már a Magyar Kémiai Folyóirat-ba beolvadt Kémiai Közlemények profiljából átvéve akadémiai székfoglalók, MTA doktora címért megvédett értekezések és PhD-dolgozatok összefoglalóit és akadémiai fórumokon elhangzott egyes előadások rövidített változatát. Idegen nyelven már közzétett cikkek másod-közlését a folyóirat nem vállalja. Terjedelem túllépést csak a szerkesztőbizottság hozzájárulásával, a többlet terjedelem megváltása ellenében fogad el.

Az egyes közlemény-fajták térítésmentesen, szerkesztőbizottsági hozzájárulás nélkül kitölthető terjedelme (nyomtatott oldalak):

1. Összefoglaló közlemények a) jelentős, aktuális kutatási terület legújabb nemzetközi eredményeiről: max. 8 + 1 oldal angol nyelvű kivonat, b) kiemelkedő hazai kutatóhelyek újabb eredményeiről, ill. c) külföldön alkotó magyar származású kiemelkedő elismertségű kutatók munkásságáról: max. 6 + 1 oldal angol nyelvű kivonat.

2. Eredeti közlemények: új tudományos eredményeket bemutató, lektorált magyar nyelvű közlemények: max. 4 + 1 oldal angol nyelvű kivonat. Előnyt élveznek fiatal kutatók (pl. kiemelkedő PhD értekezések összefoglalója) és határon túli magyar kutatók munkái.

3. A "Kémiai Közlemények" rovatban a) Akadémiai székfoglaló előadások rövidítve és b) MTA Doktora védések anyagának összefoglalói: max. 4-4, továbbá c) a Szerk. Bizottság, vagy az MTA Kémiai Tud. Osztálya által kiválasztott és az Osztály szervezésében elhangzott előadás összefoglalója: max. 2 oldal + féloldalas angol nyelvű kivonat.

4. Könyvismertetés: max. fél oldal.

A megadott maximális terjedelem túllépéséhez esetenként a Szerkesztő Bizottság - a költség-többlet szerző általi megtérítése ellenében - hozzájárulhat.

A papír-alakú bírálatokat a következő címre kérjük eljuttatni: 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4, BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Szerves Kémia Csoport, Huszthy Péter szerkesztő.

Az ELTE címet (ebben a formában: Magyar Kémiai Folyóirat, főszerkesztő, c/o ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1528 Budapest 112., Pf. 32.) csak akkor használják, ha kimondottan a főszerkesztőnek szóló levélről van szó (pl. reklamáció - mondjuk elfogult bírálat, plágium, etc. esetében).

Az irodalmi hivatkozásoknál a DOI számokat is kérjük feltüntetni.

A kézirat elkészítését segítő mintafájlt, valamint a részletes formai követelményeket a folyóirat honlapján találja meg:

<http://www.mkf.mke.org.hu>

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

és

MTA Kémiai Közlemények

A Magyar Kémikusok Egyesületének lapja

Megindította Than Károly 1895-ben

Főszerkesztő: Sohár Pál

A szerkesztőbizottság tagjai:

Baranyai András, Felinger Attila, Gelencsér András,
Keglevich György, Szilágyi László, Wölfling János

Szerkesztő: Huszthy Péter

Vendégszerkesztő: Kiss Éva

Technikai szerkesztő: Molnár István

TARTALOMJEGYZÉK

<i>Joó Ferenc</i> : A kolloidikától a nanotechnológiáig. Előszó	150
<i>Kiss Éva</i> : Bevezető	151

KÖZLEMÉNYEK

<i>Domán Andrea, Ábrahám Dániel, Nagy Balázs, László Krisztina</i> : A szénfelület kémiai tulajdonságainak szerepe az anyagtudományban. A Schay-Nagy izotermaegyenletől a redukált grafén-oxidig	153
<i>Fábián Balázs, Imre Attila, Horvai György, Jedlovszky Pál</i> : Laterális nyomásprofil számításával összefüggő problémák vizsgálata számítógépes szimulációval	157
<i>Gilányi Tibor</i> : Ionos tenzidek adszorpciója oldataik felszínén	165
<i>Iván Béla, Szabó Ákos, Domján Attila, Erdődi Gábor, Fodor Csaba, Haraszi Márton, Kali Gergely, Mezey Péter, Osváth Zsófia, Pásztor Szabolcs, Stumphausen Tímea, Tóth Tamás, Varga Bence, Bóta Attila, Wacha András, Ralf Thomann, Yi Thomann, Rolf Mülhaupt</i> : Különleges nanoszerkezetű amfifil kotérháló alapú gélek és nanohibridjeik	171
<i>Kaptay György</i> : A Kelvin-féle görbület kontra a Gibbs-féle felület: a nano-termodinamika két paradigmája	177
<i>Zrínyi Miklós, Masami Nakano</i> : Irány a kolloid motor. A kolloidika tudományának egy lehetséges mérnöki alkalmazása	183

CONTENTS

<i>Ferenc Joó</i> : From colloid science to nanotechnology. Preface	150
<i>Éva Kiss</i> : Introduction	151

PAPERS

<i>Andrea Domán, Dániel Ábrahám, Balázs Nagy, Krisztina László</i> : Role of carbon surface chemistry in materials science. From Schay – Nagy isotherm equation to tailored graphene oxide	153
<i>Balázs Fábián, Attila Imre, György Horvai, Pál Jedlovszky</i> : Computer simulation investigation of problems related to the calculation of the lateral pressure profile	157
<i>Tibor Gilányi</i> : Adsorption of ionic surfactants at air/solution interface	165
<i>Béla Iván, Ákos Szabó, Attila Domján, Gábor Erdődi, Csaba Fodor, Márton Haraszi, Gergely Kali, Péter Mezey, Zsófia Osváth, Szabolcs Pásztor, Tímea Stumphausen, Tamás Tóth, Bence Varga, Attila Bóta, András Wacha, Ralf Thomann, Yi Thomann, Rolf Mülhaupt</i> : Unique nanostructured amphiphilic polymer conetworks, their gels and nanohybrids	171
<i>György Kaptay</i> : Kelvin's curvature vs. Gibbs' surface area: the two contradicting paradigms of nano-thermodynamics	177
<i>Miklós Zrínyi, Masami Nakano</i> : Towards the colloid motor. A possible engineering application of colloid science	183

A kolloidikától a nanotechnológiáig.

Előszó a Magyar Kémiai Folyóirat tematikus számához, 2018. 4. szám

JOÓ Ferenc

A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának keretében 1966. március 23-án alakult meg az MTA Kolloidkémiai Munkabizottsága, egyike a legrégebben működő kémiai Munkabizottságoknak. A Munkabizottság létrejöttét leginkább szorgalmazó, egyben annak első elnöke, Wolfram Erwin mellett olyan kiemelkedő tudósok és ipari szakemberek nevét olvashatjuk a Munkabizottság akkori névsorában, mint Fejes Pál, Hardy Gyula, Imre Lajos, Kalló Dénes, Mádi István, Nagy Ferenc, Nagy Lajos György, Rohrsetzer Sándor, Rusznák István, Schay Géza, Szántó Ferenc, Szekrényesy Tamás, Tüdős Ferenc és számosan mások akik a legkülönbözőbb megközelítésből voltak érdekeltek a kolloid rendszerek és a határfelületek kutatásában. A fizikai kémia és ezen belül a kolloidika elméletének nemzetközi hírnevű művelői mellett a névsor egyértelműen igazolja azt is, hogy a kolloidika mindig a mindennapi élet tudománya volt, amikor is a jelenségek tudományos leírását és értelmezését gyakorta megelőzte fontos és széles körben alkalmazott eljárások tapasztalati úton történt kidolgozása. Nem véletlen, hogy a modern kémiai anyagtudomány és nanotechnológia egyaránt szorosan kapcsolódik a klasszikus értelemben vett kolloidika elméleti és gyakorlati eredményeihez, épít rájuk, és egyben kiterjeszti és továbbfejleszti azok határait és érvényességét.

Ez a kettős megközelítés ma is jellemzi a kolloidikai kutatásokat. Mindez kitér a Munkabizottság megalakulásának 50. évfordulója alkalmából a Magyar Tudományos Akadémián 2016. november 9-én „A kolloidikától a nanotechnológiáig – új kihívások, új megoldások” fő cím alá rendezett előadásokból. Ezek közül hatnak szerkesztett változatát tartalmazza a Magyar Kémiai Folyóirat azon száma, melyet az Olvasó most kezében tart*. *Varietas delectat* – és ezekben a közleményekben valóban olyan gyönyörködtető változatosság mutatkozik meg, amely az elméleti alapkérdésektől (Jedlovsky, Kaptay, Gilányi) a gyógyszerkutatói és anyagtudományi fejlesztéseken keresztül (Csapó, Kiss, Tombác, Iván) és a tudományterületen csak a legutóbbi évtizedben alkalmazást nyert NMR vizsgálati módszeren át (Bányai) a felületek tulajdonságainak leírásáig, azok gyakorlati célú módosításáig terjed (László, Hórvölgyi). Olyan, ma elméletileg még nem is teljesen tisztázott háttérű jelenség gyakorlati alkalmazása is megjelenik az írárok között, mint a nanoméretű korongok sztatikus elektromos térben fellépő forgásának kiaknázása kolloid motorok létrehozására (Zrínyi).

A magyarországi kolloidika természetesen régebbre nyúlik vissza, mint az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának 50. éve. De ez az 50 év és az évforduló tiszteletére rendezett előadó ülés egyértelműen bizonyította, hogy nem csak a múlt, de a jelen is bővelkedik kiemelkedő szakmai sikerekben. A Magyar Kémiai Folyóirat jelen számában megjelenő tizenegy közlemény kilenc hazai kutatóhely eredményeit mutatja be. Ez egyben azt is jelzi, hogy a kolloidika és a (kémiai) nanotechnológia kutatása nem korlátozódik csupán néhány laboratóriumra, hanem jelen van az ország számos kutatóintézetében és egyetemén. E jeles alkalomból nem is kívánhatunk mást, mint hogy ez az egyszerre klasszikus és modern tudományterület újabb 50 év múltával hasonlóan szép körkép megjelentetésével adjon majd hírt magáról.

* Anyagorlás miatt további öt előadás (főszerző: Bányai, Csapó, Hórvölgyi, Kiss, Tombác) anyaga a 2019/1 számban jelenik meg.

Bevezető*

KISS Éva

Az MTA Kolloidkémiai Munkabizottsága az elsők között jött létre az MTA Kémiai Tudományok Osztálya munkabizottsági hálózatában. Programja az interdiszciplináris kutatási terület művelőinek összefogása, mely lehetővé teszi a különböző kutatóhelyek eredményeinek egy szűkebb, de operatív szakmai bizottságban történő érdemi diszkusszióját. 1966. március 23-án alakult meg Wolfram Ervin vezetésével a Kolloidkémiai Munkabizottság az MTA Képes termében, Budapesten. Az alapító szerint feladata a területtel kapcsolatos alapkutatások és az alkalmazott kutatások fő irányainak kijelölése, koordinálása és ellenőrzése.

Az alapító tagok:

Bozzay József	Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológiai Tanszék
Czuppon Alfréd	MTA Központi Szerkezeti Kutató Laboratórium
Fejes Pál	MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Hardy Gyula	Műanyagipari Kutató Intézet
Horkay Ferenc	Lakk- és Festékipari Kutató Laboratórium
Imre Lajos	Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszék
Kabai János	Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszék
Kalló Dénes	MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Kovács Lajos	Lakk- és Festékipari Kutató Laboratórium
Lengyel Pál	Papíripari Kutató Intézet
Mádi István	Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszék
Nagy Ferenc	MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Nagy Lajos György	Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai-Kémiai Tanszék
Péter Ferenc	Festékipari Kutató Intézet
Rohrsetzer Sándor	Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszék
Rusznák István	Textilipari Kutató Intézet
Schay Géza	MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Szántó Ferenc	József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Laboratórium
Székrenyesy Tamás	Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai-Kémiai Tanszék
Ször Péter	Gumiipari Kutató Intézet
Tüdős Ferenc	MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Udvarhelyi Katalin	Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszék
Várkonyi Bernát	József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Laboratórium
Wolfram Ervin	Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszék, a Munkabizottság elnöke

A tagok névsorából tükröződik a szándék, a hazai kolloidikai kutatás kiemelkedő művelőinek és az ipar oldaláról a kutatási eredmények leginkább érdekelt felhasználóinak közösségét kialakítani, és így elősegíteni a párbeszédet, az igények megismerését, az együttműködést. Ebből előnye származik mind a kutatásnak, mind az egyetemi oktatásnak, valamint az utánpótlás nevelése és a gyakorlati hasznosítás révén az iparnak is.

Az elmúlt 50 évet ebben a szellemben a folyamatos tevékenység jellemezte. A Munkabizottság Wolfram Ervint követő elnökei fenntartották a frissességet és azt a folyamatosságot, ami lehetővé tette a kutatók kibontakozását, a fiatalok beilleszkedését a kutatás közegébe. Ez az a fórum, ahol kolloidika, nanotudomány, anyagtudomány művelői a leginkább közös nyelvet beszélnek, a legjobban megérthetik egymást, és érdemi vitákban járulhatnak hozzá az előrelépéshez.

	ELNÖK	TITKÁR
1966-1973	Wolfram Ervin	Kabai János
1973-1985	Wolfram Ervin	Székrenyesy Tamás
1985-1989	Szántó Ferenc	Zrínyi Miklós
1990-1993	Dékány Imre	Zrínyi Miklós
1993-2005	Dékány Imre	László Krisztina 2003-ig
2005-2013	Tombác Etelka	Filipcsei Genovéva 2004-től
2013-2015	Zrínyi Miklós	Filipcsei Genovéva
2015-	Kiss Éva	Filipcsei Genovéva

* Megjelent Az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának 50 éve: 1966-2016 című kiadványban, (szerk.: Kiss É.) Budapest, 2016.

A Munkabizottság valódi tudományos műhely volt, mely a meglévő kapacitásokat integrálta, információcserét biztosított a hazai kutatóbázisok közötti kapcsolatok fenntartása és a külföldi kutatók meghívása céljából. A rendszeres munkabizottsági ülések (évente általában 2) alkalmat teremtettek a legfrissebb kutatási eredmények bemutatására, megvitatására, a fiatalok bemutatkozására, kandidátusi, doktori, PhD disszertációk elővédésére. Számos alkalommal tartottak előadást külföldi vendégek a Munkabizottság szervezésében.

Nem sokkal a megalakulás után, a Munkabizottság 1971-ben rendezte Mátrafüreden az első Kolloidkémiai Konferenciát. 1975-ben IUPAC nemzetközi kolloidikai konferencia szervezésére vállalkozott (*International Conference on Colloid and Surface Science*), ami sikeres elindítója lett a kolloidikai világ konferenciák sorának, és a Nemzetközi Kolloidikai Szövetség (IACIS) megalakulásának. A hagyományt folytatva a Munkabizottság 3-4 évenként nemzetközi részvételű Kolloidkémiai Konferenciát szervez Magyarországon a Magyar Kémikusok Egyesülete Kolloidkémiai és Nanotechnológiai szakosztályával együttműködve.

A kiemelkedő kutatói teljesítményt, valamint a tudományterület elismertségét jelzi, hogy Wolfram Ervin 1982-ben, Dékány Imre 2001-ben, később Lakatos István, Zrínyi Miklós, Iván Béla, illetve Kaptay György lettek akadémikusok, akik meghatározó tagjai, illetve volt tagjai a Munkabizottságnak.

Az elmúlt 50 év tevékenységét *Az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának 50 éve: 1966-2016* című kötetben összegeztük, mely tartalmazza az elmúlt időszak munkabizottsági üléseinek tudományos programját, valamint 24 fiatal kolloidikus jelenlegi munkájának összefoglalóját. A *Magyar Kémiai Folyóirat* különszáma a jubileumi ülésen elhangzott előadások írásos formáját bemutatva áttekintést ad a kutatói közösségek legfontosabb tevékenységéről, eredményeiről.

Remélem ez az összeállítás nem lezárás, inkább a sikeres folytatás ígérete a következő 50 évre.

Budapest, 2018. január 13.

Kiss Éva

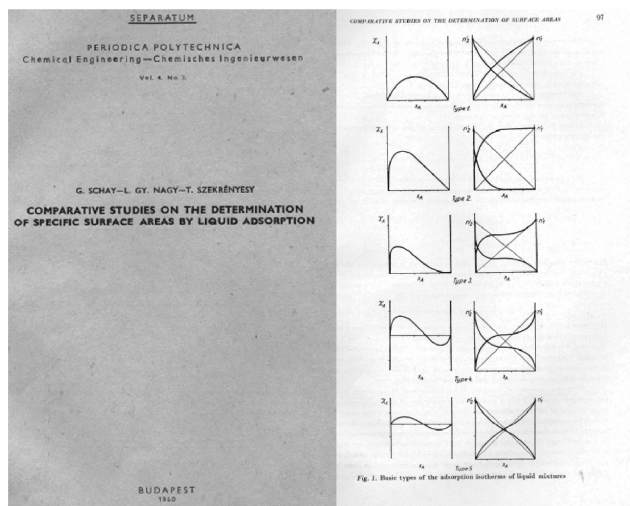
A szénfelület kémiai tulajdonságainak szerepe az anyagtudományban. A Schay-Nagy izotermaegyenlettől a redukált grafén-oxidig

DOMÁN Andrea, ÁBRAHÁM Dániel, NAGY Balázs, LÁSZLÓ Krisztina*

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,
1521 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Hosszú ideig a pórusos szeneket „csak” általános szorbensnek tekintették, mivel szorpciós tulajdonságaik egyértelműen kapcsolatosak a szűk pórusokban kialakuló nagy potenciálgödörrel. Ezért a gáz vagy folyadék fázisból az adszorptívum molekula kémiai tulajdonságaitól függetlenül minden, a pórusokhoz hozzáférni képes molekulát megkötnék. Ezen tulajdonságuknak köszönhetően széleskörű alkalmazásuk pl. a víztisztításban, gázválasztásban, az élelmiszeriparban és gyógyszerként is töretlen és emelkedik. A felületkémia szerepére egyrészt a folyadékegyekből történő adszorpció elsősorban alap kutatás jellegű felismerései utaltak (1. ábra). A Schay Géza, Nagy Lajos György nevével fémjelezhető hazai adszorpciós iskola eredményei^{1,2} már a 60-as években rámutattak arra, hogy a kémiai tulajdonságok által meghatározott felületi kölcsönhatások jelentős szerepet játszanak az oldatfázisból a pórusos szenek felületén kialakuló adszorbeált rétegek összetételének kialakításában.



1. Ábra A Schay-Nagy féle izotermaeloszlás első közlése a BME Periodica Polytechnica Chemical Engineering lapjában¹

Más makroszkopikus jelenségeket is felismertek. Az apolárosnak vélt szénfelület sav/bázis tulajdonságokat mutat, vizes szuszpenzióban képes eltolni a víz pH-ját. H. P. Böhm nevéhez fűződik az ezért felelős sav/bázis tulajdonságú oxigéntartalmú szerves funkciós csoportok

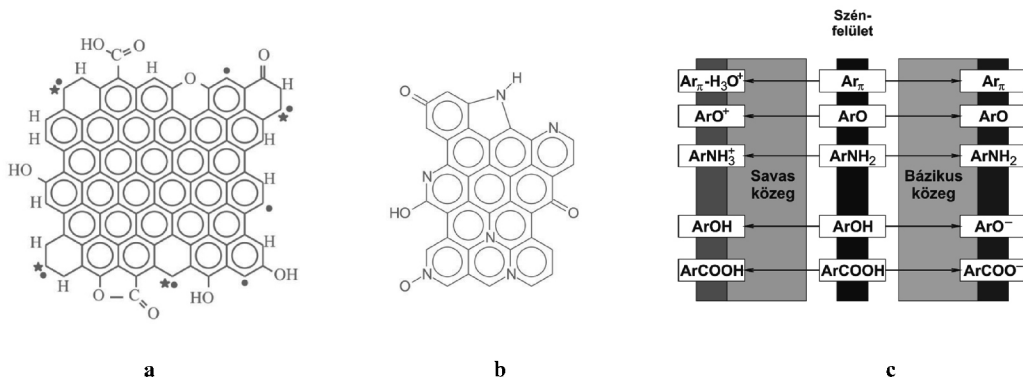
szelektív titrálásának kidolgozása³. Mára a módszert már rutinszerűen alkalmazzák a vizes közegű viselkedés vizsgálatakor, sőt potenciometrikus titrálással – kis számítástechnikai segítséggel – a felületi funkciós csoportok pKa eloszlása is meghatározható^{4,5}.

A szén felületkémiajának jelentősége a 20. század nyolc-vanas éveiben a szénhordozós katalizátorok működési mechanizmusának vizsgálata kapcsán került igazán előtérbe. A fajlagos felület és a pórusméret-eloszlás ugyanis gyakran nem bizonyult elegendőnek a mechanizmusok megértéséhez. Az anyagtudományi vizsgálati módszerek, többek közt a röntgengerjesztéses fotoelektron spektroszkópia (XPS) elterjedése nagyban hozzájárult ahhoz, hogy a pórusos szenek felületkémiai viselkedését megértsük. Azonosították a sav/bázis tulajdonságokért felelős szénformákat és az oxigén tartalmú funkciós csoportokat, felismerték a turbosztritikus szénsíkokhoz tartozó -elektronok bázikus jellegét elektronok szerepét (2. ábra). Ezen a nyomon haladva került előtérbe a szenek felületkémiai viselkedésének nemfém atomokkal történő hangolása is. Míg az oxigén heteroatom gyakorlatilag a síkok szélén helyezkedik el, a nitrogén pl. bizonyítottan beépülhet a szénatomok helyére is^{6,7}.

Ez a tudás a kristályos szén nanorészecskék (fullerén, nanocső, grafén és származékaik) „intrinsic” tulajdonságaival (méret, alak, elektronszerkezet, stb.) összekapcsolva nagymértékben szélesíti azok alkalmazási lehetőségeit többek között az elektronikai iparban, a nanotechnológiában, a szenzorikában és a gyógyszerformálásban, hozzájárul biológiai hatásuk értelmezéséhez, stb. A felületkémiaiban keresendő a magyarázata a grafén részecskék pH-érzékeny ülepedési tulajdonságainak⁸, alakváltozásának⁹, pH-val szabályozható fém nanorészecske megkötő képességének¹⁰. A szén nanorészecskék felületkémiaijuktól és alakjuktól képesek befolyásolni rezonzív lágygél kompozitokban azok hőmérsékletváltozásra vagy IR besugárzásra adott választ is^{11,12}.

A következőkben néhány további, ugyancsak a saját kutatási eredményeinkből vett példával illusztráljuk a szén felületkémiajának lehetőségét és szerepét néhány, anyagtudományi szempontból is releváns példán.

* Tel.: +36-14631893 ; fax: +36-14633767; e-mail: klaszlo@mail.bme.hu

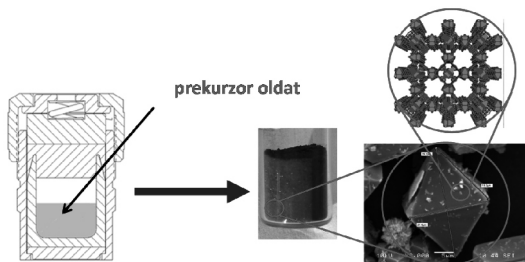


2. Ábra A szénfelületeken kialakuló O- (a) és N-tartalmú (b) funkciós csoportok, ill. azok viselkedése pH-függő körülmények között (c)^{6,7}

2. A szénfelület sav/bázis tulajdonságainak szerepe a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + benzol-1,3,5-trikarbonsav reakcióban

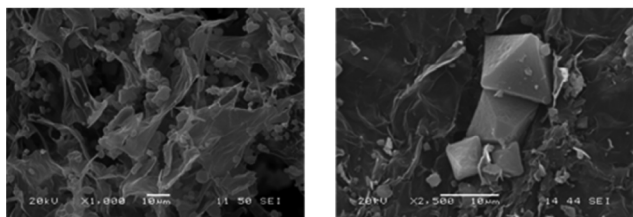
A szén aerogéleket különlegesen laza szerkezetüknek köszönhetően eredményesen használhatjuk társított anyagokban is.

Célunk a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + benzol-1,3,5-trikarbonsav reakcióban pl. szolvotermikus körülmények között önszerveződéssel képződő, HKUST-1 fantáziánéven is ismert fémorganikus térhálós vegyület laza szerkezetű szénhordozóba történő beágyazása volt (3. ábra).

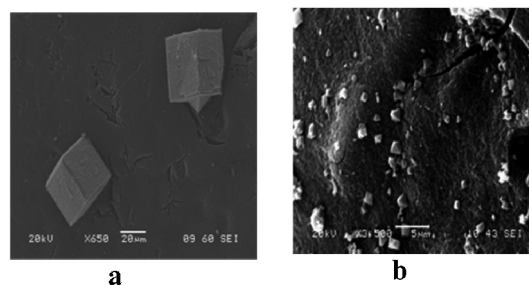


3. Ábra A fémorganikus térhálós vegyületet (metal organic framework, MOF) szolvotermikus eljárással (etanol-víz elegy, 80 °C, 24 h) állítottuk elő ill. vittük fel a hordozóra

Korábban eredményesen állítottunk elő HKUST-1@grafén-oxid monolit hibrideket szolvotermikus körülmények között (4. ábra). Az eljárást szén aerogéllal nem sikerült megismételni: minden esetben Cu_2O kristályok képződtek a felületen (5a. ábra). A rezorcin-formaldehid szén aerogél bázikus tulajdonságú felülete ugyanis a víz - etanol biner elegyben végrehajtott szintézis során a réz redukciójához vezetett. Az így képződő szénhordozós finomeloszlású Cu_2O kiváló katalizátornak bizonyult A^3 csatolásos reakciókban¹³.

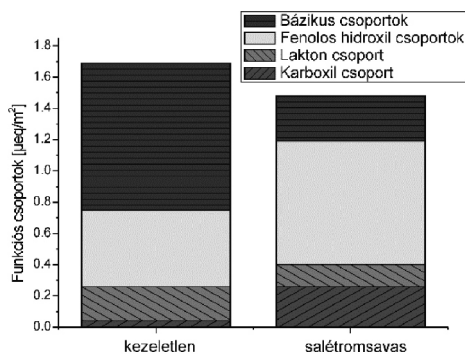


4. Ábra Grafén-oxid monolit kriogélbe ágyazott MOF pásztázó elektronmikroszkópos felvételei.



5. Ábra Bázikus (a) és b) savas (b) szén aerogél felületen képződő Cu_2O ill. HKUST-1 pásztázó elektronmikroszkópos felvételei eltérő nagyításban

A HKUST-1@szén aerogél kompozit eredményes előállításához a szénfelületet először salétromsavas oxidációnak kellett alávetnünk (6. ábra). A grafén-oxidhoz hasonlóan savas funkciós csoportokat tartalmazó felületen a várt oktahedrális MOF kristályok képződtek (5.b ábra)¹³.



6. Ábra Az eredeti és a salétromsavval kezelt minta Böhm titrálásának eredménye. Az eredeti minta pH-ja 8,6-ról 5,9-re csökkent¹⁴

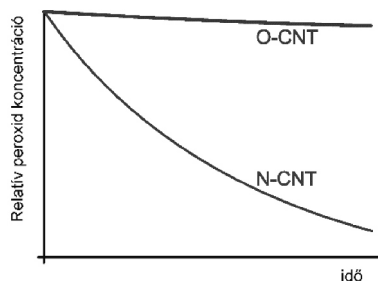
3. Szén nanocsövek felületkémiajának hatása katalitikus aktivitásukra

Propilénből kémiai gőzleválasztással előállított és kémiaileg módosított (oxidált, O-CNT, ill. N-tartalmú, N-CNT) többfalú szén nanocsövek (MWCNT) felületi tulajdonságainak hatását vizsgáltuk hidrogénperoxid katalitikus bontása során^{15,16}. Gázadszorpciós méréseink alapján a nanocsövek morfológiája gyakorlatilag azonosnak mondható¹⁷. A nanocsövek fajlagos felületét és XPS módszerrel meghatározott elemösszetételét az 1. táblázatban foglaltuk össze.

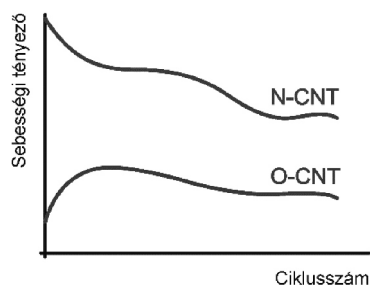
1. Táblázat. A kiindulási, oxidált és N-tartalmú többfalú szén nanocsövek látszólagos fajlagos felülete és összetétele XPS módszerrel

	kiindulási állapot				három ciklus után			
	$S_{\text{BET,N}_2}$ m ² /g	C atomi %	O atomi %	N atomi %	$S_{\text{BET,N}_2}$ m ² /g	C atomi %	O atomi %	N atomi %
O-CNT	141	95,5	4,5	-	135	91,2	8,8	
N-CNT	145	98,3	1,1	0,6	137	96,3	3,7	n.d.

Az O- és N-tartalmú szén nanocsövek peroxid bontó katalitikus hatását vizes közegben vizsgálva (7. ábra), megállapítható, hogy a N-tartalmú nanocső a kis N-tartalom ellenére is lényegesen nagyobb peroxid-bontó aktivitást mutat. Az eltérő aktivitást magyarázza a peroxid bontás eltérő aktiválási energiája a kétfajta szén nanocső felületén: a 20-50 °C intervallumban $27,4 \pm 3,2$ (O-CNT) és $15,4 \pm 2,8$ kJ/mol (N-CNT) értéket határoztunk meg.



7. ábra Hidrogénperoxid katalitikus bontásának kinetikája 20 °C-on pH = 8 vizes oldatban. O-CNT ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,35$ mol/l); N-CNT ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,235$ mol/l).¹⁶



8. ábra A többfalú szén nanocsövek katalitikus aktivitásának változása a használat során 20 °C-on. O-CNT ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,47$ mol/l, pH = 6,9); N-CNT ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,235$ mol/l, pH = 8,0).¹⁶

Mindkét nanocső katalitikus aktivitása változik a ciklusok számának növekedésével. A N-tartalmú szén nanocsövek katalitikus aktivitása a reakció előrehaladtával csökken, míg ez a hatás lényegesen kisebb az O-CNT esetén. A 3. ciklus utáni XPS eredmények a N-funkciós csoportok lassú deaktiválódására utalnak: a N-tartalom a detektálási limit alá csökken. A későbbi stabilizálódás, ill. az újabb aktivitásvesztés mindkét nanocső esetén – az XPS és hőmérsékletprogramozott bomlási vizsgálatok (TPD) alapján – egyértelműen a felületi O-tartalmú csoportok komplex átalakulásával kapcsolatos.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom a Felületkémiai Csoportban korábban és jelenleg dolgozó hallgatóimnak, akiknek lelkiismeretes és kreatív munkája nélkül nem születtek volna meg ezek az

eredmények. A témában folyó kutatásokat jelenleg az OTKA K109558 és egy VEKOP pályázat segíti. A VEKOP-2.3.2-16-2017-00013 projekt keretében folyó kutatásokat az Európai Unió és Magyarország Kormánya támogatja az Európai Regionális Fejlesztési Alap hozzájárulásával.

Hivatkozások

- Schay, G.; Nagy, L. Gy.; Szekrényesy, T. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. **1960**, *4*(2), 95–117.
- Schay, G.; Nagy, L. *J. Chim. Phys.* **1961**, *58*, 149–158. <https://doi.org/10.1051/jcp/1961580149>
- Böhm, H. P.; Diehl, E.; Heck, W.; Sappok, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*(10), 669–677. <https://doi.org/10.1002/anie.196406691>
- László, K.; Tombácz, E.; *Carbon*. **2001**, *39*(8), 1217–1228. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00245-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00245-1)
- László, K.; Tombácz, E.; Novák, CS. *Colloids and Surfaces A*. **2007**, *306*(1-3), 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.057>
- Radovic, L. R.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J. *In Chemistry and Physics of Carbon: A Series of Advances*; Radovic, L. R., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **2001**; Vol. 27, pp 227–406.
- Pels, J. R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Zhu, Q.; Thomas, K. M. *Carbon*. **1995**, *33*, 1641–1653. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00154-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00154-6)
- Szabó, T.; Tombácz, E.; Illés, E.; Dékány, I. *Carbon*. **2006**, *44*, 537–545. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.08.005>
- Whitby, R. L. D.; Gun'ko, V. M.; Korobeinyk, A.; Busquets, R.; Cundy A. B.; László, K.; Skubiszewska-Zięba, J.; Lebeda, R.; Tombácz, E.; Tóth, I. Y.; Kovács, K.; Mikhalovsky, S. V. *ACS Nano*. **2012**, *6*(5), 3967–3973. <https://doi.org/10.1021/nn3002278>
- Whitby, R. L. D.; Korobeinyk, A.; Gun'ko, V. M.; László, K.; Skubiszewska-Zięba, J.; Lebeda, R.; Tombácz, E.; Tóth, I. Y.; Kovács, K.; Mikhalovsky, S. V. *Chemical Communications*. **2011**, *47*, 9645–9647. <https://doi.org/10.1039/c1cc13725e>
- Berke, B.; Sós, L.; Bérczes, V.; Domján, A.; Porcar, L.; Czakkel, O.; László, K. *European Polymer Journal*. **2017**, *93*, 717–725. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.046>
- Manek, E.; Berke, B.; Miklósi, N.; Sajbán, M.; Domán, A.; Fukuda, T.; Czakkel, O.; László, K. *Express Polymer Letters* **2016**, *10*(8), 710–720. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.64>
- Nagy, B.; Nichele, L. P.; Srankó, D.; Hell, Z.; Madarász, J.; László, K. Effect of carbon surface chemistry on the Cu²⁺ + benzene-1,3,5-tricarboxylic acid reaction. *The World Conference on Carbon*, 2016. július 10-15, State College, PA, USA. CD ROM of Extended abstracts.
- Barbély, G.; BSc Dissertation, Budapest University of Technology and Economics, 2014.
- Voitko, K. V.; Whitby, R. L. D.; Gun'ko, V. M.; Bakalinska, O. M.; Kartel, M. T.; László, K.; Cundy, A. B.; Mikhalovsky, S. V. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *361*(1), 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.048>
- Voitko, K.; Tóth, A.; Demianenko, E.; Dobos, G.; Berke, B.; Bakalinska, O.; Grebenyuk, A.; Tombácz, E.; Kuts, V.; Tarasenko, Y.; Kartel, M.; László, K. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2015**, *437*, 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.045>
- Tóth, A.; Voitko, K. V.; Bakalinska, O.; Prykhod'ko, G. P.; Bertóti, I.; Gun'ko, V. M.; László, K. *Carbon*. **2012**, *50*(2), 577–585. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.09.016>

Role of carbon surface chemistry in materials science.**From Schay – Nagy isotherm equation to tailored graphene oxide.**

In spite of their hydrophobic character porous carbons have been considered as general adsorbents due to their sophisticated microporous character. Although the existence and relevance of polar/nonpolar sites on porous carbon surfaces were observed already in the 1960s (Figure 1), it was in the late 80s when the importance of carbon surface chemistry was first analyzed in depth, as neither the surface area nor the pore structure were sufficient to explain many of the behaviours of carbon-supported catalysts. Chemical treatment, as well as impregnation or doping techniques, are often used to deliberately enhance the performance of carbon materials. Here we focus on carbons modified with O and N heteroatoms. Besides the delocalized electrons the surface chemical groups including these heteroatoms were found also responsible for the acid/base behaviour of the carbons in aqueous solutions (Figure 2).

This information also efficiently widens the potential of crystalline carbon nanoparticles (fullerenes, nanotubes, graphene and their derivatives) and their composites, in various applications, e.g., as catalysts, (electro)catalytic devices, drug release vehicles, sensors, etc.

For this communication, various forms of carbon materials with well-characterized O and N content were selected as examples to illustrate the relevance of surface chemistry in their performance. As a first example, it was shown that the solvothermal chemical reaction between $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and benzene-1,3,5-tricarboxylic acid in the presence of a high surface area porous carbon aerogel may either yield Cu_2O or copper benzene-1,3,5-tricarboxylate (HKUST-1) in case of basic or acidic carbon surface properties, respectively (Figure 3). Analysis of N_2 adsorption/desorption isotherms showed that the oxidative surface treatment prior the MOF synthesis resulted in no significant change in the surface area and the pore structure of the carbon material but the surface chemistry. However, the morphology of the crystals that develop on the surface was different both in colour and in shape. Tetragonal HKUST-1 crystals were only obtained on the acidic carbon aqueous (Figure 4b). By contrast, on the surface of the basic carbon cubic Cu_2O crystals formed selectively (Figure 4a). The difference in the chemical processes occurring on the surface is

attributed to the different surface chemistry of the carbon matrices. Enrichment of Cu^{2+} ions on the acidic surface initiates the self-assembly of the HKUST-1 network. The basic surface may catalyse the reduction of the Cu^{2+} , probably also with mediation by the ethanol co-solvent. The finely dispersed cuprous oxide proved to be an excellent selective catalyst in two alkyne-amine-aldehyde (A^3) reactions.

Another example compares the hydrogen peroxide decomposition activity of O and N doped multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). The oxidized sample showed a low catalytic activity with an approximately linearly decreasing kinetic curve different from that of the nitrogen-doped (N-CNT) tubes (Figure 7). The oxidation introduced new surface functional groups into the edges and defects into the O-CNT sample, modifying at the same time the density distribution of the delocalized electrons. Moreover, as electron donor/acceptor sites are strong free radical scavengers, the free radicals from hydrogen peroxide may adsorb and become deactivated on the surface of the MWCNT (Figure 7). The positive effect of the nitrogen atoms on the catalytic properties of the CNTs in electron transfer reactions could be explained by a decrease in the band gap of the N-CNT. This produces higher electron mobility and lowers the value of the electron work function at the N-CNT – hydrogen peroxide interface. For quantitative assessment, and comparison of the activity of the O-CNT and N-CNT samples, both the rate constants and the activation energies were determined. The latter was found 27.4 ± 3.2 and 15.4 ± 2.8 kJ/mol for O-CNT and N-CNT, respectively. The operational stability of the CNTs was examined over 10 cycles (30 min each) at 20 °C. During the catalytic peroxide decomposition the catalytic activity changes with the cycles in both cases (Figure 8). That implies that these nanotubes are not passive catalysts but their surface composition changes during the reactions which also affect their catalytic performance.

Further examples were reported by our group on the effect of pH on the shape of graphene oxide nanoparticles as fillers^{9,10}. The shape and surface chemistry of carbon nanoparticles influences the thermal and IR responsivity of smart soft hydrogels when filled with nanotubes or graphene derivatives, respectively, already in low concentration^{11,12}.

Laterális nyomásprofil számításával összefüggő problémák vizsgálata számítógépes szimulációval

FÁBIÁN Balázs,^{a,b} IMRE Attila,^{c,d} HORVAI György,^{a,c} és JEDLOVSZKY Pál^{e,f,*}

^aBME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék., 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4

^bInstitut UTINAM, Université Bourgogne Franche-Comté, 16 route de Gray, F-25030 Besançon, Franciaország

^cMTA Energiatudományi Kutatóközpont, 1112 Budapest, Konkoly Thege Miklós út 29-33

^dBME Energetikai Gépek és Rendszerek Tanszék, 1111 Budapest, Bertalan Lajos utca 4-6

^eMTA-BME Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoport, 1111 Budapest, Szt. Gellért tér 4.

^fEszterházy Károly Egyetem, Kémiai és Élelmiszerkémiai Tanszék, 3300 Eger, Leányka utca 6.

1. Bevezetés

A tudomány évezredekken keresztül alapvetően kétféle módon közelítette meg a vizsgálni kívánt problémákat. A kísérleti tudományok a természetben megfigyelt jelenségeket rögzítették, lehetőleg kvalitatív módon, míg az elméleti tudományok értelmezési keretet próbáltak adni az ily módon rögzített adathalmazoknak. Az elmúlt háromnegyed évszázadban a számítógépek megjelenésével, elterjedésével, és a könnyen elérhető számítási kapacitás rohamos fejlődésével párhuzamosan azonban a fenti két klasszikus tudományos megközelítési mód mellé egy harmadik is felzárkózott: a számítógépes szimulációk módszere. Számítógépes szimuláció során a valódi vizsgálandó rendszert annak egy alkalmasan választott modelljével helyettesítjük – ennyiben a szimuláció az elméleti megközelítéssel rokon –, majd a modellrendszeren numerikus kísérleteket végzünk. A szimuláció tehát az elméletekkel szemben a kísérlet, a kísérletekkel szemben pedig az elmélet szerepét játssza.¹

A számítógépes szimulációs vizsgálatok igen elterjedteké váltak, hiszen a valódi kísérletekhez viszonyítva költségük elenyésző, valamint a kísérletileg csak nagy nehézségek árán vizsgálható rendszerek (pl. extrém körülmények, túlságosan korrozív anyagok) esetében is probléma nélkül végezhetőek. Természetesen sosem téveszthetjük szem elől, hogy a szimulációk a valódi rendszerek helyett csak azok modelljeit vizsgálják, így egyrészt a használt modell jóságát valódi kísérleti adatokkal való összevetésekkel mindig igazolni kell, másrészt a szimulációs vizsgálatokkal elért fontosabb megállapításokat lehetőség szerint szintén ellenőrizni kell kísérletes úton is.

Az elmúlt húsz évben kolloid- és felületkémiai jellegű problémák vizsgálatában is egyre nagyobb szerepet kaptak a számítógépes szimulációs módszerek. Kutatócsoportunkban ezek közül elsősorban fluid illetve szilárd-gáz határfelületek molekuláris szerkezetének, illetve ilyen felületeken végbemenő folyamatoknak a vizsgálatával foglalkoztunk. Fluid határfelületek számítógépes szimulációs vizsgálata során azonban nem várt nehézségekbe ütközhet a kutató.

Noha az ilyen felületek általában makroszkóposan síknak tekinthetők, molekuláris felbontásban e felületek érdekesek, úgynevezett kapilláris hullámok tagolják őket.² E molekulárisan érdekes felület ráadásul időben is folyamatosan változik, így a felületi tulajdonságok érdemi, rendszeres hibától mentes vizsgálatához pillanatról pillanatra újra meg kell határozni az egyes fázisok valódi, kapilláris hullámok által érdesített határfelületét, vagy – ezzel egyenértékűen – a határfelületi molekulák teljes listáját. A határfelület tulajdonságait érintő érdemi vizsgálatokat csak akkor végezhetünk, ha először világosan elkülönítjük rendszerünkben a határfelületet a nem határfelületi részekről. Erre a célra fejlesztette ki csoportunk az ITIM (Identification of the Truly Interfacial Molecules) módszert,^{3,4} mely kitűnő kompromisszumnak bizonyult a pontosság és számításigény tekintetében.⁵

Fluid határfelületek számítógépes szimulációs vizsgálata során a megérdemelnél lényegesen kevesebb figyelmet kaptak a nyomás oldalirányú komponensének felületre merőleges irányú profiljával kapcsolatos problémák. Ennek oka a nyomásprofil számításával kapcsolatos elvi és technikai nehézségekben rejlik. A nyomás ugyanis egy globális, egyebek között a részecskék közötti kölcsönhatásokkal kapcsolatban álló termodinamikai mennyiség, a profil számítása ugyanakkor óhatatlanul megköveteli e globális mennyiség felbontását, legalább közelítőleg, lokális járulékok összegére.

A cikk további részében csoportunknak a laterális nyomásprofil fluid határfelületeken való számításával kapcsolatos legújabb eredményeit foglaljuk össze. A 2. fejezetben e profilok számításával kapcsolatos technikai kérdéseket vesszük sorra. A 3-5. fejezetben három konkrét, laterális nyomásprofillal összefüggő kérdéssel, nevezetesen a felületi feszültség felületre merőleges irányú eloszlásával, a folyadékok túlhevítési határának becslésével, illetve az altató hatású molekulák hatásmechanizmusának értelmezésével kapcsolatos vizsgálatainkat ismertetjük. Míg az első kérdés egyértelműen a kolloidika tárgykörébe sorolható, a második inkább ipari-alkalmazott, míg a harmadik orvosbiológiai jellegű probléma.

* E-mail: jedlovszky.pal@uni-eszterhazy.hu

2. A laterális nyomásprofil számítása

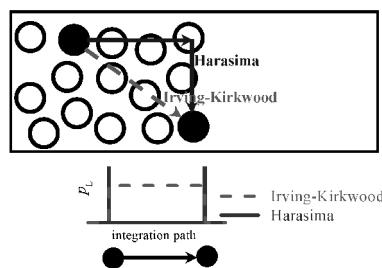
A nyomás molekuláris értelmezését legtöbbször a kinetikus gázelmélethez szokás kötni.⁶ Ezen értelmezés szerint a nyomás az edény falának egységnyi felületére a falnak ütődő részecskék által kifejtett erőből származik, és ilyen módon a részecskék sebességével van kapcsolatban. Ez a megközelítés azonban rendszerünket ideális gáznak tekinti, azaz nem veszi figyelembe a részecskék között ható kölcsönhatásokat, melyek a fenti erőt, és így a nyomást is képesek megváltoztatni. (A részecskék közötti erős vonzás teszi lehetővé negatív nyomású állapotok létét is.)⁷ A nyomástenzor ab komponense tehát a következő alakban írható fel:

$$p_{ab} = \frac{2}{V} \left(\frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^a v_i^b - \Xi_{ab} \right), \quad (1)$$

ahol m_i az i -dik részecske tömege, v_i^a és v_i^b a sebességének a illetve b irányú komponense, V a rendszer térfogata, Ξ_{ab} pedig a viráltenzor megfelelő eleme. A kifejezés első tagja írja le a nyomás kinetikus gázelméletnek megfelelő, ideális járulékat, a viriál pedig a részecskék közötti kölcsönhatásból származó tagot. Egy adott részecsképár kölcsönhatásának a viriálhoz adott járuléka a két részecskét összekötő út mentén számított vonalmenti integrálként írható fel, az integrál értéke, valamint az innen származó nyomásjárulék helye azonban függ az integrálási út megválasztásától. Itt érhető tetten az a korábban már említett probléma, hogy a nyomás, és így a viriál egyes járulékait lokalizálni szeretnénk a profil számításához, azonban ezek a mennyiségek természetüknél fogva nem lokálisak.

A gyakorlatban a vonalmenti integrál számításához az integrálási út két speciális választása terjedt el: az Irving-Kirkwood kontúr egyszerűen a két részecskét összekötő egyenes szakasz,⁸ míg a Harasima kontúr az utat felbontja a felületre merőleges, illetve azzal párhuzamos járulékok összegére⁹ (1. ábra). Noha e két integrálási út használata elvileg különböző nyomásprofilokat eredményez, a laterális nyomásprofilok egymástól csak nagyon kis mértékben térnek el,¹⁰ köszönhetően a részecskék közötti kis távolságoknak. Laterális nyomásprofil számításánál a Harasima kontúr használatának több előnye is van. Az egyik ilyen előny, hogy – szemben az Irving-Kirkwood profillal – ez az út akkor is használható, ha a részecskék közötti kölcsönhatás nem páronként additív.¹⁰ E tény jelentősége igen nagy, hiszen még ha a szimuláció során alkalmazott potenciál páronként additív is, az elektrosztatikus kölcsönhatás hosszútávú járulékanak kiszámítására alkalmazott Ewald összegzés^{11,12} vagy annak háló mentén alkalmazott variánsai (Particle Mesh Ewald, PME)^{13,14} reciprok térbeli tagja biztosan nem az. Az Ewald összegzésből származó laterális nyomásjárulék számítása így sem egyszerű feladat. Sonne és munkatársai ugyan megmutatták, hogyan lehet az Ewald összegzésből származó nyomásjárulékat kiszámítani,¹⁰ a teljes Ewald összegzés használata nagyobb rendszerek szimulációját

kezelhetetlenül lassúvá teszi. A gyakorlatban ezért az a módszer terjedt el, hogy a szimulációt a teljes Ewald összegzésnél lényegesen gyorsabb PME módszer használatával végzik el, majd a nyomásprofil a szimuláció során elmentett trajektórián hosszútávú korrekció nélkül, minél nagyobb levágási sugár alkalmazásával számolják.¹⁵⁻²⁰ Megmutattuk azonban, hogy az alkalmazott potenciál illetően megváltoztatása a szimuláció és az analízis között akár több száz bar rendszeres hibát is okozhat a számított nyomásprofilban.²¹ E probléma elkerülésének érdekében megmutattuk, hogyan számítható ki és lokalizálható az elektrosztatikus kölcsönhatás hosszútávú korrekciójának laterális nyomáshoz adott járuléka az sPME módszer¹⁴ alkalmazása mellett.²¹



1. Ábra. Irving-Kirkwood (piros) és Harasima integrálási profil két részecske kölcsönhatása nyomásjárulékanak számításakor (felül), illetve a laterális nyomásjárulék eloszlása az integrálási út mentén (alul).

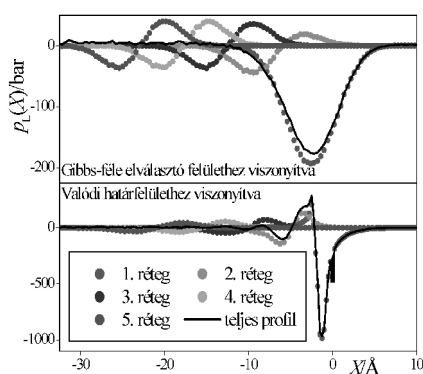
A Harasima kontúr használatának másik komoly előnye abban áll, hogy míg az Irving-Kirkwood kontúr használata a két részecskét összekötő szakasz mentén egyenesen osztja el a kölcsönhatásból származó nyomásjárulékat, a Harasima kontúr esetén ez a járulék fele-fele arányban a két részecskén lokalizálódik. Ilyen módon a teljes nyomás felbontható részecskékhez kötött járulékok összegére, a számítás során e járulékok a részecskékhez kötötten, azok tulajdonságaként tarthatók nyilván, ami nagymértékben megkönnyíti a nyomásprofil számítását.¹⁶ A Harasima kontúr használata ugyanakkor nem teszi lehetővé a felületre merőleges (normális irányú) nyomásprofil számítását.¹⁷ Egyensúlyi rendszerek esetén azonban ez nem okoz problémát, hiszen a rendszer mechanikai stabilitása megköveteli, hogy a normális irányú nyomás értéke állandó legyen, és ez az állandó érték a két tömbfázis belsejében, azaz izotróp környezetben megegyezik a skaláris nyomásértékkel.

3. A felületi feszültség eloszlása a felület normális mentén

A felületi feszültség, molekuláris értelmezése alapján, a felületi részecskék energiahiányából adódik, ezek a részecskék ugyanis nem tudnak olyan sok, vagy olyan erős vonzó kölcsönhatást kialakítani a másik fázis közelsége miatt, mint tömbfázisbeli társaik. Mivel ez az energiahiány a fázishatártól különböző távolságra lévő részecskéket különböző mértékben érinti, felmerülhet a kérdés, hogy hogyan oszlik el ez az energiahiány, azaz a felületi feszültség a felület normális mentén. A felületi feszültség, mechanikai definíciója szerint, a nyomás laterális és normális irányú komponensének különbségéből adódik:

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} (p_N - p_L(X)) dX, \quad (2)$$

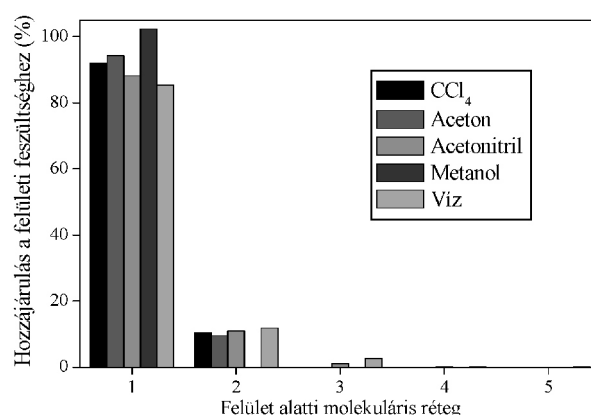
ahol p_N a nyomás normális irányú komponense (mely a felület normálisa mentén állandó), $p_L(X)$ pedig a laterális nyomáskomponens értéke a felületre merőleges X tengely egy adott pontjában. (Számítógépes szimulációk során, periodikus határfeltételek alkalmazása esetén a fenti integrálást 0 és L között lehet elvégezni, ahol L a szimulációs doboz felületre merőleges irányú élének hossza.) Ilyen módon a felületi feszültség eloszlásának kérdése a laterális nyomásprofil számításával közvetlenül vizsgálható. Az ITIM módszer^{3,4} alkalmazása lehetővé teszi, hogy ezt a profilt, és így a felületi feszültség eloszlását is a Gibbs-féle elválasztó felület mellett a valódi, kapilláris hullámokkal érdesített felülethez viszonyítva is kiszámíthassuk, illetve hogy a felület alatti egymást követő molekuláris rétegeknek a felületi feszültséghez adott járulékát számszerűsíthessük.



2. Ábra. Laterális nyomásprofil illetve az első öt molekuláris réteg járuléka aceton folyadék-gőz határfelületen a Gibbs-féle elválasztó felülethez (fent) illetve a valódi határfelülethez (lent) viszonyítva.

A kérdést öt molekuláris folyadék, nevezetesen széntetraklorid, aceton, acetonitril, metanol és víz folyadék-gőz határfelületén vizsgáltuk.²⁴ E folyadékok igen változatos kölcsönhatásokkal jellemezhetők: az apoláros széntetrakloridban csak van der Waals kölcsönhatás lép fel, az aceton és az acetonitril az aprotikus dipoláris anyagok közé tartozik, míg a metanol és a víz tulajdonságait a hidrogénhidás kölcsönhatások határozzák meg, de míg a metanol esetében ezek a H-kötések izolált klasztereket alkotnak,²⁵ vízben térkitöltő hálót hoznak létre.^{26,27} A laterális nyomás profilját, illetve a felület alatti első öt molekuláris réteg ehhez adott járulékait mind a határfelület átlagos, külső koordináta-rendszerben meghatározott pozíciójához (azaz a Gibbs-féle elválasztó felülethez), mind pedig a valódi, kapilláris hullámokkal érdesített határfelülethez viszonyítva a 2. ábra mutatja acetonban. Hasonló profilokat kaptunk a többi folyadék esetén is.²⁴ Látható, hogy a felületi feszültség nagy része az első rétegtől származik (hiszen a teljes profil igen hasonló az első réteg járulékához). A következő rétegek járuléka az átlagos felülethez viszonyítva nem tűnik el, két egymást követő,

hasonló amplitúdójú, de ellenkező előjelű csúcsot láthatunk még az ötödik réteg esetében is. E két csúcs hatása nagymértékben kioltja egymást. Ha a profilokat a valódi határfelülethez viszonyítjuk, nyilvánvalóvá válik, hogy a harmadik rétegtől kezdve az egyes rétegek már lényegében nem járulnak hozzá a felületi feszültséghez. Ezt demonstrálja a 3. ábra is, mely az egyes rétegeknek a felületi feszültség értékéhez adott százalékos járulékát mutatja az öt vizsgált folyadék esetében. Látható, hogy a felületi feszültség kb. 90 %-a az első, míg a maradék 10 %-a a második rétegtől származik majdnem minden esetben. Az egyetlen kivétel ebben a tekintetben a metanol, melynek felületi molekulái igen erős orientációs rendezettséget mutatnak:²⁸ itt a felületi feszültség lényegében 100 %-ban az első molekuláris rétegtől származik.



3. Ábra. Az egyes felület alatti molekuláris rétegek százalékos hozzájárulása a felületi feszültséghez a vizsgált öt molekuláris rendszer folyadék-gőz határfelületén.

4. Folyadékok stabilitási határának kapcsolata a laterális nyomásprofillal

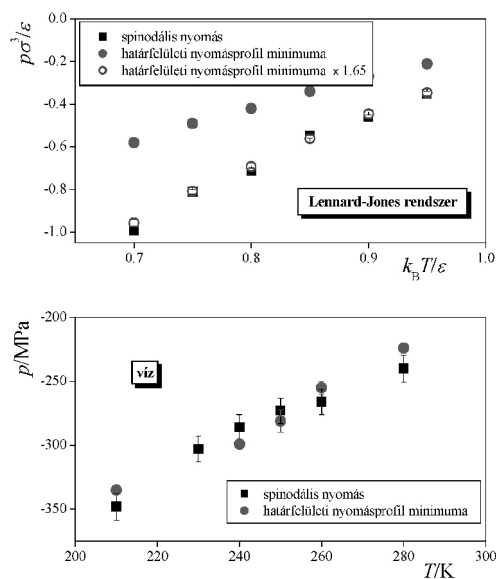
Folyadékok metastabil, túlhevített állapotban létezhetnek forráspontjuk felett is. Túlhevítésük, azaz stabilitásuk végső határát a T - p fázisdiagramon a kritikus pontból induló úgynevezett spinodális görbe jelöli ki, ezen túl a folyadékállapot már nem metastabil, hanem instabil lenne, és így nem létezhet. A spinodális görbe lefutásának legalább közelítő ismerete gyakorlati szempontból igen fontos lenne, hiszen a spinodális közelébe kerülve a rendszer heves, robbanásszerű módon kezd formni. Ilyen explozív forrás vagy "gőzrobbanás" következhet be, ha a rendszer igen gyors nyomáscsökkenés vagy hőmérsékletnövekedés hatására (például atomreaktorok hűtővízkörének vagy kompresszált gáz tartályának sérülésekor) a homogén nukleáció megkezdődése előtt, hirtelen jut a spinodális közeli állapotba.²⁹⁻³¹ Spinodális közeli állapotok érhetőek el akkor is, ha a folyadék hirtelen kerül kontaktusba igen forró anyaggal (pl. magmával vagy fémolvadékkal).³² Negatív nyomású spinodálisközeli állapotok szobahőmérsékleten is elérhetőek ha folyadékot nagy amplitúdójú nyomáshullám ér, például orvosi ultrahang hatására. Az ilyenkor fellépő hirtelen kavitáció közvetlen veszélyt jelenthet a környező szövetekre.³³

A spinodális pontos értékét kísérleti úton gyakorlatilag lehetetlen meghatározni, hiszen a spinodálisához közeledve a folyadékban óhatatlanul jelen lévő szennyeződések a heterogén, míg a metastabilitás szintjével együtt növekvő sűrűségfluktuációk a homogén nukleáció centrumaiként a rendszer hirtelen forrását okozzák a spinodális elérése előtt. Ugyanakkor a spinodális értéke legalább közelítőleg meghatározható számítógépes szimulációval a rendszer nyomásának izoterm sűrűségfüggése alapján.^{34,35} A szimuláció során használatos potenciálmódellek zömét azonban termodinamikailag stabil, a spinodálistól távoli termodinamikai állapotokban optimalták, így jóságuk a spinodális közelében megkérdőjelezhető.

Néhány éve Imre és munkatársai felvetették, hogy a spinodális nyomás kapcsolatban állhat a gőz-folyadék határfelületen megjelenő laterális nyomásprofil minimum értékével.³⁶ Hipotézisüket Lennard-Jones folyadék³⁶ és CO₂ esetében³⁷ állapotegyenletekkel szemben tesztelték, míg víz esetében ezt a hipotézist használták fel különböző állapotegyenletek spinodálisához közeli állapotokban mutatott jóságának vizsgálatára.³¹ Az állapotegyenletek zömét azonban, a potenciálmódellekhez hasonlóan a spinodálistól távoli állapotokban paraméterezték, így jóságuk a spinodális közelében ugyancsak kétséges.

Munkánk során Imre és munkatársai hipotézisét oly módon teszteltük, hogy adott modellfolyadék laterális nyomásprofiljának minimum értékét ugyanezen modellfolyadék spinodális nyomásával vetettük össze.³⁸ Az összehasonlítást elvégeztük a Lennard-Jones folyadékra, valamint a víz SPC/E modelljére³⁹ is. Előbbi esetben a spinodális nyomás értékeit is mi számítottuk ki,³⁸ míg az utóbbi esetben ezek az értékek az irodalomban hozzáférhetőek voltak.⁴⁰

A kétféle nyomásérték összehasonlítását a 4. ábra mutatja mindkét esetre. Amint látható víz esetén a két nyomás statisztikai hibahatáron belül egyezik, a Lennard-Jones rendszer esetén azonban csak arányosság áll fent közöttük. Mindezek alapján úgy tűnik, hogy a folyadék-gőz határfelületi laterális nyomásprofil minimuma és a spinodális nyomás közötti hőmérsékletfüggetlen arányossági tényező az adott anyagi rendszer jellemzője. Eredményeink azt mutatják, hogy a két nyomás egyenlősége nem garantált, azonban a laterális nyomásprofil ismeretében a spinodális széles hőmérséklettartományban jól becsülhető, ha értékét (a kritikus pont mellett) akár egyetlen pontban is megmérjük. Ezen kívül a két nyomás víz esetén tapasztalt szerencsés egybeesése jelentősen megkönnyítheti a spinodális becslését ezen gyakorlati szempontból igen jelentős rendszer esetében.



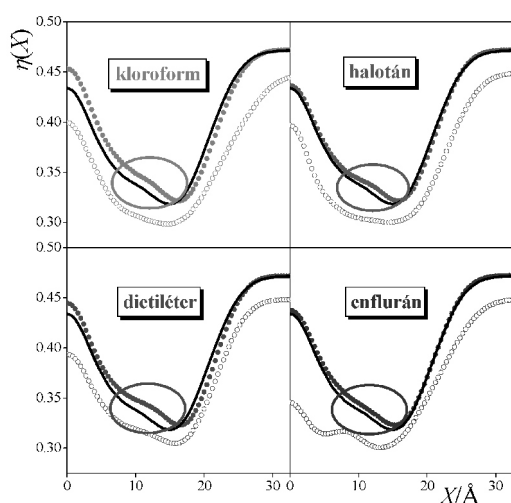
4. Ábra. A spinodális nyomás és a folyadék-gőz határfelületi laterális nyomásprofil minimumának összehasonlítása a Lennard-Jones rendszer (fent) és a víz (lent) esetén.

5. Anesztetikumok hatásmechanizmusának vizsgálata

Anesztetikumokat, altató hatású anyagokat több mint százötven év óta használnak rutinszerűen a sebészi gyakorlatban. Meyer⁴¹ és Overton⁴² munkássága óta, vagyis több mint száz éve azt is tudjuk, hogy ezek a molekulák a sejtek membránjában felhalmozódva fejtik ki hatásukat. Az anesztézia hatásmechanizmusának részleteit azonban a mai napig homály fedi. Egyes hipotézisek, az úgynevezett "fehérje elméletek" szerint⁴³⁻⁴⁵ e molekulák egy adott membránfehérjével lépnek specifikus kölcsönhatásba, és ez vezet az altató hatás kialakulásához. A feltételezett kölcsönhatásban részt vevő fehérjét azonban a mai napig nem azonosították. A specifikus kölcsönhatás lehetősége ellen szól az altató hatású molekulák nagy kémiai változatossága is. Egy másik lehetséges magyarázat, a "lipid elmélet"⁴⁶⁻⁵⁰ azt feltételezi, hogy az anesztetikumok a lipid membrán valamely releváns tulajdonságát változtatják meg, ami konformációs változást indukál egyes membránfehérjékben, és ez a konformációs változás vezet végül az altató hatás kialakulásához. A membrán anesztetikumok hatására nézve megváltozó, releváns tulajdonságára nézve szintén több feltételezés hipotézis létezik. Mullins "kritikus térfogat hipotézise" szerint anesztetikumok jelenlétében csökken a membrán sűrűsége, és ha a móltérfogat értéke meghalad egy kritikus értéket, fellép az anesztézia jelensége.⁴⁶ Későbbi vizsgálatok a lipid láncoknak anesztetikumok jelenlétében fellépő orientációs rendeződésével, és a membrán vastagságának ilyen módon való megnövekedésével magyarázták a membrán

móltérfogatanak ezt a növekedését.^{48,49,51} Más magyarázatok a membrán fluiditásának változásában,^{52,53} vagy az anesztetikumok önasszociációjában^{54,55} keresték a jelenség molekuláris magyarázatát. A kísérleti és szimulációs adatok azonban meglehetősen ellentmondásosoknak bizonyultak e tekintetben.⁵⁵⁻⁶¹

Cantor 1997-ben elméleti megfontolások alapján felállított hipotézise szerint az anesztetikumok a membrán laterális nyomásprofilját változtatják meg, ami egyes membránfehérjék konformációs egyensúlyának eltolódásához, és végső soron az anesztetikus hatás megjelenéséhez vezet.⁵⁰ E hipotézis kísérleti ellenőrzése azonban gyakorlatilag lehetetlen, hiszen a laterális nyomáskomponens átlagos értékének Angström felbontású mérését igényelné a membrán normálisa mentén. A kérdés azonban számítógépes szimulációval érdemben vizsgálható.



5. Ábra. A szabad térfogati hányad profilja tiszta DPPC membránban 1 bar nyomáson (fekete folytonos vonal), illetve anesztetikumot tartalmazó DPPC membránban 1 bar (tele körök) és 1000 bar (üres körök) nyomáson. A munkahipotézisünknek megfelelő változást mutató tartományt bekarikáztuk.

Az anesztézia mechanizmusával kapcsolatosan régóta ismeretes az a tény is, hogy az anesztetikus hatás nagy nyomáson megszűnik.^{52,62-64} Ezért az anesztézia jelenségének bármilyen lehetséges molekuláris magyarázatának egyúttal számot kell tudni adnia a nyomásreverzió jelenségéről is. Korábbi munkáinkban négy anesztetikus hatású molekulát: kloroformot, halotánt, dietilétert, illetve enfluránt vizsgáltunk dipalmitoil-foszfatidilkolin (DPPC) kettős rétegben mind a gél (),⁶⁵ mind pedig a biológiai szempontból relevánsabb folyadékkristályos () fázisban.⁶⁶ E munkánk során arra a kérdésre kerestük a választ, hogy mi lehet az anesztézia jelensége mögött meghúzódó, anesztetikumok hatására szisztematikusan változó membrántulajdonság. Ennek érdekében a szimulációt anesztetikumtól mentes és anesztetikumot tartalmazó membránokon is elvégeztük mind 1 bar, mind pedig 1000 bar nyomáson. Munkahipotézisünk szerint az anesztetikus hatás mögött csak olyan

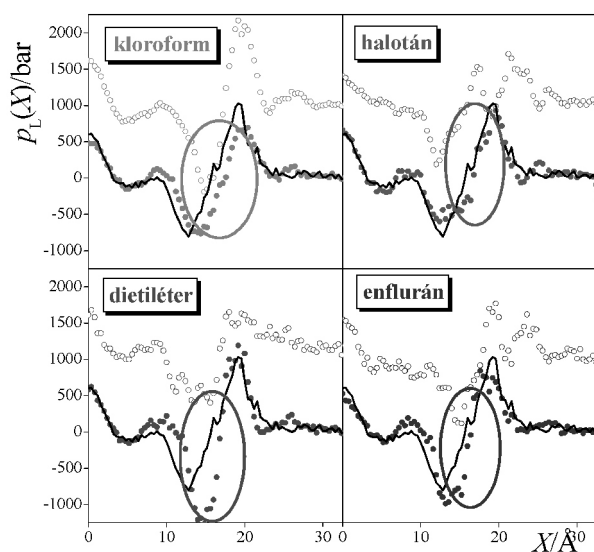
membrántulajdonság változása állhat, mely (i) bármely anesztetikum hozzáadására ugyanabba az irányba, míg (ii) a nyomás növelésével ezzel ellentétes irányba változik. Vizsgálataink során egyetlen ilyen tulajdonságot találtunk, nevezetesen a membrán laterális sűrűségét, ami bármelyik anesztetikum hozzáadására lecsökkent, a nyomás növelésének hatására viszont megnőtt. Ez az eredmény összhangban van a fentebb említett, hat évtizeddel ezelőtti kritikus térfogat hipotézissel⁴⁶ is, habár a térfogat változását nem a membrán vastagságának növekedésével (ez a tulajdonság érzéketlennek bizonyult az anesztetikumok jelenlétére), hanem laterális tágulásával magyarázza.

E munkáinkban – a laterális nyomásprofillal kapcsolatos, a bevezetőben említett nehézségek miatt – Cantor hipotézisének vizsgálatával még nem foglalkoztunk. A 2. fejezetben részletezett módszertani fejlesztések segítségével azonban lehetővé vált számunkra a hipotézis érdemi vizsgálata is, mely nem elválasztható attól a kérdéstől sem, hogy az említett laterális tágulás a membrán mely régióját érinti elsősorban. Ezért a tíz említett szimulált rendszerben (anesztetikumtól mentes, illetve a négyféle anesztetikumot tartalmazó membrán 1 bar illetve 1000 bar nyomáson) kiszámítottuk a szabad térfogat hányadának () illetve a nyomás laterális komponensének a profilját is.⁶⁷ (A szabad térfogati hányadot az atomok által el nem foglalt, üres térrész és a teljes térfogat hányadosaként definiáltuk, és Voronoi-Delaunay analízissel⁶⁸⁻⁷⁰ számítottuk ki.)

A kapott szabad térfogati hányad illetve laterális nyomás profilokat az 5. illetve 6. ábra mutatja. Látható, hogy a szabad térfogathányad, e , a membrán közepétől 8-16 Å távolságra változik a munkahipotézisünkben elvárt módon, azaz ebben a tartományban minden anesztetikum megnöveli a szabad térfogathányad értékét, míg a nyomás növelése értelem szerűen csökkenti azt. Korábbi eredményeink szerint az anesztetikumok minden esetben kétféle membránbeli pozíciót preferálnak, a membrán közepe mellett attól nagyjából 10 Å távolságra, a tisztán szénhidrogénláncokból álló tartomány külső határán dúsulnak fel.⁶⁶ Mindezek alapján arra következtethetünk, hogy a membrán laterális tágulását elsősorban ezek a külső pozícióban felhalmozódó anesztetikumok okozzák.

Amint a 6. ábrán látható, a laterális nyomás profilja a membrán közepétől 13-18 Å távolságra változik a munkahipotézisünk szerint elvárt módon, azaz itt csökken le mindegyik anesztetikum jelenlétében. (A rendszer teljes nyomásának növelése értelem szerűen a laterális nyomásprofil egészét is ennek megfelelően eltolja 1000 bar-ral nagyobb értékekre.) A laterális nyomásprofil változása szempontjából releváns tartomány tehát, noha átfed a szabad térfogati hányad változása szempontjából releváns tartománnyal, attól némileg kifelé, a fejesoporti réteghez közelebb található, ahol a lipid láncok észter csoportjai helyezkednek el.⁶⁶ Fontos megjegyezni, hogy ez a tartomány már egyáltalán nem tartalmaz anesztetikumot.⁶⁶

Hivatkozások



6. Ábra. A laterális nyomás profilja tiszta DPPC membránban 1 bar nyomáson (fekete folytonos vonal), illetve anesztetikumot tartalmazó DPPC membránban 1 bar (tele körök) és 1000 bar (üres körök) nyomáson. A munkahipotézisünknek megfelelő változást mutató tartományt bekarikáztuk.

Az anesztetikum hatására a szénhidrogén fázis külső határán bekövetkező laterális dilatáció hatása értelemszerűen kiterjed a tartomány határain némileg túlra (hiszen a lipid láncok nem tudnak közvetlenül az anesztetikum molekulái mögött "összezárni"), a laterális nyomás pedig ott csökken érdemben, ahova az anesztetikum molekulái már nem jutnak el, azaz jelenlétük nem vezet a részecskeszámsűrűség növekedéséhez. Mindezen eredmények nem csak összhangban vannak mind Mullins,⁴⁶ mind pedig Cantor⁵⁰ hipotézisével, de ok-okozati kapcsolatot is teremtenek közöttük, illetve megmutatják, hogy – amennyiben valóban a laterális nyomásprofil megváltozása áll az anesztézia jelensége mögött – a megfelelő membránfehérjék releváns konformációs változásait a membránnak az észter csoportokat tartalmazó tartományában kell keresni.

Köszönetnyilvánítás

A munka az NKFIH támogatásával készült (projektszám: 119732 és 120075). Köszönettel tartozunk Dr. Marcello Sega-nak (Universitát Wien) a témában való folyamatos együttműködésért, valamint Dr. Nikolai Medvedevnek és Dr. Vladimir Voloshinnak (Novosibirsk State University) a szabad térfigati hányad profiljának számításáért.

- Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press: Oxford, 1987. ISBN: 0198553757
- Rowlinson, J. S.; Widom, B. *Molecular Theory of Capillarity*; Dover Publications: Mineola, 2002, p. 11. ISBN: 9780486425443
- Pártay, L. B.; Hantal, G.; Jedlovsky, P.; Vincze, Á.; Horvai, G. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 945-956. <https://doi.org/10.1002/jcc.20852>
- Jedlovsky, P. *Magy. Kém. Folyóirat* **2011**, *117*, 166-173.
- Jorge, M.; Hantal, G.; Jedlovsky, P.; Cordeiro, M. N. D. S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18656-18663. <https://doi.org/10.1021/jp107378s>
- Atkins, P. W. *Physical Chemistry*; Freeman: New York, 1994. ISBN: 9780198501015
- Liquids Under Negative Pressure*, Imre, A. R.; Maris, H. J.; Williams, P. R., Eds.; Kluwer: Dordrecht, 2002. ISBN 978-94-010-0498-5
- Irving, J. H.; Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 817-829. <https://doi.org/10.1063/1.1747782>
- Harasima, A. *Adv. Chem. Phys.* **1958**, *1*, 203-237. <https://doi.org/10.1002/9780470143476.ch7>
- Sonne, J.; Hansen, F. Y.; Peters, G. H. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 124903-1-9. <https://doi.org/10.1063/1.1862624>
- Ewald, P. *Ann. Phys.* **1921**, *369*, 253-287. <https://doi.org/10.1002/andp.19213690304>
- de Leeuw, S. W.; Perram, J. W.; Smith, E. R. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1980**, *373*, 27-56. <https://doi.org/10.1098/rspa.1980.0135>
- Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 10089-10092. <https://doi.org/10.1063/1.464397>
- Essman, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8577-8594. <https://doi.org/10.1063/1.470117>
- Lindahl, E.; Edholm, O. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3882-3893. <https://doi.org/10.1063/1.1287423>
- Gullingsrud, J.; Schulten, K. *Biophys. J.* **2004**, *86*, 3496-3509. <https://doi.org/10.1529/biophysj.103.034322>
- Patra, M. *Eur. Biophys. J.* **2005**, *35*, 79-88. <https://doi.org/10.1007/s00249-005-0011-0>
- Carrillo-Trip, M.; Fellner, S. E. *Biochemistry* **2005**, *44*, 10164-10169. <https://doi.org/10.1021/bi050822e>
- Ollila, S.; Hyvönen, M. T.; Vattulainen, I. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3139-3150. <https://doi.org/10.1021/jp065424f>
- Griepner, B.; Böckmann, R. A. *Biophys. J.* **2008**, *95*, 5766-5778. <https://doi.org/10.1529/biophysj.108.142125>
- Sega, M.; Fábrián, B.; Jedlovsky, P. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 4509-4515. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00576>
- Sega, M.; Fábrián, B.; Jedlovsky, P. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 114709-1-114709-8. <https://doi.org/10.1063/1.4931180>
- Schofield, P.; Henderson, J. R. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1982**, *379*, 231-246. <https://doi.org/10.1098/rspa.1982.0015>
- Sega, M.; Fábrián, B.; Horvai, G.; Jedlovsky, P. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 27468-27477. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09880>
- Pálinkás, G.; Hawlicka, E.; Heinzinger, K. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4334-4341. <https://doi.org/10.1021/j100300a026>
- Geiger, A.; Stilling, F. H.; Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4185-4193. <https://doi.org/10.1063/1.438042>
- Stanley, H. E.; Teixeira, J. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3404-3422. <https://doi.org/10.1063/1.440538>

28. Pártay, L. B.; Jedlovsky, P.; Vincze, Á.; Horvai, G. J. *Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 5428-5438. <https://doi.org/10.1021/jp711547e>
29. Abbasi, T.; Abbasi, S. A. *J. Loss Prevention in Proc. Ind.* **2007**, *20*, 165-181. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2005.11.002>
30. Poullikkas, A. *Progr. Nucl. Energy* **2003**, *42*, 3-10. [https://doi.org/10.1016/S0149-1970\(03\)80002-1](https://doi.org/10.1016/S0149-1970(03)80002-1)
31. Imre, A. R.; Baranyai, A.; Deiters, U. K.; Kiss, P. T.; Kraska, T.; Quiñones Cisneros, S. E. *Int. J. Thermophys.* **2013**, *34*, 2053-2064. <https://doi.org/10.1007/s10765-013-1518-8>
32. Lamome, J.; Meignen, R. *Nucl. Engin. Design* **2008**, *238*, 3445-3456. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2008.08.006>
33. Nakabaru, T.; Hashimoto, T.; Matsuo, S.; Setoguchi, T.; Rajesh, G. *J. Thermal Sci.* **2013**, *22*, 209-215. <https://doi.org/10.1007/s11630-013-0614-1>
34. Poole, P. H.; Sciortino, F.; Essmann, U.; Stanley, H. E. *Nature* **1992**, *360*, 324-328. <https://doi.org/10.1038/360324a0>
35. Poole, P. H.; Sciortino, F.; Essmann, U.; Stanley, H. E. *Phys. Rev. E* **1993**, *48*, 3799-3817. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.48.3799>
36. Imre, A. R.; Mayer, G.; Házi, G.; Rozas, R.; Kraska, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 114708-1-11. <https://doi.org/10.1063/1.2837805>
37. Kraska, T.; Römer, F.; Imre, A. R. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4688-4697. <https://doi.org/10.1021/jp808789p>
38. Sega, M.; Fábán, B.; Imre, A. R.; Jedlovsky, P. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 12214-12219. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12437>
39. Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269-6271. <https://doi.org/10.1021/j100308a038>
40. Netz, P. A.; Starr, F. W.; Stanley, H. E.; Barbosa, M. C. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 344-348. <https://doi.org/10.1063/1.1376424>
41. Meyer, H. *Naunyn-Schmiedebergs Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie* **1899**, *42*, 109-118. <https://doi.org/10.1007/BF01834479>
42. Overton, E. *Studien über die Narkose zugleich ein Beitrag zur allgemeinen Pharmakologie*; Gustav Fischer Verlag: Jena, 1901.
43. Kao, C. Y. *Pharmacol. Rev.* **1966**, *18*, 997-1049. PMID: 5328391
44. Lee, A. G. *Nature* **1976**, *262*, 545-548. <https://doi.org/10.1038/262545a0>
45. Franks, N. P.; Lieb, W. R. *Nature* **1994**, *367*, 607-614. <https://doi.org/10.1038/367607a0>
46. Mullins, L. J. Some Physical Mechanisms in Narcosis. *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 289-323. <https://doi.org/10.1021/cr60168a003>
47. Miller, K. W.; Pang, K. *Nature* **1976**, *263*, 253-255. <https://doi.org/10.1038/263253a0>
48. Haydon, D. A.; Hendry, B. M.; Levinson, S. R.; Requena, J. *Nature* **1977**, *268*, 356-358. <https://doi.org/10.1038/268356a0>
49. Ashcroft, R. G.; Coster, H. G. L.; Smith, J. R. *Nature* **1977**, *269*, 819-820. <https://doi.org/10.1038/269819a0>
50. Cantor R. S. *Biochemistry* **1997**, *36*, 2339-2344. <https://doi.org/10.1021/bi962732z>
51. Ashcroft, R. G.; Coster, H. G. L.; Smith, J. R. *Biochim. Biophys. Acta* **1977**, *469*, 13-22. [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(77\)90321-2](https://doi.org/10.1016/0005-2736(77)90321-2)
52. Trudell, J. R.; Payan, D. G.; Chin, J. H.; Cohen, E. N. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1975**, *72*, 210-213. <https://doi.org/10.1073/pnas.72.1.210>
53. Forrest, B. J.; Rodham, D. K. *BBA - Biomembranes* **1985**, *814*, 281-288. [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(85\)90446-8](https://doi.org/10.1016/0005-2736(85)90446-8)
54. Chau, P. L.; Hoang, P. N. M.; Picaud, S.; Jedlovsky, P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *438*, 294-297. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.02.071>
55. Chau, P. L.; Hoang, P. N. M.; Picaud, S.; Jedlovsky, P. *J. Mol. Liquids* **2009**, *147*, 128-134. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.09.005>
56. Turner, G. L.; Oldfield, E. *Nature* **1979**, *277*, 669-670. <https://doi.org/10.1038/277669a0>
57. Franks, N. P.; Lieb, W. R. *J. Mol. Biol.* **1979**, *133*, 469-500. [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(79\)90403-0](https://doi.org/10.1016/0022-2836(79)90403-0)
58. Trudell, J. R.; Hubbell, W. L.; Cohen, E. N. *BBA - Biomembranes* **1973**, *291*, 321-327. [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(73\)90485-9](https://doi.org/10.1016/0005-2736(73)90485-9)
59. Koubi, L.; Tarek, M.; Klein, M. L.; Scharf, D. *Biophys. J.* **2000**, *78*, 800-811. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(00\)76637-9](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(00)76637-9)
60. Porasso, R. D.; Drew Bennett, W. F.; Oliveira-Costa, S. D.; López-Cascales, J. J. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9988-9994. <https://doi.org/10.1021/jp902931s>
61. Chen, J.; Chen, L.; Wang, Y.; Wang, X.; Zeng, S. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 17235-1-6. <https://doi.org/10.1038/srep17235>
62. Johnson, F. H.; Flagler, E. A. *Science* **1950**, *112*, 91-92. <https://doi.org/10.1126/science.112.2899.91-a>
63. Lever, M. J.; Miller, K. W.; Paton, W. D. M.; Smith, E. B. *Nature* **1971**, *231*, 368-371. <https://doi.org/10.1038/231368a0>
64. Halsey, M. J.; Wardley-Smith, B. *Nature* **1975**, *257*, 811-813. <https://doi.org/10.1038/257811a0>
65. Darvas, M.; Hoang, P. N. M.; Picaud, S.; Sega, M.; Jedlovsky, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12956-12969. <https://doi.org/10.1039/c2cp41581j>
66. Fábán, B.; Darvas, M.; Picaud, S.; Sega, M.; Jedlovsky, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 14750-14760. <https://doi.org/10.1039/C5CP00851D>
67. Fábán, B.; Sega, M.; Voloshin, V. P.; Medvedev, N. N.; Jedlovsky, P. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 2814-2824. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00990>
68. Voronoi, G. F. *J. Reine Angew. Math.* **1908**, *134*, 198-287.
69. Delaunay, B. N. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Math. Est. Nauk.* **1934**, *7*, 793-800.
70. Okabe, A.; Boots, B.; Sugihara, K.; Chiu, S. N. *Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams*, John Wiley: Chichester, 2000. <https://doi.org/10.1002/9780470317013> ISBN: 978-0-471-98635-5

Computer simulation investigation of problems related to the calculation of the lateral pressure profile

The calculation of the lateral pressure profile in computer simulations of anisotropic systems is an important problem in various respects; however, it is not a straightforward task at all. The difficulty of its calculation mainly stems from the fact that pressure (more specifically, its configurational part) is an inherently non-local quantity, which has to be localized in the profile calculation. Further, if an Ewald summation-based method is used to account for the long range part of the intermolecular interactions, the reciprocal space term of this correction is not pairwise additive. We proposed an accurate and computationally very efficient way, employing the Harasima path, of calculating the profile of the lateral pressure, which can also take into account the reciprocal space term when using the sPME method. Further, we presented here three applications of the lateral pressure profile calculation.

Using an intrinsic surface analyzing method, such as the Identification of the Truly Interfacial Molecules (ITIM), the subsequent subsurface layers beneath the liquid-vapor interface can be unambiguously identified. Since the surface tension is closely related to the lateral pressure profile, having the contribution of the individual molecular layers to this profile determined, their surface tension contribution can also be calculated. We performed such a calculation for the liquid-vapor interface of five molecular systems characterized by markedly different intermolecular interactions, namely carbon tetrachloride, acetone, acetonitrile, methanol and water. Our results showed that at least 90 % of the surface tension comes from the first molecular layer in every case, and in methanol this contribution practically reaches 100 %.

We checked the conjecture of Imre et al. concerning the relation of the spinodal pressure with the minimum value of the lateral pressure profile at the liquid-vapor interface by comparing these values in a broad temperature range, as obtained both for the Lennard-Jones system and water. We found proportionality between the two pressure values, but their ratio turned out to be system dependent. For water, this value is found to be unity, indicating that the two pressures are equal to each other. This finding may have practical consequences in determining the spinodal line of water, a liquid for which this information is of great importance.

In studying the effect of anesthetic molecules on the properties of lipid membranes we earlier showed that, unlike a number of various other membrane properties, the lateral density of the membrane changes in such a way (i.e., decreases upon adding any kind of anesthetics, and increases upon increasing the pressure) that this change can be behind the molecular mechanism of anesthesia. We showed that this lateral expansion occurs in the outer edge of the hydrocarbon region, leading also to the decrease of the lateral pressure in the nearby region of the ester groups. This way, we found a relation between our earlier results and both the more than sixty years old critical volume hypothesis of Mullins and the twenty years old lateral pressure hypothesis of Cantor. Our results thus make these hypotheses more plausible, and show that if indeed the lateral pressure induced conformational changes of certain membrane-bound proteins are responsible for the molecular mechanism of anesthesia; these conformational changes are expected to occur in the region of the lipid ester groups.

Ionos tenzidek adszorpciója oldataik felszínén

GILÁNYI Tibor

ELTE TTK, Fizikai Kémiai Tanszék, Pázmány Péter sétány 1/A. 1117, Budapest, Magyarország

1 Bevezetés

Az adszorpciónak alapvető jelentősége van a határfelületek tulajdonságainak módosításában, ezért a kolloid rendszerek stabilitásában is meghatározó szerepet játszik. A téma rendkívül széleskörű gyakorlati fontossága azt eredményezte, hogy az adszorpció kísérletes és elméleti kutatásának a klasszikusoktól napjainkig óriási irodalma keletkezett. Az 1980-as években már mintegy évi 200 közlemény jelent meg a témakörben. Ennek ellenére több kérdés mindmáig tisztázatlan maradt. A nagy mennyiségű irodalom azonban nem feltétlenül segíti az eredményekben az eligazodást, hanem ellenkezőleg, a számos hibás kísérlet és interpretáció, valamint megalapozatlan elmélet publikációja nehezíti azt. Példaként minderre érdemes az egyik legjelentősebb folyóiratban jelenleg megjelent gyöngyszemet idézni, mely szerint Gibbs határfelületi termodinamikája „egy elfogadott dogma” („accepted dogma”)¹. Mivel a minősítést nem támasztja alá tudományos érvelés, az nyilván egy „dogma” cáfolata kinyilatkoztatással a 21. században.

Az adszorpció szempontjából a legfontosabb anyagok a tenzidek (felületaktív anyagok). Vizes oldatok esetében a tenzidek adszorpciójának hajtóereje az úgynevezett „hidrofób” kölcsönhatás, melynek során a határfelületi tartományban a tenzid hidrofób része részben vagy teljesen kizáródik a vizes közegből. Jelen munkában az ionos tenzidek vizes oldatainak szabad felszínén lejátszódó adszorpcióját tanulmányozzuk a leggyakrabban használt módszerrel, a felületi feszültség koncentrációjának mérésével a Gibbs-féle határfelületi termodinamika felhasználásával. A kísérletes munka célja felhívni a figyelmet a mérések értékelésében elkövetett hibákra, valamint kidolgozni egy új adszorpció izoterma-egyenletet.

2. Vizsgált rendszerek és alkalmazott módszerek

A tenzideket szulfonálással állítottuk elő² a megfelelő alkoholokból. A reakcióelegy semlegesítése alkáli hidroxiddal történt. Szintetizáltuk az alkilsulfát nátrium sójának homológ sorát ($n = 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14$), valamint a decilsulfát alkáli sóit (Li, Na, K, Rb, Cs). A tenzideket forró benzol-etanol 1:1 elegyből átkristályosítottuk. Az előállított modellek a homológok vonatkozásában gázkromatográfiás tisztaságúak. A tenzidekből „felületi tisztaságú” minőségben készítettünk a mérésekhez oldatokat (lásd később).

A felületi feszültséget Wilhelmy-lemez módszerrel, időfüggését függőcsepp módszerrel határoztuk meg $25,0 \pm 0,1$ °C-on. Meg kell itt említeni, hogy 1916-ban Harkins a felületi feszültség méréseket a hibák komédiájaként („comedy of errors”) minősítette. A minősítés a mérés technikákra és értékelésükre vonatkozott, azonban az igazi komédia csak később következett és tart napjainkban is, amint azt megmutatjuk. Sajnálatos, hogy a tankönyvekben és a Wikipédiában maga a felületi feszültség is hibásan van definiálva a felületre merőleges erővel, holott ez az erő a felület síkjában hat.

A mérések értékelése Gibbs adszorpció egyenlete alapján történt:

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (1)$$

melyben σ a felületi feszültség, μ_i az i -ik komponens kémiai potenciálja és Γ_i az adszorpció többletmennyisége. Γ_i értéke függ a Gibbs-féle megosztó felület helyzetétől. Az erős elektrolit típusú ionos tenzidek kétkomponensű vizes oldataira alkalmazva az 1. egyenletet, továbbá bevezetve a vízre vonatkoztatott Gibbs-féle relatív többletmennyiséget (a fázisokat elválasztó felület helyzetét a $\Gamma_{\text{víz}}=0$ feltételnek megfelelően választva)

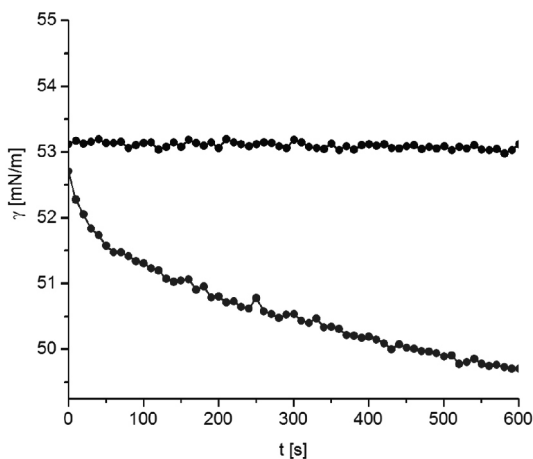
$$\Gamma = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln(\gamma_{\pm} c)} \right) \quad (2)$$

ahol Γ a tenzid relatív adszorpció többlete, γ_{\pm} és c a tenzid átlagos aktivitási koefficiense illetve koncentrációja az oldatban. Az aktivitási koefficienseket a Debye-Hückel elmélettel számoltuk.

A 2. egyenlet korrekt alkalmazásához három feltételnek teljesülni kell: a/ termodinamikai egyensúlyban kell lennie a rendszernek, b/ az oldatnak kétkomponensűnek kell lennie és c/ a tenzid koncentrációjának kisebbnek kell lennie a kritikus micellaképződési koncentrációnál ($c < cmc$).

Az a/ feltétel megköveteli, hogy a felületi feszültség időben állandó legyen. Az 1. ábrán példaként az átkristályosítással tisztított tenzidekből készült oldat felületi feszültségének tipikus időfüggését mutatjuk be (alsó görbe). Az időfüggés nem értelmezhető az adszorpció diffúziós kinetikája alapján, ezért feltételezték, hogy a tenzidnek az adszorpció rétegbe való belépéséhez kinetikai gátat kell legyőznie. Ezek az elméletek feleslegesnek bizonyultak a b/ pontban szereplő feltételt megvizsgálva.

* e-mail: gilanyi@chem.elte.hu



1. Ábra: A felületi feszültség időfüggése (4 mM-os Merck nátrium dodecilszulfát oldata felületi tisztítás előtt (alsó görbe) és gázdiszperziós módszerrel tisztítva (felső görbe)).

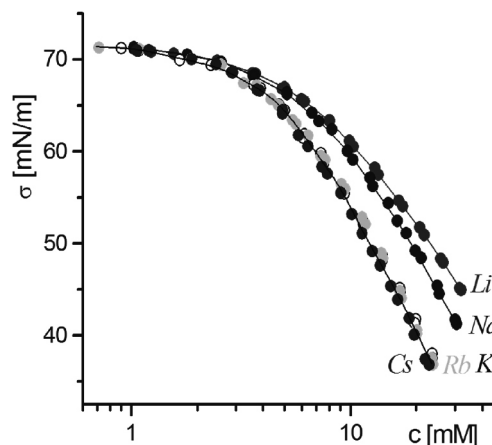
Komponensként kell kezelni azokat a mintákban előforduló szennyezéseket, melyek a felületi feszültséget mérhető mértékben befolyásolják. Ebből a szempontból a szintézisből visszamaradó alkoholok (esetleg homológok) jelentenek problémát. Az alkoholok felületaktivitása csaknem két nagyságrenddel nagyobb az azonos alkiláncú ionos tenzidekéénél, ami azt eredményezi, hogy már nyomnyi mennyiségben sem lehet azokat figyelmen kívül hagyni. Mysels mutatta meg elsőként³, hogy a fizikai tisztítási módszerek (átkristályosítás, éteres extrakció) nem elég hatékonyak a szennyezések eltávolításához. Mysels a Wilhelmy-lemez módszerrel történő mérés közben buborékokat képezett az oldatban egy kapilláris segítségével. A buborékolatás során a felületi feszültség folyamatosan növekedett. A módszer azon alapul, hogy az említett szennyezések a buborékok felületén feldúsulnak és a buborékokkal együtt eltávolíthatók. Mysels tisztítási megoldása hosszadalmas és nehézkes, ezért hatékonyabb módszereket vezetünk be (haboztatás⁴, gázdiszperziós módszer⁵).

A gázdiszperziós módszerrel tisztított oldat felületi feszültségének időfüggése (felső görbe az 1. ábrán) a vizsgált időtartományban megszűnik. A „felületi tisztítási” módszer alkalmazása nélkül mért időfüggés a szennyezések felülethez történő lassú diffúziójának tulajdonítható. A gyakorlatban a $\sigma(c)$ függvény mérése legtöbbször szennyezett rendszereken történik a használt módszerre jellemző, általában a felület létrehozását követően néhány perc múlva. Igényesebb esetben a végtelen időre extrapolált „egyensúlyi” σ értékeket használják. Nyilvánvaló, hogy mindkét eljárás esetében hibás a kettőnél többkomponensű rendszerekre a 2. egyenlet alkalmazása, ami a teljes klasszikus irodalomra és a mérések túlnyomó többségére napjainkban is jellemző.

3. Eredmények és tárgyalás

A 2. ábrán a „felületi tisztaságú” tenzidok homológ sorának felületi feszültségét ábrázoltuk a tenzid koncentrációjának logaritmusában függvényében. A $\sigma(\log c)$ függvények szabályosan tolnak el az alkilánc hosszának változásával, ami nem egyezik az irodalomban elfogadott páros-páratlan⁶

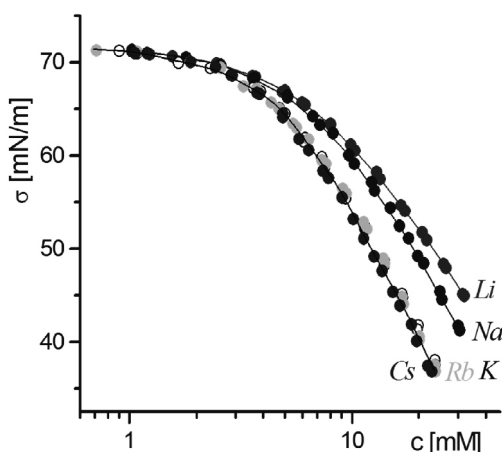
(„odd-even effect”) csoportosítással, miszerint a páros és páratlan szénatomszámú tenzidok $\sigma(\log c)$ függvényei egymástól szisztematikusan eltolódnak. A páros-páratlan effektusra adott erőltetett elméleti értelmezések szintén feleslegesek, mert valószínűleg szennyezett rendszerekre vonatkoznak. A homológok józan várakozásnak megfelelő szabályos viselkedését viszont nem kell magyarázni.



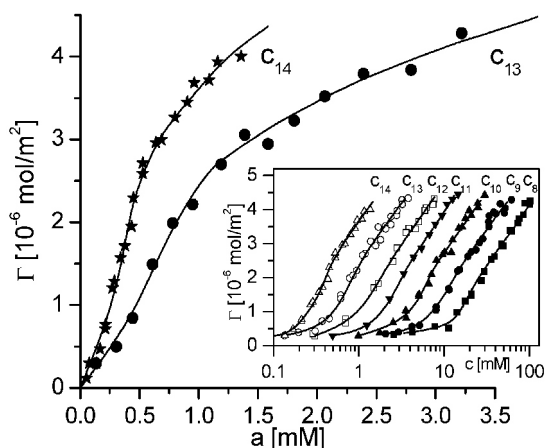
2. Ábra: A nátrium alkilszulfát homológok felületi feszültsége a koncentráció függvényében ($c < cmc$).

A 3. ábrán a decilszulfát alkáli sók oldatainak felületi feszültsége szerepel a koncentráció függvényében. Az alkáli sók sorában a Li, Na és K ellenionok esetében a σ függvények nagymértékben különböznek, a K, Rb Cs sók viszont a kísérleti hibahatáron belül azonosak. Ezek az eredmények nem felelnek meg annak a várakozásnak, hogy az egyértékű ellenionok kémiai minősége nem játszik szerepet az ionos tenzidok adszorpciójában, ha az adszorpció hajtóereje csupán az alkiláncok kizáródása a vizes fázisból.

A 4. ábrán a 2. összefüggéssel számolt adszorpciós izotermákat tüntettük fel. Az izotermák az ideális (Langmuir) típusú telítési görbektől különböznek. Az adszorpció egy kezdeti koncentráció tartományban „gyorsul”, majd Γ egy szűk tartományában telítési típusú függvénybe megy át mindegyik tenzid homológ esetében.



3. Ábra: A lítium-, nátrium-, kálium-, rubídium- és cézium decilszulfát felületi feszültsége a koncentráció függvényében.



4. Ábra. A nátrium alkilszulfát homológok adszorpciós izotermája a tenzid aktivitása függvényében. A beszűrt ábrában logaritmusos koncentráció szerepel.

A 2-4. ábrán feltüntetett mérési eredmények értelmezéséhez elméleti adszorpciós izoterma-egyenlet szükséges. Az irodalomban szereplő számos elmélet közötti könnyebb eligazodás érdekében monoréteges adszorpciót feltételezve a monoréteg szabadenergiáját formálisan az alábbi alakban írjuk fel:

$$F^m = N^m \mu^{o,m} + f(\Theta) - TS^m + F_{el} \quad (3)$$

melyben a felső index az N darab tenzid ionból képződött monoréteget jelenti. $\mu^{o,m}$ a standard kémiai potenciál, a jobboldal második tagja az adszorbeált tenzidek közötti kölcsönhatást, a harmadik tag a konfigurációs szabadenergiát és az utolsó az elektromos szabadenergiát reprezentálja. Az $f(\Theta)$ energiatagban Θ a relatív borítottságot jelenti. Az izoterma-egyenlet levezetéséhez az egyes tagokat megfelelő modellek alapján ki kell fejteni, esetleg azokból elhanyagolni. A kölcsönhatási és elektromos tag elhagyásával az „ideális” adszorpcióra vonatkozó Langmuir egyenletet kapjuk. A kölcsönhatási tag legegyszerűbb leírása a Frumkin-féle párkölcsönhatási modell⁷. Ezeknek a „pseudo-nemionos” izotermáknak azonban ionok adszorpciója esetén nincs fizikai realitása. A legnagyobb nehézséget az elektromos tag modellezése jelenti. Ez történhet a fém-oldat határfelület leírására levezetett Gouy-Chapman közelítéssel^{8,9}, vagy annak módosításával, figyelembe véve, hogy az ionok nem pontszerűek és csak a hidratált ionok sugarának megfelelő távolságig közelíthetők meg a felszín¹⁰. Figyelembe kell venni azt is a modellek pontosítása érdekében, hogy az adszorbeált tenzidek ionos csoportja - ellentétben a fémfelszín töltésével - az oldatfázisban van és azok közé az ellenionok behatolhatnak, ha hidratált méretük megengedi. Végezetül nem szükséges, hogy az adszorbeált ionok teljes mértékben disszociált állapotban legyenek. Attól függően, hogy az egyes modellekre kifejlesztett energiatagok melyikét és milyen kombinációban használjuk, különböző izoterma-egyenleteket lehet levezetni és ezek mindegyike szerepel is az irodalomban. Az izotermaegyenletek részletes elemzése megtalálható az (5) közleményben.

Az elméletek tesztelését megnehezíti egyrészt az, hogy a kémiai és elektromos tagot csak együtt lehet mérni, melyekben a hibák kompenzálhatják egymást, másrészt az, hogy az elméletek 2-6 paramétert tartalmaznak, melyek segítségével gyakorlatilag mindegyik elmélet illeszhető a kísérleti adatokhoz. Az sem szerencsés körülmény, hogy az elméleti és kísérleti $\sigma(\log c)$ függvényeket szokás összehasonlítani azok deriváltjai helyett, mert ez az ábrázolás elfedi az adszorpcióban mutatkozó tényleges különbséget. Ezért az analízisnek az alábbi új módszerét vezetjük be. A 3. összefüggés alapján az izoterma formálisan megadható a következő alakban:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_o - \Gamma} = K(\Gamma)a \quad (4)$$

melyben $K(\Gamma)$ látszólagos egyensúlyi állandó, mely tartalmazza az adszorpciós rétegnek növekvő Γ -val az ideális állapottól való eltérését és a a tenzid-elektrolit átlagos aktivitása az oldatban. $\ln K(\Gamma) = \ln K_o + f(\Gamma) + \nu_o$, ahol K_o a valódi egyensúlyi állandó (Γ , $f(\Gamma)$ az oldalsó kölcsönhatásokat reprezentálja az adszorpciós rétegben és ν_o a dimenzió nélküli elektromos potenciál. A kísérleti $K(\Gamma)$ értékekből az adszorpció szabadenergia-változását $\Delta G_o(\Gamma) = -RT \ln K(\Gamma)$ számolhatjuk Γ függvényében.

A fenti értékelés előnye, hogy $K(\Gamma)$ közvetlenül számolható a kísérleti Γ függvényekből egyetlen paraméter, a Γ_o telítési adszorpció ismeretében.

Γ_o értéke is problematikus azonban. A kísérleti függvények $\Gamma(c)$ vízszintesbe hajló jellege azt sugallja, hogy a cmc -nél az adszorpció eléri, vagy legalábbis megközelíti a telítési értéket, ezért a cmc -nél mért adszorpciót tekintik Γ_o -nak. Az adszorpciós telítést azonban a tenzid kémiai potenciáljának függvényében kell elemezni, amely nem a koncentrációval, hanem a koncentráció logaritmusával arányos. Amint a 4. ábrán látható, a cmc -ig mért izotermák logaritmusos ábrázolásban meredeken növekvő tartományban vannak, vagyis semmi sem utal arra, hogy elérték volna maximális értéküket. Ezt erősíti meg az is, hogy nemionos tenzidek, alkoholok esetében az ionosokéhoz képest lényegesen nagyobb a maximális adszorbeált mennyiség, és az megegyezik a metilén csoport röntgen diffrakciós helyigényéből számolt értékkel.

A kísérleti izotermák értelmezése céljából a 3. egyenlet kémiai és elektromos tagjának leírására is új modellt vezetünk be. Az izotermák kezdeti gyorsuló adszorpciója magyarázható az adszorbeált molekulák közötti növekvő oldalsó kölcsönhatással, az izoterma jellegének megváltozása azonban nem, ugyanis ennek a kölcsönhatásnak a Frumkin izoterma szerint teljes borítottságig ($\Theta=1$) növekedni kellene. Kimutatható, hogy kis adszorpcióknál energetikailag előnyösebb, ha az alkilcsoportok a vízfelszínrel párhuzamos és nem - amint azt számos sematikus ábrázolás sugallja - merőleges orientációban vannak. Ha az adszorpció eléri azt az értéket, hogy a fekvő láncok elkezdik átfedni egymást, akkor az oldalsó kölcsönhatás tovább már nem nő, hanem a szénhidrogénből a felszínen képződött „olajfilm” vastagsága

növekszik. A további adszorbeált molekulák szénhidrogén láncá már ugyanolyan kölcsönhatási környezetbe kerül, vagyis az oldalsó kölcsönhatás már nem nő tovább. Egyszerűsített képpel ez úgy értelmezhető, hogy a tenzid kezdetben oldat/levegő, majd bizonyos borítottság felett oldat/szénhidrogén határfelületen adszorbeálódik. Az olajfilm vastagságának Γ_s^* feletti növekedését neutron diffrakciós-¹², összegfrekvencia-keltési és ellipszometriás¹³ mérési módszerek, valamint Monte Carlo szimulációk¹⁴ is megerősítik. A fenti kép alapján az adszorpció hidrofób hajtóerejét az alábbi módon írjuk fel:

$$\Delta\mu_s^0 + f(\Theta) = \begin{cases} \Delta\mu_s^0 + H \cdot (\Theta_s^* - \Theta_s) / \Theta_s^* & \text{if } \Theta_s < \Theta_s^* \\ \Delta\mu_s^0 & \text{if } \Theta_s > \Theta_s^* \end{cases} \quad (5)$$

melyben a H kölcsönhatási paraméter a hidrofób kölcsönhatás különbsége a folyadék- és gázszerű adszorpciós állapot között.

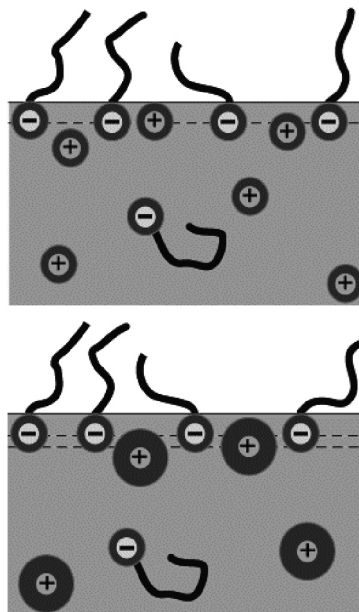
Az adszorpció elektromos szabadenergiáját a módosított Goüy-Chapman modell alapján írjuk fel:

$$y_0 = y_d + \sigma \frac{\delta}{\epsilon_0 \epsilon_{St}} \frac{e}{kT} \quad (6)$$

$$y_d = 2 \sinh^{-1} \left(\frac{e\sigma}{2kT\epsilon_0\epsilon_b\kappa} \right)$$

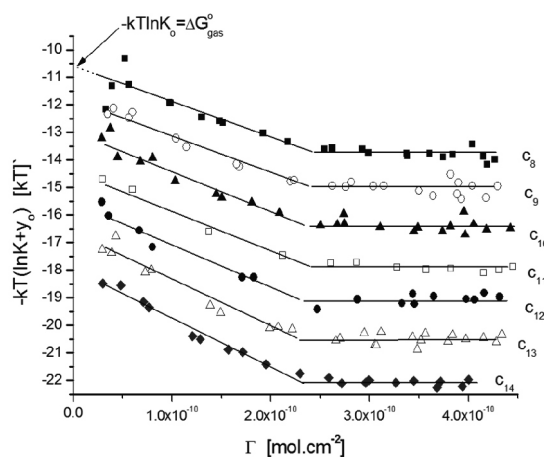
melyben ν_o és ν_d a dimenzió nélküli elektromos potenciál az adszorbeált ionok tömegközéppontjának, illetve a diffúzió ionatmoszféra kezdetének (Stern potenciál) síkjában. δ a két sík távolsága, az a legkisebb távolság, melyre a hidratált ellenionok megközelíthetik az adszorbeált réteget. Az összefüggésben e az elemi töltés, σ a felületi töltéssűrűség, ϵ_a dielektromos állandó vákuumban (ϵ_o), a Stern síkban (ϵ_{St}), a tömbfázisban (ϵ_b) és κ a Debye-Hückel féle reciprok ionatmoszféra vastagság.

A különböző elektromos modellek között lényegében \tilde{a} definíciójában van az eltérés. A korábbi modellekben \tilde{a} -t a hidratált ellenion ($r_{h,c}$) és a tenzid ionos fejsoportja sugarának ($r_{h,head}$) összegeként ($r_{h,c} + r_{h,head}$) adták meg, nem véve figyelembe, hogy a hidratált ellenionok a felszínhez közelebb is mehetnek. Ez a definíció irreális hidrofób kölcsönhatást eredményez, mert az ν_o elektrosztatikus tag jelentős az adszorpció teljes szabadenergia-változásában, továbbá nem írja le, hogy a K, Rb és Cs esetében az izoterma miért nem függ az ellenion minőségétől. Az elektromos modellt a 6. ábrán feltüntetett sémának megfelelően módosítottuk, mely alapján δ -t az ionsugarak különbségeként ($r_{h,c} - r_{h,head}$) és nem az összegeként adjuk meg.

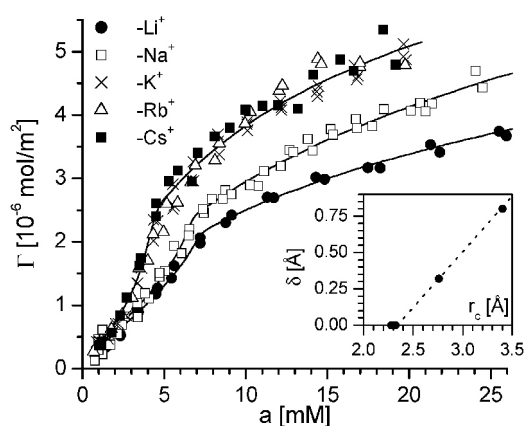


6. Ábra. Az adszorpciós réteg elektromos szerkezetének sémája különböző méretű ellenionok esetében. A felső ábrán a hidratált ellenion mérete kisebb, az alsón nagyobb a tenzidénél.

A 7. ábrán a kísérleti adatokból a 4. egyenlettel számolt standard szabadentalpia kémiai (hidrofób kölcsönhatásra eső) részét (a teljes szabadentalpiából az elektromos hozzájárulást kivonva) tüntettük fel az adszorbeált mennyiség függvényében. Az adszorpciós hajtóerő kezdetben nő (egyre negatívabb), majd $2,3 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ körüli Γ tartományt meghaladva konstanssá válik. A bemutatott adszorpciós modellnek megfelelően a $\Gamma \rightarrow 0$ extrapolációval az oldat/levegő, a konstans szakaszból pedig az oldat/szénhidrogén határfelületen történő adszorpció standard szabadentalpiája határozható meg.



7. Ábra. A hidrofób kölcsönhatás változása a nátrium alkilszulfát homológok esetében az adszorbeált mennyiség növekedésével.



Hivatkozások

- Phan, C.M.; Le, T.N.; Nguyen C.V.; Yusa, S. *Langmuir* **2013**, *29*, 4743-4749. <https://doi.org/10.1021/la3046302>
- Dreger, E.E.; Keim, G.I.; Miles, G.T.; Sedlowsky, L.; Ross, J. *Ind. Eng. Chem.* **1944**, *36*, 610. <https://doi.org/10.1021/ie50415a004>
- Mysels, K.J. *Langmuir* **1986**, *2*, 423-28. <https://doi.org/10.1021/la00070a008>
- Gilányi, T.; Stergiopoulos, C.; Wolfram, E. *Colloid Polym. Sci.*, **1976**, *254*, 1018. <https://doi.org/10.1007/BF01516920>
- Gilányi, T.; Varga I.; Mészáros R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 4338-4346. <https://doi.org/10.1039/B400958D>
- Lunkenheimer, K.; Czichocki, G.; Hirte, R.; Barzyk, W. *Colloids Surf.* **1995**, *101*, 187. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03157-9](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03157-9)
- Hill, T.L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley: Reading, MA, **1962**. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19620660121>
- Davies, J. T. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1951**, *208*, 224. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0156>
- Borwankar, R. P.; Wasan, D. T. *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *1*, 199. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)85217-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)85217-4)
- Warszynski, P.; Barzyk, W.; Lunkenheimer, K.; Fruhner, H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10948. <https://doi.org/10.1021/jp983901r>
- Kalinin, V. V.; Radke, C. J. *Colloid Surface A* **1996**, *114*, 337. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(96\)03592-3](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03592-3)
- Lee, E. M.; Thomas, R. K.; Penfold, J.; Ward, R. C.: *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 381. <https://doi.org/10.1021/j100338a073>
- Bell, G. R.; Manning Benson, S.; Bain, C. D.: *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 218. <https://doi.org/10.1021/jp972647k>
- Jedlovsky, P., Varga, I.; Gilányi, T.: *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 11839. <https://doi.org/10.1063/1.1753255>

Adsorption of ionic surfactants at air/solution interface

The aim of this work is to analyse the correct measurements and evaluation of the surface tension data of ionic surfactant by means of the Gibbs adsorption equation.

Surfactant solutions always contain impurities, mainly alcohol and longer chain homologues, with surface activities significantly higher than that of the investigated surfactant. The general experience with surfactant solutions shows that bulk purification methods (e.g., recrystallization) do not provide sufficiently pure samples from the surface chemical point of view. Since the highly surface active impurities accumulate in the surface layer of the solution, sufficiently pure samples can be prepared by the repeated removal of the contaminated surface layer of the solution, which can be done either by foaming or by the repeated sucking off the surface. In the present work, surface purification was done by an improved version of the foam fractionation called the gas dispersion method resulting in "surface pure" adsorbed surfactant layers.

Experimental results are presented on the adsorption of sodium alkyl sulphate homologues ($n = 8-14$) at the air/solution interface. The measured surface-tension isotherms changed regularly, and the so-called odd/even

effect could not be observed. The discrepancy with the earlier investigations was interpreted in terms of the purity of the surfactants.

The surface-tension isotherms of the surfactant solutions or their equivalent adsorption isotherms are usually interpreted in terms of a surface equation of state, which are always based on a priori model assumptions giving rise to several fitting parameters (between two and six). Unfortunately, different models can usually provide similar quality fits to the same experimental data; thus, even if a given model describes the experimental data, there is always the question of whether its success is indeed due to the correctness of the underlying physical assumptions or whether this is due to the fortunate interplay of the fitting parameters. A possible solution to this problem could be a model-independent evaluation of the experimental data.

- We presented a novel approach for the analysis of the surface tension isotherms, which is based on the calculation of the model-independent total adsorption driving force in the function of the adsorbed amount (Γ). Formally, the well-known Langmuir isotherm was used with $K(\Gamma)$ apparent equilibrium constant, which is related to the actual

adsorption driving force at any given adsorbed amount. The major advantage of this method is that the total free energy change of adsorption can be directly calculated from the adsorption isotherms as a function of the adsorbed amount instead of fitting an isotherm equation to the adsorption data. Furthermore, the non-electrostatic adsorption driving force ($\Delta G_o(\Gamma)-\gamma_0$) may also be determined by means of an appropriate model for the electrical contribution (γ_0). The ($\Delta G_o(\Gamma)-\gamma_0$) vs Γ functions are even more informative than the adsorption isotherms themselves and provide an opportunity to develop more exact theoretical isotherm equations. The new analysis of the adsorption isotherm of all investigated surfactant homologues revealed that the hydrophobic driving force of the adsorption first increases with increasing Γ , and then becomes independent of Γ . This peculiar behaviour was interpreted by the formation of a thin liquid-like alkane film in the adsorbed layer once a critical adsorbed amount is exceeded. Independent experimental results (neutron reflection, ellipsometry, sum-frequency generation spectroscopy) as well as alkane solubility data seem to support the existence of saturation-type hydrophobic driving-force functions.

Experimental results are presented on the counter ion dependence of the adsorption of alkali (Li, Na, K, Rb and Cs) decyl sulphates at the air/solution interface. The adsorption isotherms calculated from equilibrium surface tension vs. concentration data by means of the Gibbs equation show significant counter ion dependence. We propose a theoretical model based on the Gouy–Chapman–Stern theory for the description of the ionic surfactant adsorption at the air/solution interface. The model is based on the physical picture that the counter ions can enter among the surfactant head groups if the hydrated counter ion size is smaller than that of the head groups. In this case, the diffuse part of the double layer starts from the plane of the head groups. If the size of the counter ions is larger than the size of the head groups then the closest approach of the counter ions in the diffuse layer is assumed to be equal to the difference between the size of the hydrated surfactant head group and that of the counter ion. The model correctly describes the counter ion dependence of the adsorption isotherms measured for the alkali alkyl sulphates. The results indicate that the fine structure of the double layer can play an important role in the counter ion specificity of ionic surfactant adsorption.

Különleges nanoszerkezetű amfifil kotérháló alapú gélek és nanohibridjeik

IVÁN Béla^{a*}, SZABÓ Ákos^a, DOMJÁN Attila^b, ERDŐDI Gábor^a, FODOR Csaba^a, HARASZTI Márton^a, KALI Gergely^a, MEZEY Péter^a, OSVÁTH Zsófia^a, PÁSZTOR Szabolcs^a, STUMPHAUSER Tímea^a, TÓTH Tamás^a, VARGA Bence^{a,c}, BÓTA Attila^d, WACHA András^d, Ralf THOMANN^e, Yi THOMANN^e, Rolf MÜLHAUPT^e

^aMTA TTK AKI Polimer Kémiai Kutatócsoport, 1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2., Magyarország

^bMTA TTK SZKI NMR Kutatócsoport, 1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2., Magyarország

^cELTE TTK Kémia Doktori Iskola, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 2., Magyarország

^dMTA TTK AKI Biológiai Nanokémia Kutatócsoport, 1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2., Magyarország

^eAlbert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Str. 21., D-79104 Freiburg, Németország

1. Bevezetés

Napjainkban rendkívül intenzív kutatás-fejlesztés folyik a nanoszerkezetű anyagok terén világszerte. Az ilyen szerkezetű anyagok máris számos területen alkalmazásra kerültek, és az előrejelzések szerint az előttünk álló évszázadban megjósolt ipari forradalom kulcsanyagai között tartják számon ezeket. Ide tartoznak a nanométer tartományban elkülönülő fázisokból felépülő amfifil polimer kotérhálók (APCN) is.¹⁻¹⁴ Az APCN-ekben, szemben a hagyományos, kis molekulatömegű térhálósító szerekkel keresztkötött térhálós polimerekkel (pl. vulkanizált gumik, epoxik, sztirol-divinilbenzol gyanták stb.), különböző filicitású (jellemzően hidrophil és hidrofób) polimer láncok kapcsolódnak egymáshoz kovalens kötéssel. Mivel a kémiai kötés meggátolja az eltérő filicitású polimer láncok makroszkopikus szételegyedését, különleges nanoszerkezetű morfológiai felépítésű anyagokhoz juthatunk ilyen módon. Kontaktlencseként ezen anyagok egyik széleskörű alkalmazását képezik a jó oxigénáteresztő képességgel rendelkező poli(dimetilsziloxán)t (PDMS) tartalmazó APCN-ek.¹⁵⁻¹⁷

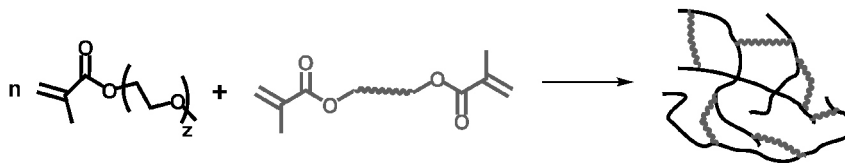
Az egymással nem elegyedő komponensek miatt az APCN-ek előállítására számos esetben komoly szintetikus kihívást jelent. Ezért a legtöbb publikált APCN előállítása az összetevők és a keletkező anyagok közös oldószerében történik. Három fő szintézisutat különböztethetünk meg: (1) makromonomer módszer, amelyet a leggyakrabban alkalmaznak, és amely telekelikus makromonomerek (polimerizálható funkciós csoportokat tartalmazó polimer) többnyire gyökös kopolimerizációját jelenti arra alkalmas monomerekkel^{1-3,11-17} (1. ábra); (2) szekvenciális élő polimerizáció és azt követő térhálósítás^{6,7} (2. ábra); (3) megfelelő funkciós csoportokkal rendelkező polimer láncok összekapcsolása^{4,5,8,18,19} (3. ábra). A makromonomer módszer alkalmazásának egyik legfőbb előfeltétele az, hogy megfelelő szerkezetű funkciós makromonomerek álljanak

rendelkezésre. Az élő polimerizáció terén az utóbbi időben bekövetkezett robbanásszerű fejlődés számos lehetőséget kínál ezek szintézisére. Az egyik ilyen makromonomer a metakrilát-telekelikus poliizobutilén (MA-PIB-MA), amely kváziélő karbokationos polimerizációval^{2,20,21} és azt követő kvantitatív láncvégi funkcionálizálással állítható elő (4. ábra). A telekelikus PIB nagy érdeklődésre számot tartó polimer, mivel telített szénhidrogén szerkezetének és oldallánci metil-csoportjainak köszönhetően több előnyös tulajdonsággal is rendelkezik, pl. erősen hidrofób, kis üvegesedési hőmérsékletű, kémiailag inert, jó gázzáró képességű, és nem utolsósorban biokompatibilis anyag. Ez utóbbinak is köszönheti nagy hozzáadott értékű alkalmazásait, például a gyógyszerkibocsátó koszorúer sztentek bevonóanyaga komponenseként.²² Kotérhálók makromonomer módszerrel történő szintéziséhez alkalmazott további biokompatibilis polimerek közé tartozik a már említett PDMS¹⁵⁻¹⁷ és a poli(tetrahydrofurán) (PTHF).^{3,23-28} Mindkettőt kváziélő gyűrűfelnylásos polimerizációval állítják elő. A PDMS-t oktametil-ciklotetrasiloxán (D4), míg a PTHF-et tetrahydrofurán (THF) polimerizációjával nyerik. Az utóbbi időben egyre nagyobb érdeklődés mutatkozik az olyan kotérhálók iránt, amelyekben az egyik komponens egy térhálós vagy elágazó szerkezetű szerves makromolekuláris anyag, míg a másik szerves polimer, mint pl. a szilikagél-szerű részecskékkal szol-gél eljárással térhálósított termoreszponzív (intelligens) poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm) alapú kotérháló.³⁷

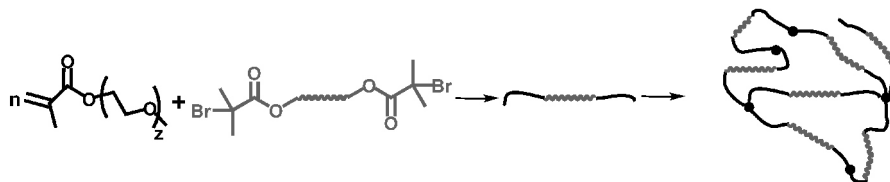
Ebben a közleményben az amfifil kotérhálók, elsősorban a metakrilát-telekelikus poliizobutilén (MA-PIB-MA) és poli(tetrahydrofurán) (MA-PTHF-MA) makromonomereken, valamint a PNIPAAm-on alapuló hibrid szerkezetű amfifil polimer kotérhálókkal kapcsolatos eddigi főbb eredményeinket foglaljuk össze.

* Tel.: +36-1-382-6512; e-mail: ivan.bela@ttk.mta.hu

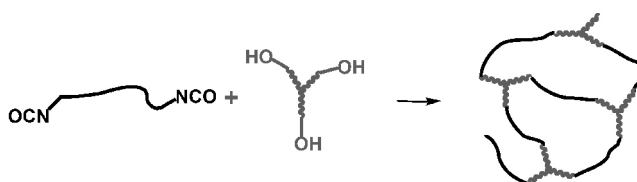
A közlemény a Magyar Tudomány Ünnepe keretében az MTA Kolloidkémiai Munkabizottság megalakulásának 50. évfordulója alkalmából 2016. november 9-én rendezett ünnepi ülésen elhangzott előadás rövidített változata.



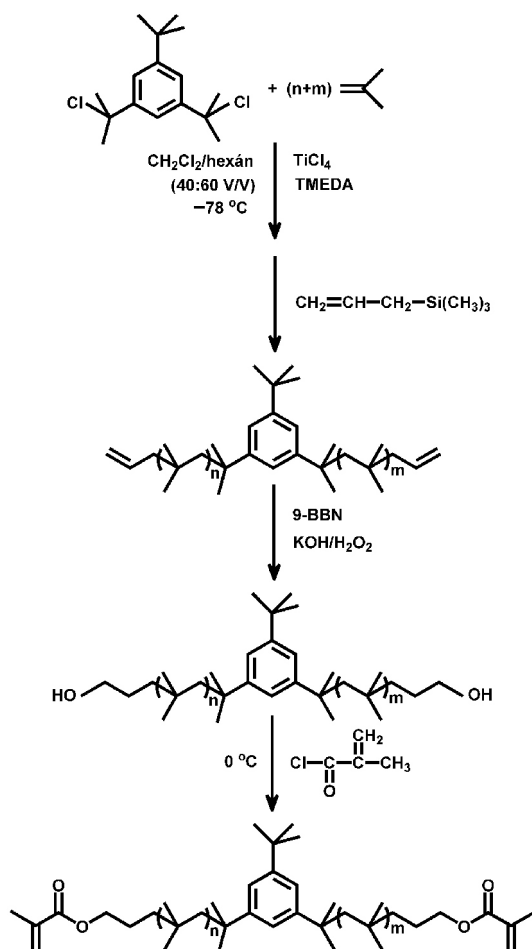
1. ábra: Poli(poli(etilén-glikol)-metakrilát)-*l*-poliizobutilén (PPEGMA-*l*-PIB) amfifil polimer kotérhálók előállítása makromonomer módszerrel^{1-3,11-17,23-28}



2. ábra: Amfifil polimer kotérhálók előállítása szekvenciális polimerizációval és azt követő térhálósítással^{6,7}



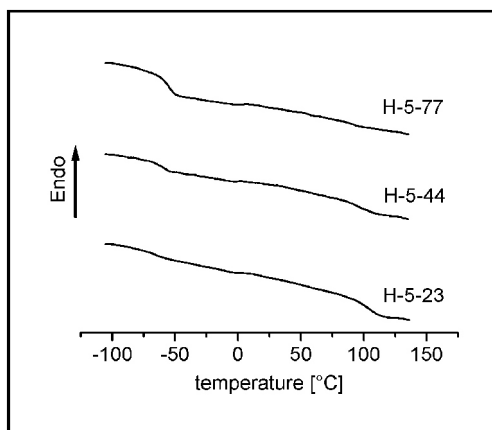
3. ábra: Amfifil polimer kotérhálók szintézise funkciós csoportokkal rendelkező polimer láncok összekapcsolásával^{4,5,8,18,19}



4. ábra: Metakrilát-telekelikus poliizobutilén (MA-PIB-MA) előállítása kvázielő karbokationos polimerizációval és azt követő allilálással, hidroborálással és észterezéssel^{2,20,21}

2. Az amfifil kotérhálók nanofázisú szerkezete

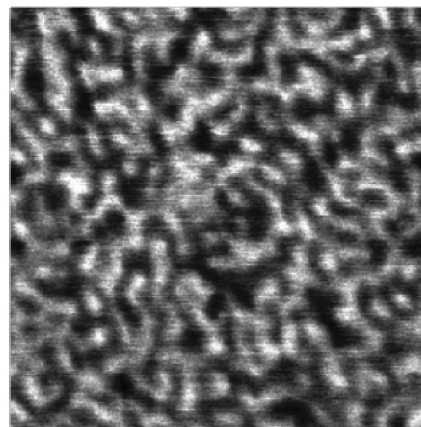
Az amfifil kotérhálók szerkezete és így tulajdonságaik szempontjából is a legmeghatározóbb tényező az egymással nem elegyedő, kovalens kötéssel egymáshoz kapcsolt hidrophil és hidrofób polimer láncok térbeli elrendeződése, azaz morfológiája. Dinamikus pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálatok azt az eredményt adták, hogy a kotérhálók a legtöbb esetben két, a kotérhálót alkotó polimerek homopolimerjeiéhez közeli üvegesedési hőmérséklettel rendelkeznek (5. ábra).^{1-3,11-13,23} Ez egyértelműen arra utal, hogy az amfifil kotérhálók komponensei két elkülönülő fázisban helyezkednek el.



5. ábra: Poli(2-hidroxiethyl-metakrilát)-*l*-poliizobutylén (PHEMA-*l*-PIB) kotérhálók DSC görbéi

Kisszögű röntgenszórásos (SAXS),^{1,4,8,12,13} kisszögű neutronszórásos (SANS),^{2,7} valamint spin-diffúziós szilárdtest NMR¹² vizsgálatok eredményei egyértelműen arra utalnak, hogy az elkülönülő fázisok az amfifil kotérhálóokban 2-50 nm átlagos doménmérettel rendelkeznek, azaz nanofázisszerkezetű anyagok képződnek az előállításuk során. Az atomerő mikroszkópia (AFM) biztosítja azt a lehetőséget, hogy képet kaphassunk nemcsak a nanofázisok méretéről, de egymáshoz viszonyított helyzetéről is.^{1,3,9,13,14} Kiderült ezen vizsgálatok során, hogy a makromonomer módszerrel előállított amfifil kotérhálók morfológiája jelentős mértékben függ az összetételtől. Kis keresztkötőtartalom esetén a keresztkötő közel szférikus elrendezésben helyezkedik el a nagyobb mennyiségű képviselő másik összetevő mátrixában, majd a keresztkötő makromonomer mennyiségének növekedésével egyre inkább összefüggő fázist alkot ez a komponens. Az egyik legfontosabb eredménye ezeknek a vizsgálatoknak, hogy meglepően széles összetétel tartományban kölcsönösen folytonos elrendezésben található a két nanofázis. Egy ilyen nanofázisú morfológiával rendelkező kotérháló, a poli(2-hidroxiethyl-metakrilát)-*l*-poliizobutylén (PHEMA-*l*-PIB) AFM képet mutatja a 6. ábra. (A kotérhálók elnevezésében az „*l*” az angol „*linked by*”, vagyis a „térhálósítva a következővel” kifejezés rövidítése.) Jól kivehető a 6. ábráról, hogy mind a PIB, mind pedig a PHEMA fázisok mérete a 10 nm körüli tartományba esik, és így az átlagos doméntávolság ezekben a kotérhálóokban 20 nm körüli értéknek adódik, mint ahogy azt SAXS^{12,13} és spin diffúziós szilárdtest NMR¹³ mérések is igazolták ugyanezen

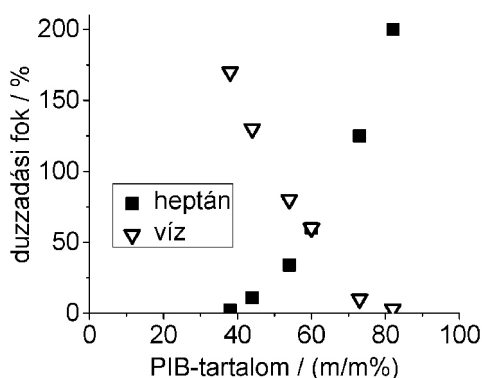
kotérhálók esetében. Tekintettel arra, hogy blokk-kopolimerek önrendeződése során hasonló, vagyis kölcsönösen folytonos morfológiát csak igen szűk molekulatömeg- és összetétel tartományban lehet elérni, ami ráadásul könnyen megbomlik hő vagy mechanikai hatásra, az amfifil kotérhálók stabil kölcsönösen folytonos nanofázisú morfológiája igen fontos eredmény, amely a legkülönfélébb alkalmazásokat eredményezheti. Nagyobb keresztkötőtartalom esetén pedig a másik összetevő jelenik meg elkülönülő szférikus jellegű fázisokban.



6. ábra: Poli(2-hidroxiethyl-metakrilát)-*l*-poliizobutylén (PHEMA-*l*-PIB) kotérháló (57 % PIB) atomerő mikroszkópos képe (250x250 nm) (a sötétebb részek a PIB, a világosabbak a PHEMA fázisokat jelölik)

3. Az amfifil kotérhálók duzzadási sajátosságai

Az amfifil kotérhálók összetevőinek hidrophil és hidrofób tulajdonságai alapján az lenne várható, hogy ezek az anyagok képesek mind hidrophil, mind pedig hidrofób anyagokkal kölcsönhatásba lépni. Ennek igazolása céljából szisztematikus duzzadási kísérleteket végeztünk mind poláris (hidrophil), mind apoláris (hidrofób) oldószerrel többféle amfifil kotérhálóval is.^{1,3,12,13,19,23,25,28-30} Egyértelműen igazolódott, hogy az amfifil kotérhálók valóban amfifil jellegűek, és összetételtől függő mértékben képesek duzzadni mind poláris, mind pedig apoláris oldószerben. Jól tükrözi ezt a 7. ábra, amelyen makromonomer módszerrel előállított poli(dimethylakrilamid)-*l*-poliizobutylén (PDMAAm-*l*-PIB) kotérhálók tömeg szerinti duzzadási fokai láthatók vízben és heptánban az összetétel (PIB tartalom) függvényében. Ezek az eredmények egyértelműen mutatják, hogy a hidrofób PIB-tartalom növekedésével nő a heptánban mért duzzadási fok, a vízben mért pedig csökken.²⁹ Az is megfigyelhető, hogy a köztes, azaz ~50-70 % PIB-et tartalmazó kotérhálóban mind a poláris (víz), mind pedig az apoláris (heptán) oldószerben képesek duzzadni ezek a kotérhálók. Ez az összetétel tartomány jól egybeesik a kotérhálók azon összetételi tartományával, ahol kölcsönösen folytonos nanofázisú morfológiával rendelkeznek. Mindezek alapján kijelenthető az is, hogy az amfifil kotérhálók közegetől függően képesek hidrogéllként vagy hidrofób géllként (liogéllként) viselkedni. Ez az alapvető tulajdonságuk, azaz egy anyagban két eltérő tulajdonság ötvözése többféle speciális alkalmazási lehetőséget is előrevetít.

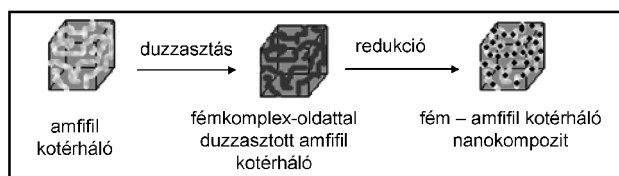


7. ábra: PDMAAm-*l*-PIB kotérhálók egyensúlyi duzzadási foka vízben és heptánban a PIB tartalom függvényében²⁹

Meg kell említeni azt is, hogy az amfifil kotérhálók duzzadási kinetikája eltér a hidrogéleknél tapasztaltaktól. Pozitronannihilációs mérésekkel azt találtuk, hogy a duzzadás kezdeti szakaszában a víz viszonylag gyorsan eljut a hidrofíl fázisba, majd ezt követően történik a hagyományosan tekintett diffúziókontrollált duzzadás.³¹ Időfüggő duzzadásvizsgálatokkal, valamint szilárd NMR és pozitronannihilációs mérésekkel anomális, négy elkülöníthető szakasszal rendelkező duzzadási mechanizmust sikerült kimutatni poli(N-vinilimidazol)-*l*-politetrahydrofuran (PNVIm-*l*-PTHF) kotérhálókban.²⁵

4. Amfifil kotérhálókon alapuló nanohibridek

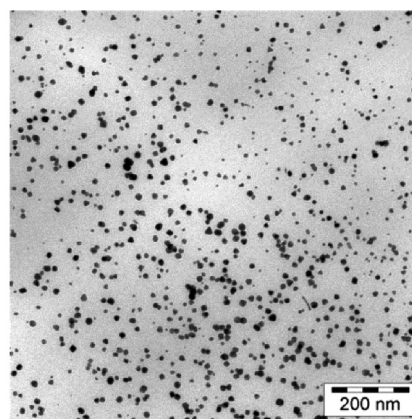
Az amfifil kotérhálók sajátos nanoszerkezete és duzzadási tulajdonságai alapján adódik az a lehetőség, hogy a kotérháló egyik vagy külön-külön akár mindegyik fázisába szerves (vagy szervetlen) anyagból álló nanorészecskéket építsünk be. Ez azt jelenti, hogy a kotérháló egyik fázisát szelektíven duzzasztva, azt nanotemplátként (nanoreaktorként) alkalmazzuk, és a kiválasztott fázisban megfelelő reakcióval nanorészecskéket állítsunk elő. Ezen esetben a másik fázis mintegy a nanoreaktor falaként viselkedik, és így biztosítja a nanométeres mérettartományba eső karakterisztikus méretet, valamint egyúttal meggátolja a képződő anyag makroszkópikus méretű aggregációját. Kotérháló-fém nanohibridek előállításának a sémáját mutatja a 8. ábra.



8. ábra: Fém nanorészecskék előállítása amfifil kotérhálókkal mint nanotemplátokkal (nanoreaktorokkal)

A fentebb leírt módon sikerült például PHEMA-*l*-PIB kotérhálókban kadmium-szulfid¹³ és arany,³² PDMAAm-*l*-PIB kotérhálókban ezüst²⁹ és arany,³² valamint a PNVIm-*l*-PTHF kotérhálókban³³ ezüst, réz, vas-oxid,

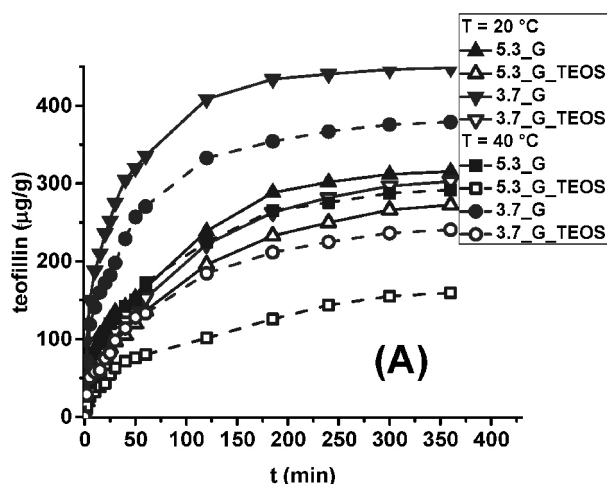
továbbá palládium³⁴ nanorészecskéket előállítani. A 9. ábrán egy tipikus kotérháló-fém (arany) nanohibrid transzmissziós elektronmikroszkópiás (TEM) felvétele látható. Ez egyértelműen igazolja a fém nanorészecskék keletkezését. Meg kell jegyeznünk, hogy a fém nanorészecskék átlagos mérete meglepően jó egyezést mutat az adott amfifil kotérháló hidrofíl nanofázisának a doménméretével. Ez egyértelműen igazolja, hogy a kotérháló valóban mintegy nanoreaktorként működik ezekben az esetekben. Ismeretes, hogy a fém nanorészecskék többféle sajátos tulajdonsággal is rendelkeznek a nagyobb méretű (tömb) megfelelőjükhöz képest. Az egyik ilyen sajátosságuk több esetben is a megnövekedett katalitikus aktivitásuk. Az eddig vizsgált kotérháló-fém nanohibridekben képződött fém nanorészecskék valóban jelentős katalitikus aktivitást mutattak a nitrobenzol nátrium-borohidrides redukciójában mint modellreakcióban.^{29,32,33}



9. ábra: PHEMA-*l*-PIB amfifil kotérhálóban mint nanotemplátban előállított arany nanorészecskék transzmissziós elektronmikroszkópiás (TEM) képe

5. Amfifil kotérháló alapú szabályozott gyógyszerleadó rendszerek

Már az amfifil polimer kotérhálókkal kapcsolatos kezdeti kutatásoknak is egyik jól kijelölt célja volt olyan kotérháló vizsgálata, amelyek biokompatibilis összetevőkből állnak és képesek valamely hatóanyag (gyógyszer) elnyújtott idejű, szabályozott leadására.³⁴⁻³⁶ Ebben a vonatkozásban különösen jelentősnek tűnnek az olyan kotérhálók, amelyek úgynevezett rezponzív (intelligens) tulajdonsággal rendelkeznek. Leginkább a termoreszponzív³⁷ és pH-reszponzív³⁸⁻⁴¹ kotérhálók tűnnek ebből a szempontból kiemelkedő fontosságúnak. Utóbbi az élő szervezetben, például gyomor-béltraktus közötti pH-különbség, míg a termoreszponzív anyagok a testhőmérséklet változásának hatására képesek más-más sebességgel és dózisban leadni a hatóanyagot. Ennek egyik legutóbbi példája a szol-gél módszerrel előállított termoreszponzív poli(N-izopropilakrilamid) alapú szerves-szervetlen gélek gyógyszerleadó képességének változása a hőmérséklettel (10. ábra).³⁷



10. ábra: Poli(N-izopropil-akrilamid-*ko*-trimetoxi-szililpropil-metakrilát (P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA)) alapú hibrid kotérháló alapú hidrogélek teofilinleadása 20 °C és 40 °C hőmérsékleteken az idő függvényében (a számok a TMSPMA tartalmat mol%-ban, a TEOS pedig a tetraetoxi-szilán tartalmú hibrid kotérhálókat jelöli)³⁷

Hivatkozások

- Iván, B.; Haraszi, M.; Erdődi, G.; Scherble, J.; Thomann, R.; Mühlhaupt, R. *Macromol. Symp.* **2005**, *227*, 265-273. <https://doi.org/10.1002/masy.200550926>
- Iván, B.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Johannsen, I.; Kops, J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1579-1585. <https://doi.org/10.1021/ma000062+>
- Fodor, Cs.; Kali, G.; Thomann, R.; Thomann, Y.; Iván, B.; Mühlhaupt, R. *RSC Advances* **2017**, *7*, 6827-6837. <https://doi.org/10.1039/C6RA25356C>
- McLeod, K. R.; Tew, G. N. *Macromolecules* **2017**, *50*, 8042-8047. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01681>
- Nakagawa, S.; Li, X.; Kamata, H.; Sakai, T.; Gilbert, E. P.; Shibayama, M. *Macromolecules* **2017**, *50*, 3388-3395. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00486>
- Zhang, X.; Kyriakos, K.; Rikkou-Kalourkoti, M.; Kitiri, E. N.; Patrickios, C. S.; Papadakis, C. M. *Colloid Polym. Sci.* **2016**, *294*, 1027-1036. <https://doi.org/10.1007/s00396-016-3856-0>
- Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Langmuir* **2007**, *23*, 10746-10755. <https://doi.org/10.1021/la7012478>
- Binder, W. H.; Petraru, L.; Roth, T.; Groh, P. W.; Pálfi, V.; Kéki, S.; Iván, B. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1317-1326. <https://doi.org/10.1002/adfm.200601084>
- Bruns, N.; Scherble, J.; Hartmann, L.; Thomann, R.; Iván, B.; Mühlhaupt, R.; Tiller, J. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2431-2438. <https://doi.org/10.1021/ma047302w>
- Groenewolt, M.; Brezesinski, T.; Schlaad, H.; Antonietti, M.; Groh, P. W.; Iván, B. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1158-1162. <https://doi.org/10.1002/adma.200401549>
- Kali, G.; Vavra, Sz.; László, K.; Iván, B. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5337-5344. <https://doi.org/10.1021/ma400535r>
- Domján, A.; Erdődi, G.; Wilhelm, M.; Neidhöfer, M.; Landfester, K.; Iván, B.; Spiess, H. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9107-9114. <https://doi.org/10.1021/ma034891h>
- Scherble, J.; Thomann, R.; Iván, B.; Mühlhaupt, R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 1429-1436. <https://doi.org/10.1002/polb.1114>
- Schmidt, M.; Raidt, T.; Ring, S.; Gielke, S.; Gramse, C.; Wilhelm, S.; Katzenberg, F.; Krumm, C.; Tiller, J. C. *Eur. Polym. J.* **2017**, *88*, 562-574. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.046>
- Kunzler, J.; Ozark, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *65*, 1081-1089.
- Hirt, T.; Lohmann, D.; Hopken, J.; Liu, Q. *PCT Int. Patent Appl.* WO9749740, 1997
- Ajello, E. M.; Lohmann, D.; Hopken, J.; Domschke, A. *PCT Int. Patent Appl.* WO9917917, 1999
- Weber, M.; Stadler, R. *Polymer* **1988**, *29*, 1064-1070. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90016-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90016-X)
- Erdődi, G.; Iván, B. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 959-962. <https://doi.org/10.1021/cm0345063>
- Kennedy, J. P.; Iván, B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publishers: Munich, New York, **1992**.
- Iván, B.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 89-104. <https://doi.org/10.1002/pola.1990.080280107>
- Pinchuk, L.; Wilson, G. J.; Barry, J. J.; Schoepfoerster, R. T.; Parel, J. M.; Kennedy, J. P. *Biomaterials* **2008**, *29*, 448-460. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.09.041>
- Fodor, Cs.; Kali, G.; Iván, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4496-4502. <https://doi.org/10.1021/ma200700m>
- Fodor, Cs.; Iván, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4729-4734. <https://doi.org/10.1002/pola.24972>
- Domján, A.; Fodor, Cs.; Kovács, Sz.; Marek, T.; Iván, B.; Süvegh, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7557-7565. <https://doi.org/10.1021/ma301533g>
- Fodor, Cs.; Domján, A.; Iván, B. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3714-3724. <https://doi.org/10.1039/c3py00299c>

Összefoglalás

Az amfifil polimer kotérhálók (APCN) a nanoszerkezetű térhálós polimerek egy különleges csoportját képezik. Ezekben az anyagokban egymással nem elegyedő hidrofíll és hidrofób polimer láncok vannak egy térhálóba összekötve kovalens kötésekkel. Ez meggátolja a makroszkópikus fázisszétválást, és az emiatt széles összetétel-tartományban fellépő kölcsönösen folytonos nanoméretű fázisszeparáció számos teljesen újszerű, korábban nem létező hibrid anyag előállítására nyújt lehetőséget. Ez többek között eddig nem ismert nanohibrid anyagi rendszerek és bioanyagok, pl. szabályozott gyógyszerleadást biztosító mátrixok, létrehozását teszik lehetővé.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk köszönetet mondani Szauer Juditnak (MTA TTK AKI) a pártázó kalorimetriás (DSC), Dr. Medzihradsky-Schweiger Hedvignek (Eötvös Loránd Tudományegyetem) pedig az elemanalízis mérésekért. Az anyagi támogatásért köszönetet mondunk az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramoknak (OTKA K75182, K81592, K112094, T046759), a European Research Area Chemistry (ERA-Chemistry) programnak (OTKA NN116252), és a Kutatási és Technológiai Innovációs Alapnak (KTIA AIK 12-1-2012-0014), valamint az NMR-készülékért a GVOP-3.2.1.-2004.04.0210/3.0 projektnek.

27. Fodor, Cs.; Bozi, J.; Blaszó, M.; Iván, B. *RSC Advances* **2015**, *5*, 17413-17423. <https://doi.org/10.1039/C4RA16881J>
28. Fodor, Cs.; Stumphauer, T.; Thomann, R.; Thomann, Y.; Iván, B. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 5375-5385. <https://doi.org/10.1039/C6PY00848H>
29. Mezey, P. PhD értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, 2009.
30. Mezey, P.; Domján, A.; Iván, B.; Németh, P.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2010**, *102*, 500-501. Süvegh, K.; Domján, A.; Vankó, Gy.; Iván, B.; Vértes, A. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7770-7775. <https://doi.org/10.1021/ma980466q>
31. Varga, B.; Szabó, Á.; Thomann, R.; Thomann, Y.; Mülhaupt, R.; Iván, B. *publikálás alatt*
32. Fodor, Cs. PhD értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, 2011.
33. Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. US Patent 5,073,381, 1991
34. Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. *ACS Symp. Ser.* **1991**, *469*, 194-202. <https://doi.org/10.1021/bk-1991-0469.ch018>
35. Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. *ACS Symp. Ser.* **1991**, *469*, 203-212. <https://doi.org/10.1021/bk-1991-0469.ch019>
36. Osváth, Zs.; Tóth, T.; Iván, B. *Macromol. Rapid. Commun.* **2017**, *38*, 1600724. <https://doi.org/10.1002/marc.201600724>
37. Haraszti, M.; Tóth, E.; Iván, B. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4952-4958. <https://doi.org/10.1021/cm061119v>
38. Kali, G.; Iván, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 605-613. <https://doi.org/10.1002/macp.201400478>
39. Kali, G.; Iván, B. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 668-674. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.006>
40. Pásztor, Sz.; Kali, G.; Iván, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 1818-1821. <https://doi.org/10.1002/pola.28569>

Unique nanostructured amphiphilic polymer conetworks, their gels and nanohybrids

Amphiphilic polymer conetworks belong to a rapidly emerging class of nanostructured materials. These macromolecular assemblies are composed of covalently bonded, otherwise immiscible hydrophilic and hydrophobic polymer chains. Considering the immiscibility of the components the synthesis of such cross-linked polymer structures is still a challenging research topic. Usually three methods are considered for the synthesis of amphiphilic conetworks: (1) the macromonomer method which utilizes di- or multifunctional macromonomers as cross-linkers in the course of copolymerization with suitable low molecular weight monomers; (2) sequential block copolymerization by quasiling polymerizations to obtain amphiphilic block copolymers followed by cross-linking; (3) chain-chain coupling of di- or multifunctional polymers possessing opposite philicities. Examples for the macromonomer method include polyisobutylene, polytetrahydrofuran and poly(dimethylsiloxane) cross-linker containing amphiphilic conetworks (e.g. poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-*l*-polyisobutylene, poly(N,N-dimethylacrylamide)-*l*-polyisobutylene and poly(N-vinylimidazole-*l*-polyisobutylene conetworks, where “-*l*-” means “linked by”). Conetworks synthesized by the coupling of poly(poly(ethylene glycol) methacrylate)-*b*-polyisobutylene-*b*-poly(poly(ethylene glycol) methacrylate) triblock copolymers were obtained by the technique of the sequential block copolymerization and subsequent cross-linking. The chain-chain coupling method was used for the synthesis poly(ethylene glycol)-polyisobutylene conetworks by coupling hydroxyl-telechelic three-arm-star polyisobutylene with isocyanate telechelic poly(ethylene glycol). All of the three preparation methods require conditions in which the components are miscible. This is usually achieved by either carrying out the cross-linking reaction in common solvents for all the components or by using protecting group chemistry and subsequent derivatization in the resulting gels to obtain the targeted amphiphilic conetworks. On the basis of structural investigations carried out by small-angle X-ray scattering (SAXS), small-angle neutron scattering (SANS) and spin diffusion solid state NMR

measurements until now, it can be concluded that amphiphilic polymer conetworks possess unique nanostructured morphology with ~2-50 nm average domain sizes. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements also confirm the phase separated structure since two glass transitions, related to the two kinds of components, are observed on the DSC curves. However, the most striking observation by atomic force microscopy (AFM) indicates that the amphiphilic conetworks have bicontinuous (cocontinuous), mutually nanoconfined morphological arrangements in a broad composition range in contrast to block copolymers composed of immiscible polymer chain segments. The amphiphilic conetworks have indeed amphiphilic character as proven by their composition dependent swelling ability in both hydrophilic (water) and hydrophobic solvents. However, the amphiphilic conetworks show swelling kinetics considerably different from common hydrogels as experienced by the detailed study of the swelling behaviour of poly(N-vinylimidazole)-*l*-polytetrahydrofuran conetworks. One of the most interesting characters of amphiphilic polymer conetworks is related to the concept according to which the bicontinuous nanophasic structure of amphiphilic conetworks can be utilized as nanoreactor for obtaining a large variety of novel nanohybrids not existed so far. For instance, selectively swelling one of the nanophases, e.g. the hydrophilic phase with metal ion solutions, followed by a selected reaction, such as reduction, in the swollen phase results in targeted nanohybrids. On the basis of these principles, we have been able to prepare a variety of conetwork-metal nanohybrids with nanoparticles of salts and metals, such as cadmium sulfide, silver, gold, copper, palladium etc. Some of them was found as highly efficient nanocatalyst in a well-known model reaction. Recently, novel organic-inorganic hybrid conetworks with thermoresponsive behavior in the range of body temperature were obtained by utilizing sol-gel chemistry between trimethoxysilyl-functionalized poly(N-isopropylacrylamide) and tetraethoxysilane (TEOS). These hybrid conetworks were tested as drug release matrices which provide composition and temperature controlled drug release.

A Kelvin-féle görbület kontra a Gibbs-féle felület: a nano-termodinamika két paradigmája

KAPTAY György*

*Miskolci Egyetem, Nanotechnológiai Tanszék, 3515 Miskolc, Egyetemváros;
MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoport, 3515 Miskolc, Egyetemváros;
Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási kft, BAY-ENG, 3519 Miskolc, Iglói út 2.*

1. Bevezetés

Ha egy tudományág „normális” úton fejlődik, akkor sok empirikus és félempirikus adatgyűjtés után jellemzően fellép valaki, aki megteremti az adott tudományág alap paradigmáját, ami hosszútávra megadja a további fejlődés tudományos kereteit¹. Majd később, amikor az újabb tudás már feszegeti az eredeti paradigma határait, jön valaki más, és vagy kiegészíti az eredeti paradigmát, vagy újat alkot. A mechanika fejlődése ezt a sémát követte, hiszen „először” (óriás-elődök vállán állva) Newton megalkotta a ma már klasszikusnak nevezett mechanikát (első publikálás éve: 1687), majd több mint két évszázaddal később (1905-ben) Einstein kiterjesztette azt egy speciális esetre, a fénysebesség közelében mozgó testek esetére úgy, hogy e kiterjesztés elhanyagolhatóvá válik akkor, ha a test lassabban mozog. A tudomány fejlődése azonban nem mindig logikus - sajnos ez a helyzet a kémiai termodinamika fejlődésével is.

Szinte pontosan két évszázaddal Newton után (1875-1878-ban) Gibbs publikálta a ma már klasszikusnak számító kémiai termodinamika alapjait², ami csak a makroszkopikus fázisokra vonatkozott. A nanotechnológia és a nano-tudományok kezdetéig elvileg volt közel 100 évünk arra, hogy azt kiterjesszük a nano-anyagokra (nano-anyagnak nevezem azokat a rendszereket, melyekben van legalább egy olyan fázis, aminek legalább az egyik kiterjedése kisebb 100 nm-nél). Itt azonban történt egy „baleset”: William Thomson (= Lord Kelvin) Gibbs művének megjelenése előtt, már 1871-ben publikált egy cikket arról, hogy a nano-méretű gömb alakú cseppekben a görbület hatására megnőtt belső nyomás következtében megnő a cseppek környezetében az egyensúlyi gőznyomás³. Tehát Kelvin az általános esetet már azelőtt kiterjesztette egy speciális esetre, hogy az általános eset megnyugtató és időtálló módon tisztázva lett volna. Ennek következtében a kémia⁴⁻⁶ (és az abból kinőtt biológia⁷ és anyagtudomány⁸⁻¹⁰) ma is Kelvin-hívó, amennyiben azt a paradigmát vallja és használja, miszerint a nano-termodinamikai hatás alapvető oka a fázis görbület. Ez nemcsak a ma Kelvin egyenletnek nevezett egyenletre igaz (ami a nano-cseppek körüli gőznyomásra vonatkozik), hanem az abból később származtatott Gibbs-Thomson egyenletre is¹¹ (ami a nano-kristályok olvadáspontjára vonatkozik) és az Ostwald-Freundlich egyenletre is¹² (ami a nano-kristályok oldhatóságára vonatkozik). Ez utóbbi esetben érhető

történelmileg is tetten Gibbs és Kelvin megközelítéseinek ellentmondásossága: a nano-kristályok oldhatóságára ugyanis először Ostwald¹³ vezetett le egy – szerintem helyes – egyenletet, amit aztán Freundlich¹² – szerintem hibásan – korrigált, és paradox módon ez utóbbi van ma is használatban.

Nem is lenne semmi baj a nano-termodinamika furcsa történelmi fejlődésével, ha a Kelvin egyenlet helyes lenne. Véleményem szerint azonban nem az. Érdekes módon ezt a fizikusok régóta tudják, aminek két oka van. Egyrészt a fizika függetlenül fejlődött a kémiától, másrészt a fizikusok fő nano-objektuma nem a gömb alakú nano-csepp, hanem a görbülettel nem rendelkező vékonyréteg (film). Mivel a vékonyrétegek termodinamikai tulajdonságai (pl. olvadáspontja) vastagságfüggőek, de azok görbülettel nem rendelkeznek, így a fizikusok számára régóta nyilvánvaló, hogy a termodinamikai nano-hatás oka nem lehet a fázisok görbülete. Más kérdés, hogy ez az ellentmondás a kémikusok számára nem annyira nyilvánvaló, aminek újfent két oka van: egyrészt a kémikusok és fizikusok ritkán olvassák egymás folyóiratait, másrészt a fizikusok „elvből” nem használnak moláris mennyiségeket, emiatt nem használják se a moláris Gibbs energia, se a kémiai potenciál fogalmát¹⁴, emiatt az ellentmondás kevésbé szembetűnő.

Ebben a cikkben bemutatom a Kelvin egyenlet modern levezetését és annak tarthatatlanságát, majd bemutatom a szerintem helyes levezetést, és végül azt javaslom a magyar kémikusok közösségének, hogy a nano-termodinamikában váltsanak paradigmát. Véleményem szerint ugyanis a termodinamikai nano-hatás alapvető oka nem a fázis görbülete, hanem annak fajlagos felülete (ami definíció szerint a fázis felületének és térfogatának hányadosa). Ez a megközelítés egyrészt összhangban áll a Gibbs féle klasszikus kémiai termodinamikával, másrészt ezzel magyarázható mind a gömb alakú nano-cseppek, mind a vékonyrétegek termodinamikai viselkedése. Így a nano-anyagokkal foglalkozó kémia, anyagtudomány, biológia és fizika végre ugyanazt gondolná ugyanarról a dologról. Ez persze csak akkor fog bekövetkezni (és akkor sem biztosan), ha itt bizonyítom a „görbület-paradigma” tarthatatlanságát és a „fajlagos felület – paradigma” helyes voltát. Ennek a cikknek ez a célja. Felhívom a figyelmet arra, hogy e cikk lényegi részét angol nyelven már publikáltam¹⁵⁻²¹.

* Tel.: +36 30 515 0002; e-mail: kaptay@hotmail.com

A Kelvin egyenlet a nano-termodinamika egyik partikuláris problémájával foglalkozik, a nano-cseppek körüli egyensúlyi göznyomással, ami a fázisegyensúlyok egyik példája. A fázisegyensúlyok az anyag hármas hierarchiájához (rendszer – fázis – komponens) tartozó moláris Gibbs energiáktól függenek: ezek a rendszer átlagos moláris Gibbs energiája, a fázis integrális moláris Gibbs energiája és a komponens parciális Gibbs energiája (leánykori nevén a komponens kémiai potenciálja). E három mennyiség egymással összefügg, ezért ha bármelyikről bizonyítjuk, hogy a nano-hatás nem a görbület, hanem a fajlagos felület függvénye, azzal tézisünket bizonyítottuk. Ebben a cikkben egy egykomponensű fázis integrális moláris Gibbs energiájára koncentrálnunk, mert ez a levezetés a legrövidebb. A többkomponensű fázisokban oldott komponensek kémiai potenciáljára szóló levezetést nemrég közöltem²¹.

2. A Kelvin egyenlet levezetése és tarthatatlansága

A Kelvin egyenletet a ma szokásos, modern módon vezettem le. Ennek lényege azonos Kelvin eredeti elgondolásával, miszerint a nano-hatás a Laplace-egyenleten keresztül a fázis görbületétől függ. Kezdjük a levezetést egy egykomponensű fázis moláris Gibbs energiájának (G_m , J/mol) közismert képletével:

$$G_m = U_m + p \cdot V_m - T \cdot S_m \quad (1a)$$

ahol U_m (J/mol) a fázis moláris belső energiája, V_m (m³/mol) a fázis moláris térfogata, S_m (J/molK) a fázis moláris entrópiája, míg p (Pa, nyomás) és T (K, abszolút hőmérséklet) az egykomponensű rendszerek két, egymástól független állapothatározója. Most írjuk fel a Laplace egyenletet, miszerint mechanikai egyensúlyban egy görbült felületű fázis belsejében uralkodó nyomás (p_{bent} , Pa) mindig nagyobb, mint a fázis környezetében lévő standard nyomás ($p^0 = 10^5$ Pa). Gömb alakú, r (m) sugarú fázisra a Laplace nyomás képlete²²:

$$p_{bent} = p^0 + \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad (1b)$$

ahol σ (J/m²) a fázis felületi feszültsége, míg a $2/r$ kifejezés az r sugarú gömb görbülete. Most helyettesítsük be az (1a) egyenlet p értéke helyére az (1b) egyenlet p_{bent} értékét:

$$G_m = G_{m,b} + \frac{2 \cdot \sigma}{r} \cdot V_m \quad (1c)$$

ahol a térfogati (végtelenül kis görbülettel rendelkező fázisokra):

$$G_{m,b} \equiv U_m + p^0 \cdot V_m - T \cdot S_m \quad (1d)$$

Az (1c) egyenlet a Kelvin-paradigma alapegyenlete: innen levezethető a Kelvin egyenlet, a Gibbs-Thomson egyenlet és az Ostwald-Freundlich egyenlet. Matematikai hiba a

levezetésben nincs. Van azonban a levezetésben egy logikai ugrás: a moláris Gibbs energia képletében az egyik állapothatározót (p) azonossá tettük a Laplace egyenletből származó belső nyomással (p_{bent}), ami nyilvánvalóan nem állapothatározó. Ez az elvi oka annak, hogy a Kelvin-paradigma tarthatatlan. Ez az ok azonban túlságosan elvont ahhoz, hogy emiatt bárki paradigmát akarjon váltani. Lássunk ezért egy ennél praktikusabb okot, ami nyilvánvalóvá teszi a Kelvin paradigma tarthatatlanságát.

Először tegyük fel magunknak a kérdést: vajon milyen alakú egy olyan nano-csepp, amelyiket csak saját egyensúlyi gőzfázisa vesz körül (nincs a közelben más fázis), illetve a nano-csepp alakját nem zavarja meg semmilyen mező (gravitációs, stb...). Ez a kérdés szinte költői, hiszen minden kémikus tudja a helyes választ: a nano-cseppek gömb alakúak. Ilyen költői kérdéseknek csak azért van értelmük, hogy segítségükkel más, nyilvánvalónak látszó paradigmák megdönthetőek legyenek. És valóban, az (1c) egyenletből az következik, hogy egy gömb alakú nano-csepp moláris Gibbs energiája nagyobb a térfogati értéknél, hiszen mind a felületi feszültség, mind a moláris térfogat pozitív értékű mennyiségek. Ezzel szemben a görbülettel nem rendelkező fázisok (mint pl. a kocka, vagy a téglatest, vagy a vékony film) nem rendelkeznek görbülettel, ezért az (1c) egyenlet szerint moláris Gibbs energiájuk a térfogati értékkel egyenlő. E kettő összehasonlításából tehát nyilvánvaló, hogy a Kelvin-paradigmát követve arra a következtetésre jutunk, hogy a görbülettel nem rendelkező nano-cseppek moláris Gibbs energiája negatívabb a gömb alakú (görbülettel rendelkező) nano-cseppek moláris Gibbs energiájánál. Összekapcsolva ezt azzal a közismert alapelvvel, hogy az egyensúlyi fázis mindig az a fázis, amelyiknek negatívabb a moláris Gibbs energiája, innen az következik, hogy a Kelvin-paradigma szerint a nano-cseppek egyensúlyi alakja nem a gömb, hanem valamelyik, görbülettel nem rendelkező alak, mint pl. a kocka. Mivel ez a következtetés ellentmond a fenti válasznak (miszerint a nano-cseppek a valóságban gömb alakúak), innen az következik, hogy a Kelvin-paradigma tarthatatlan. Hogy ez miért nem derült ki az elmúlt 140 évben, az azért van, mert senki nem tett fel hasonlóan költői kérdéseket, hiszen a válasz mindenkinek egyértelmű volt.

Mivel most éppen paradigma-váltásra készülünk, emlékezzünk meg a konferenciákon elhangzó leggyakoribb ellenvéleményről, miszerint a kocka alakú nano-cseppek sarkaiban igenis van görbület, ami az ott lévő atomok (molekulák) görbületével azonos. Ez igaz ugyan, de semmi köze a fázishoz – ennek csak az atomokhoz (molekulákhoz) van köze. Ráadásul, ha innen származtatnánk a nano-cseppek moláris Gibbs energiáját, akkor oda jutnánk, hogy a moláris Gibbs energia méret-független, hiszen mind a nano-kockák, mind a makro-kockák sarkaiban ugyanolyan görbületű atomok / molekulák vannak. Ez a hipotetikus eredmény azonban ellentmond a kísérleti tényeknek (miszerint a nano-cseppek tulajdonságai méretfüggőek), így ezt az ellenvetést elvethetjük.

Egy másik ellenvetés szerint a kockákba rajzolható gömb, és annak már van görbülete (ad-absurdum én már olyan posztert is láttam, amin egy vékonyfilmben is gömböt rajoltak a Kelvin-hívő szerzők). A papír sok mindent elbír, de a Laplace egyenlet lényege nem: Laplace szerint extra belső nyomás csak valódi (és nem rajzolt) görbület esetén lép fel. Ezért ezt az ellenvetést is elvethetjük.

A Kelvin paradigma tarthatatlanságának a fenti kettőn túl még több oka van: 3). „elfeledkeznek” a Gibbs féle felületi tagról, ami a fázis felületével arányos (lásd lent), ahonnan egyébként a Laplace-féle nyomás is levezethető²³⁻²⁴, így azt felesleges ide visszahelyettesíteni, 4). ellentmond a Gibbs-féle csíráképződési elméletnek¹⁷. Végül, 5). pontként lássuk be, hogy a Laplace-féle belső nyomást azért is értelmetlen a moláris Gibbs energiában, vagy a kémiai potenciálban figyelembe venni, mert utóbbiak a külső hatásuk miatt érdekesek, lásd pl. a megnövelt (külső) gőznyomást a nano-cseppek körül. A Laplace nyomás kívülről nyomja befelé a görbült nano-fázist, így hozva létre egy növelt belső nyomást a külső nyomáshoz képest. A Laplace nyomás azonban nemcsak létrehozza a fázis belsejében ezt az extra nyomást, hanem rögtön kompenzálja is azt, ezért a belső megnövelt nyomás kintről érzékelhetetlen. Ha pedig ez a hatás kintről érzékelhetetlen, akkor nem is lehet semmilyen hatása arra, hogy a fázis környezetében mekkora pl. az egyensúlyi gőznyomás.

Miután (legalább magamat, talán néhány Olvasót is) több indokkal is meggyőztem a Kelvin egyenlet tarthatatlanságáról, emlékezzünk meg a Kelvin egyenlet egy kifejezetten előnyös tulajdonságáról. A Kelvin egyenlet nemcsak kétfázisú, hanem többfázisú szituációkban is értelmesnek tűnő eredményeket ad. Egy ilyen eset a kapilláris kondenzáció esete, miszerint a folyadék által jól nedvesített kapillárisban lévő folyadék feletti egyensúlyi gőznyomás nem nagyobb, hanem kisebb, mint a makroszkopikus folyadék feletti egyensúlyi gőznyomás; erre az esetre az (1c) egyenlet a következőképpen módosul:

$$G_{m,kap} = G_{m,b} - \frac{2\sigma}{r_{kap}} \cdot V_m \cdot \cos\Theta \quad (1e)$$

ahol $G_{m,kap}$ (J/mol) a hengeres kapillárisban lévő folyadék moláris Gibbs energiája, r_{kap} (m) a hengeres kapilláris sugara, (fok) pedig a folyadék peremszöge a kapilláris belső falán, gőzkezeben. Az (1e) egyenlet alapvető fontosságú, hiszen a Kelvin egyenlet kísérleti bizonyítéka is innen származik²⁵⁻²⁶. Érdekes módon az (1e) egyenletet maguk a Kelvin-hívők is kritizálják⁶: valóban, a képlet a kapillárisból kinyúló gömbsüveg görbületét tartalmazza, miközben a kapilláris falának görbülete nem $2/r_{kap}$, hanem $1/r_{kap}$. Az valóban nehezen hihető, hogy egy végtelen hosszú kapillárisban lévő folyadék viselkedését (pl. kémiai aktivitását a kapilláris falával szemben) a felül lévő görbület és nem a fal görbülete determinálja. Ez azonban mondanivalónk szempontjából lényegtelen, hiszen mi nem korrigálni, hanem elvetni készülünk a Kelvin-paradigmát.

3. Az új paradigma lényege

Az új paradigma a Gibbs-féle termodinamika kiterjesztése a nano-fázisokra, amit azért kell kiterjeszteni, mert Gibbs ezt nem tette meg, azaz Gibbs nem írta fel a nano-méretű fázisokban lévő komponensek kémiai potenciáljának egyenletét, mint ahogy a fázisok moláris Gibbs energiájának egyenletét sem. Gibbs megadta azonban a felületi feszültség (σ , J/m²) termodinamikai definícióját:

$$\sigma \equiv \left(\frac{dG}{dA} \right)_{p,T} \quad (2)$$

ahol G (J) a fázis abszolút Gibbs energiája, A (m²) a fázist határoló felület. A (2) egyenlet leintegrálható, amennyiben két peremfeltételt használunk: az egyik szerint valamilyen véges A értékhez valamilyen véges G érték tartozik, míg a másik szerint ha $A = 0$, akkor $G = G_b$, ahol G_b (J) a fázis térfogati abszolút (nem moláris) Gibbs energiája. Az integrálás eredménye:

$$G = G_b + A \cdot \sigma \quad (2a)$$

Ahhoz, hogy megkapjuk egy egykomponensű fázis moláris Gibbs energiáját, osszuk el a (2a) egyenletet a fázist alkotó anyagmennyiséggel (n , mol):

$$G_m = G_{m,b} + \frac{A \cdot \sigma}{n} \quad (2b)$$

ahol G_m (J/mol) a fázis moláris Gibbs energiája ($=G/n$), $G_{m,b}$ (J/mol) a fázis térfogati moláris Gibbs energiája ($=G_b/n$). A fázisban lévő anyagmennyiség (n) egyik lehetséges kifejezési lehetősége a térfogat (V , m³) és a moláris térfogat hányadosa ($n = V/V_m$). Behelyettesítve ezt a (2b) egyenletbe:

$$G_m = G_{m,b} + A_{sp} \cdot V_m \cdot \sigma \quad (2c)$$

ahol A_{sp} (1/m) a fázis fajlagos felülete, azaz felületének és térfogatának hányadosa ($= A/V$). Mint látjuk, az (1c) és a (2c) egyenletek nagyon hasonlítanak egymásra. Az egyetlen eltérés az, hogy míg a Kelvin-paradigma szerint a nano-hatást a nagy görbület okozza, addig a (2c) egyenlet szerint ugyanezt a nagy fajlagos felület okozza. Görbült fázisok esetén az (1c, 2c) egyenletek hasonlóak, bár nem azonosak. Egy r sugarú gömbre például a görbület $2/r$, míg a fajlagos felület $3/r$. Egy r_{kap} sugarú kapilláris palástjára a görbület $1/r_{kap}$, míg a fajlagos felület $2/r_{kap}$. Kelvin idejében ezek a mennyiségi különbségek a koeficiensekben még lényegtelenek voltak. Ma azonban, a mérés technika fejlődésével és a nano-tudomány térnyerésével már egyre kevésbé mindegy, hogy a nano-hatás képletében 2-es, vagy 3-as (1-es, vagy 2-es) numerikus koeficiens van.

A mennyiségi különbség az (1c, 2c) egyenletek között a nem görbült felületű fázisok esetére minőségi különbséggé válik. Hiszen görbületük ugyan e fázisoknak valóban nincs, de nagy fajlagos felületük van. Közismert, hogy a 3-dimenziós, azonos térfogatú geometriai testek közül a gömb fajlagos

felülete a legkisebb (a kockával, a téglatesttel, a vékony filmmel, stb. való összehasonlításban). Ily módon az összes három-dimenziós alak közül a gömb alakú fázisoknak a legkisebb a moláris Gibbs energiájuk, ahonnan már érthető, hogy miért gömb (és miért nem kocka) alakúak a nano-cseppek. Emlékeztetek, hogy ezen a primitív teszten a Kelvin-egyenlet megbukott, hiszen abból a kocka alakú csepp stabilabbnak tűnt a gömb alakú cseppnél (lásd fent).

Érdemes megjegyezni, hogy a (2c) egyenlethez hasonló képlet vezethető le (bár bonyolultabban) a többkomponensű fázisok moláris Gibbs energiájára és az ilyen fázisokban oldott komponensek kémiai potenciáljára is²¹. Ugyanitt²¹ adtam meg azt az általános képletet, amivel egy kétfázisú szituációban lévő nano-fázis (amikor a nano-fázis csak az őt körülvevő egyensúlyi gőzfázissal tart egyensúlyt) moláris Gibbs energiája átszámítható ugyanezen nano-fázis moláris Gibbs energiájává bármely többfázisú szituációban ($G_{m,sok}$, J/mol):

$$G_{m,sok} = G_{m,b} + A_{sp} \cdot V_m \cdot \sigma + \frac{V_m}{V} \cdot (G_{sok} - G_1) \quad (2d)$$

ahol G_{sok} (J) a sok fázissal kontaktusban lévő nano-fázis tartalmazó rendszer abszolút (nem moláris) Gibbs energiája, míg G_1 (J) a csak egy fázissal (az egyensúlyi gőzfázissal) kontaktusban lévő (de az összes többi fázist is tartalmazó) nano-fázis tartalmazó rendszer abszolút (nem moláris) Gibbs energiája. Alkalmazva a (2d) egyenletet a hengeresen kapillárisban lévő folyadéokra, végeredményként az (1e) egyenletet kapjuk²¹. Ez az új paradigma szempontjából megnyugtató, hiszen ennek az egyenletnek kísérleti bizonyítéka van²⁵⁻²⁶. Ugyanakkor ez egy meglepő fordulat, hiszen ezzel úgy tűnik, mintha visszatértünk volna a Kelvin-paradigmához. Valójában ez csak a látszat, hiszen a Kelvin-paradigmán belüli hibás levezetésben a $2/r_{kap}$ a gömb (és nem a hengerpalást) görbülete, míg a mi levezetésünkben $2/r_{kap}$ a hengerpalást fajlagos felülete.

Most bemutatom a (2d) egyenlet működését arra az esetre, amikor egy nano-csepp két, egymástól d távolságra lévő, párhuzamos szilárd fal között helyezkedik el, mely négyzet keresztmetszetű és L élhosszúságú, és a folyadék teljesen kitölti ezt a négyzet alapú, téglatest rést. A téglatest térfogata és folyadékkal érintkező felülete:

$$V = d \cdot L^2 \quad (3a)$$

$$A = 2 \cdot L^2 \quad (3b)$$

A (3a-3b) egyenletek hányadosából a fajlagos felület: $A_{sp} = 2/d$. Először írjuk fel a (2d) egyenletben szereplő G_1 Gibbs energia értékét arra az esetre, amikor a rendszer egy $d \cdot L \cdot L$ méretű, különálló nanocseppből és az ugyanilyen méretű, de üres (gőzt tartalmazó) részből áll:

$$G_1 = \sum n \cdot G_{m,b} + A \cdot (\sigma_{sg} + \sigma_{lg}) \quad (3c)$$

ahol az első tag a három fázis (szilárd, folyadék gőz) anyagmennyiségeinek és moláris térfogati Gibbs energiáinak szorzata, míg a második tag a felületi tag, összhangban Gibbs

(2a) képletével, ahol σ_{sg} (J/m²) a szilárd felületi energiája, σ_{lg} (J/m²) a folyadék felületi feszültsége. A (3c) egyenletben elhanyagoltuk az egyéb felületeket, mivel feltételezzük, hogy $L \gg d$. Most írjuk fel a (2d) egyenlet szerinti G_{sok} képletét arra az esetre, amikor a folyadék fázis a két szilárd közötti résben helyezkedik el:

$$G_{sok} = \sum n \cdot G_{m,b} + A \cdot \sigma_{sl} \quad (3d)$$

ahol $G_{m,rés}$ (J/mol) a szilárd/folyadék határfelületi energia. Most helyettesítsük be a (3a-d) egyenleteket (és az innen következő $A_{sp} = 2/d$ kifejezést) a (2d) egyenletbe. A Young egyenlet figyelembe vételével ($\sigma_{lg} \cdot \cos\Theta = \sigma_{sg} - \sigma_{sl}$) és egyszerűsítések után a következő egyenlethez jutunk:

$$G_{m,rés} = G_{m,b} - \frac{2}{d} \cdot V_m \cdot \sigma \cdot \cos\Theta \quad (3e)$$

ahol $G_{m,rés}$ (J/mol) a d vastagságú résben lévő folyékony fázis moláris Gibbs energiája. Összehasonlítva a (3e, 1e) egyenletek, a hasonlóság nyilvánvaló, a különbség csak a két esetre vonatkozó fajlagos felület kifejezésében van. A (3e) egyenletből az következik, hogy 1). a nano-résben elhelyezkedő folyékony fázisnak azonos a Gibbs energiája a makroszkopikus cseppel, ha a nedvesítés semleges ($\Theta = 90^\circ$), 2). a nano-résben elhelyezkedő folyékony fázis stabilabb állapotban van, mint a makroszkopikus csepp, ha a csepp jól nedvesíti a szilárd fázist ($\Theta < 90^\circ$) és 3). a nano-résben elhelyezkedő folyékony fázis instabilabb állapotban van, mint a makroszkopikus csepp, ha a csepp rosszul nedvesíti a szilárd fázist ($\Theta > 90^\circ$); ez annyira igaz, hogy emiatt az ilyen folyadék ki is „menekül” a nem nedvesített falú résből. Ebből az a közismert tény következik, hogy a nano-fázisok moláris Gibbs energiája nemcsak az adott fázis saját (térfogati) tulajdonságaitól függ, hanem attól is, hogy milyen fázisokkal és milyen konfigurációban van kontaktusban.

4. Következtetések

Öt különböző módon indokoltuk, hogy a Kelvin paradigma miért tarthatatlan a nano-termodinamika leírására. A Gibbs féle termodinamika kiterjesztésével levezettünk egy új általános egyenletet, ami nem a fázis görbületéhez, hanem annak fajlagos felületéhez köti a nano-fázisok moláris Gibbs energiáját. Ezt kiterjesztettük a több fázissal kontaktusban lévő nano-fázisok esetére is. Ezzel az új paradigma készen áll arra, hogy lecserélje az eddig jó szolgálatot tett, de több okból hibásnak talált Kelvin-paradigmát. Most már „csak” a tudományos közösségen múlik, hogy ez a cikk észrevétlen marad, vagy az itt javasolt paradigma-váltás valóban bekövetkezik.

Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett eredmények a GINOP-2.3.2-15-2016-00027 jelű „Kristályos és amorf nanoszerkezetű anyagok kutatásával és fejlesztésével foglalkozó kiválósági műhely fenntartható működtetése” című projekt részeként keletkezett, ami a Széchenyi 2020 keretében az Európai Unió támogatásával valósul meg.

Hivatkozások

- Kuhn, T.S. *The structure of scientific revolutions*. The University of Chicago Press, **1962**. ISBN: 0-226-45808-3
- Gibbs, J.W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. *Trans. Conn. Acad. Arts Sci.* **1875**, 3, 108-248 and **1878**, 3, 343-524
- Thomson, W. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Phil. Mag.* **1871**;42, 448-452. <https://doi.org/10.1080/14786447108640606>
- Adamson, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., John Wiley and Sons Inc., NY, **1990**. ISBN: 0-471-61019-4
- Atkins, P.; de Paula, J. *Physical Chemistry*, 7th ed. Oxford: Oxford University Press, **2002**. ISBN: 0-19-879285-9
- Butt, H.N.; Graf, K.; Kappl, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Weinheim: Wiley; **2003**. ISBN: 978-3-527-60640-5 <https://doi.org/10.1002/3527602313>
- Wais, U.; Jackson, A.W.; He, T.; Zhang, H. Nanoformulation and encapsulation approaches for poorly water-soluble drug nanoparticles. *Nanoscale*. **2016**, 8, 1746-1769. <https://doi.org/10.1039/C5NR07161E>
- Kurz, W.; Fisher, D.J. *Fundamentals of Solidification*, 3rd ed. Lausanne: Trans Tech Publ; **1989**. ISBN: 0878495223
- Eustathopoulos, N.; Nicholas, M.G.; Drevet, B. *Wettability at High Temperatures*. New York: Pergamon; **1999**. ISBN: 9780080421469
- Hornyak, G.L.; Dutta, J.; Tibbals, H.F.; Rao, A.K. *Introduction to Nanoscience*. New York: CRC Press; **2008**. ISBN: 9781420047790 <https://doi.org/10.1201/9781420047806>
- Thomson, J.J.; *Application of dynamics to physics and chemistry*. MacMillan, London, **1888**.
- Freundlich, H. *Kolloidchemie*. Akademischer Verlag, Leipzig **1909** (English translation: 1923, E.P. Dutton Co Publ., New York).
- Ostwald, W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quescksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. *Z. Phys. Chem.* **1900**, 34, 495-503.
- Beke D.L.; Cserhádi C.; Szabó I.A. Segregation inhibited grain coarsening in nanocrystalline alloys. *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 4996-5001. <https://doi.org/10.1063/1.1688461>
- Kaptay, G. Nano-Calphad: extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions. *J. Mater. Sci.* **2012**, 47, 8320-8335. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6772-9>
- Kaptay, G. On the size and shape dependence of the solubility of nano-particles in solutions. *Int J. Pharma.* **2012**, 430, 253-257. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.03.038>
- Kaptay, G. The Gibbs equation versus the Kelvin and the Gibbs-Thomson equations to describe nucleation and equilibrium of nano-materials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, 12, 2625-2633. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.5774>
- Kaptay, G.; Janczak-Rusch, J.; Pigozzi, G.; Jeurgens, L.P.H. Theoretical analysis of melting point depression of pure metals in different initial configurations. *J. Mater. Eng. Perform.* **2014**, 23, 1600-1607. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0885-z>
- Yakymovych, A.; Kaptay, G.; Roshanghias, A.; Falndorfer, H.; Ipsier, H. Enthalpy effect of adding cobalt to liquid Sn-3.8Ag-0.7Cu lead-free solder alloy: difference between bulk and nanosized cobalt. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 1881-1890. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09445>
- Kaptay, G.; Janczak-Rusch, J.; Jeurgens, L.P.H. Melting Point Depression and Fast Diffusion in Nanostructured Brazing Fillers Confined Between Barrier Nanolayers. *J. Mater. Eng. Perform.*, **2016**, 25, 3275-3284. <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2123-3>
- Kaptay, G. A new paradigm on the chemical potentials of components in multi-component nano-phases within multi-phase systems. *RSC Adv*, **2017**, 7, 41241-41253. <https://doi.org/10.1039/C7RA07911G>
- de Laplace PS. *Mechanique Celeste*, Supplement to Book 10. **1806**.
- Kaptay, G. Classification and general derivation of interfacial forces, acting on phases, situated in the bulk, or at the interface of other phases. *J. Mater. Sci.* **2005**, 40, 2125-2131. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1902-2>
- Kaptay, G. Interfacial Forces in Dispersion Science and Technology. *J. Disper. Sci. Technol.* **2012**, 33, 130-140. <https://doi.org/10.1080/01932691.2010.548232>
- Fisher, L.R.; Israelachvili, J.N. Experimental studies on the applicability of the Kelvin equation to highly curved concave menisci. *J. Colloid Interf. Sci.* **1981**, 80, 528-541. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90212-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90212-5)
- Christenson, H.K. Capillary condensation in systems of immiscible liquids. *J. Coll. Interface Sci.* **1985**, 104, 234-249. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90028-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90028-1)

Kelvin's curvature vs. Gibbs' surface area: the two contradicting paradigms of nano-thermodynamics

The paper describes the Kelvin paradigm of nano-thermodynamics and shows why it is inadequate (= wrong). To replace it, the author extends the thermodynamics of Gibbs and shows that the nano-effect is in fact due to the high specific surface area of a phase and not to its high curvature. The new equation is extended to cases when the nano-phase is in multi-phase situations. Particularly a nano-liquid is considered, being confined in the nano-slit between two, parallel solid plates. It is shown that the molar Gibbs energy of the nano-phase depends on its configuration and the type and morphology of other phases in contact with the nano-phase. It is finally concluded that the Kelvin paradigm should be replaced by the new paradigm offered here and in

the paper previously published by the author in RSC Adv, 7 (2017) 41241-41253 (doi: 10.1039/c7ra07911g).

When such an important paradigm like the Kelvin paradigm of nano-thermodynamics is criticized, it must be well supported even if it is done in a short English abstract.

First, when the basic Kelvin equation (1c) is derived, the state parameter (p, pressure) is replaced by the inner pressure within a curved phase. However, this latter pressure is not a state parameter, so this step in the derivation of the Kelvin equation is principally wrong.

The author realizes, however, that few paradigms are replaced for principal problems. That is why a practical contradiction is also provided here. First the question is asked about the equilibrium shape of an independent, liquid nano-droplet, being far from other phases (except the equilibrium vapor phase) and being not under the influence of any field such as gravity. Under these constraints “it is known” that nano-droplets are spherical. Now, let us see the answer of the Kelvin equation for this simple question. As follows from Eq.(1c), the Kelvin equation predicts a higher molar Gibbs energy for spherical nano-droplets compared to the spherical macro-droplets (this is because small spheres have large curvatures). On the other hand, the same Kelvin equation predicts identical molar Gibbs energy for cubic nano-droplets, cubic macro-droplets and spherical macro-droplets (this is because cubes have no curvature and macro-spheres have negligible curvature). Thus, it follows that when a spherical nano-droplet is compared to the cubic nano-droplet of the same volume, the latter has a more negative molar Gibbs energy, and thus nano-droplets should be cubic, at least, as predicted by the Kelvin equation. As this conclusion contradicts experimental observations (nano-droplets are not cubic, rather spherical), it follows that the Kelvin equation must be inadequate.

Now, let us copy here the most frequently raised comment about the above logic. It is frequently claimed that cubes also have their own curvature, perpendicular to their corners, and so the Kelvin equation is applicable. Indeed, cubes have corners and the atoms / molecules sitting in the corners of the cubes have their own curvatures. However, this is not the curvature of the phase this is rather the curvature of the atom / molecule in the corner of a cubic phase. Moreover, this curvature is the same for small and large cubic phases, and thus it follows that the nano-effect seems to be size-independent. However, the latter also contradicts experimental facts, so this frequently raised comment is rejected.

Another comment is that spheres can be inscribed into cubes, and in this way cubes become curved. Indeed, I have even seen a poster with a sphere inscribed into a thin film. These are considered useful tricks to overcome the problem that something is wrong with the Kelvin equation. However, one should do such tricks within the framework of the Kelvin paradigm. When the moment comes to replace the Kelvin paradigm, such tricks do not help anymore.

Another reason why the Kelvin equation is inadequate because it “forgot” about the surface term of Gibbs (= the surface area multiplied by the surface tension). In fact, Kelvin himself in 1871 did not forget about this term, as this term was introduced only in 1878 by Gibbs. This term has been forgotten only by the followers of Kelvin since 1878.

Another reason why the Kelvin equation is inadequate because it contradicts the nucleation theory of Gibbs, also introduced in 1878. According to the Kelvin equation the equilibrium size of the phase is identical to the critical

nucleus size of the same phase, corresponding to the maximum and not to the minimum of the Gibbs energy, while the minimum of the Gibbs energy (and not its maximum) corresponds to the equilibrium state (for more details see reference 17 above).

Finally, as we know after Lewis, who called “activity” first as “escaping tendency”, the increased activity (or increased chemical potential, or increased partial Gibbs energy) of a component in a phase acts outside of the phase, leading to increased vapor pressure, or increased chemical reactivity of the given component. Now, let us note that the Laplace pressure is not sensible outside of the curved phase. The increased inner pressure due to high curvature of a phase is induced by the curvature, but it is also compensated by the same curvature, that is how the inner part of this phase keeps equilibrium with a surrounding phase of lower pressure. Thus, the increased inner pressure, not sensible outside the phase cannot lead to the increased vapor pressure or to the increased chemical reactivity of the component outside the curved phase. Thus, the essence of the Kelvin paradigm, claiming that the increased curvature of a nano-phase is the basic reason for increased activity, vapor pressure or reactivity of components of this phase, is inadequate (= wrong, if simple English is used).

The Kelvin paradigm will be put into a museum of science of chemistry (similarly as it is already put into the museum of science of physics), if another, better paradigm is offered instead. The new paradigm should provide reasonable answers to all questions successfully answered by the Kelvin paradigm and beyond: it also should provide contradiction-free answers to questions, for which the Kelvin equation fails to do so. In this paper and in some previous papers of the author (see references 15-21 of the reference list) the new paradigm is derived from the work of Gibbs. Although Gibbs did not offer a clear answer to the questions of nano-thermodynamics, the teachings of Gibbs can be developed further to gain the required answers. After Gibbs, the nano-effect is due to the increased specific surface area of a nano-phase. This is discussed in this paper and other papers mentioned above.

The absolute Gibbs energy of a phase can be written as the sum of its bulk Gibbs energy and its surface Gibbs energy, the latter defined by Gibbs as the product of surface area and surface tension (this term is essentially the work done to create a surface). The molar Gibbs energy of the same phase follows as the absolute Gibbs energy divided by the amount of matter within the phase. Then, the surface term becomes the product of the specific surface area times the molar volume times the surface tension, when the specific surface area is defined as the ratio of the surface area to the volume of the phase. This is the essence of the new paradigm of nano-thermodynamics. This should be extended to nano-phases in multi-phase situations, which is shown here for the case of the liquid confined into nano-slits between parallel solid phases.

Irány a kolloid motor¹

A kolloidika tudományának egy lehetséges mérnöki alkalmazása

ZRÍNYI Miklós^{1,2+}, Masami NAKANO³

¹Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet, Nanokémiai Kutatócsoport, Általános Orvostudományi Kar, Semmelweis Egyetem, Nagyváradi tér 4, 1089 Budapest, Magyarország

²MTA-SE Molekuláris Biofizikai Kutatócsoport, Semmelweis Egyetem, Nagyváradi tér 4, 1089 Budapest, Magyarország

³Intelligent Fluid Control Systems Laboratory, Institute of Fluid Science, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japán

Absztrakt

Dolgozatunkban egy példán keresztül megmutatjuk, hogy a kolloidika több mint 120 éve felfedezett, és teljességében mind a mai napig meg nem ismert jelensége, hogyan járulhat hozzá mikro-elektromotorok fejlesztéséhez. A miniatürizált elektromotor rotorjának forgómozgását a kolloidika egy régi felismerése a Quincke rotáció szolgáltatja. Sztatikus elektromos tér hatására forgó mozgást végző epoxi alapú polimer korongok, mint rotorok forgási intenzitását vizsgáltuk az elektromos térerősség függvényében. A kísérletekhez néhány száz mikrométer átmérőjű polimer korongokat és belőlük készített fogaskerekeket készítettünk forgórész gyanánt. A 100 – 500 mikron nagyságú polimer rotorok olajban történő forgását változtatott egyenáramú DC elektromos tér hatására vizsgáltuk. A sztatikus homogén tér hatására a mikrométerű polimer forgórészek forgási sebessége széles határok között (300-3000 rpm) változott. Ezzel új távlatokat nyitottunk e rendszerek mikro-elektromotorként való felhasználásában.

1. Bevezetés

Molekuláris motorok megalkotása mind biofizikai, mind technikai szempontból alapvető jelentőségű. A biofizikai kutatás főként a lineáris mozgást végző motorfehérjék, és a forgómozgást végző bakteriális flagellák vizsgálatára irányul.¹ Parányi motorok technikai alkalmazását, mikro- és nano-motorok megépítésének ötletét és lehetőségét elsőként R. P. Feynman vetette fel 1959-ben.² Azóta a mikro-elektromechanika (MEMS) területén jelentős fejlődés következett be. A gyors fejlődés ellenére igen kevés előrelépés történt a tíz mikrométer alatti mérettartományban. A szerkezetek megépítése és a forgó mozgás tanulmányozása nagy kihívást jelent. Az elektromotor miniatürizálása, a már létező motor alkatrészek méreteinek csökkentése során érhető el. E technika alapján az első mikro-motort L. S. Fan és Y.C. Tang fejlesztette ki 1988-ban.³ Az elektrosztatikusan hajtott motor mindössze 120 m átmérővel rendelkezett, és néhány pNm forgatónyomaték hatására 500 rpm forgási sebességet ért el. A hagyományos elektromágneses motor orsóit – bonyolult felépítésük következtében – még nehezebb lekicsinyíteni. Annak ellenére, hogy számos kutatás foglalkozik a mikro-motorok gyártásával és fejlesztésével, a tervezésükkel

és kivitelezésükkel kapcsolatban csak igen kevés tanulmány található az irodalomban.³⁻⁷ Áttörést jelenthet Jean-Pierre Sauvagen, J. Fraser Stoddart és Bernard L. Feringan által catenán és rotaxán típusú molekulák tengely körüli szabályozott forgómozgásával megalkotott molekuláris motorja.⁸ A jövőbeli nanotechnológiai alkalmazásokat megalapozó áttörő kutatási eredményt a 2016-ban átadott kémiai Nobel díjjal ismerték el. A közeljövőben várható a molekuláris motorok egyre szélesebb körű technikai alkalmazása. Ehhez azonban meg kell oldani néhány technikai problémát. Egy jól működő molekuláris motornak rendelkeznie kell néhány alapvető szabályozhatósági kritériummal:

- a forgó mozgást be- és ki lehessen kapcsolni,
- a forgási sebességet szabályozni lehessen, valamint
- a forgás irányát meg lehessen változtatni.

Ezek után jön annak a kérdésnek a megválaszolása, hogy a molekuláris motorral milyen forgatónyomaték érhető el, és hogyan lehet a nyomatékot más nano-, illetve mikrométerű szerkezetekhez eljuttatni. A molekuláris motor energetikai jellemzőinek, hatásfokának megismerése is intenzív kutatómunkát igényel.

A Semmelweis Egyetem Biofizikai és Sugárbiológiai Intézetének Nanokémiai Kutatócsoportjában, együttműködve Japán kutatókkal több éve foglalkozunk forgó mikro- és nano-motorok kifejlesztésével. Célunk a technikában is használható olyan miniatürizált mikro-motorok kifejlesztése, amelyek eleget tesznek az említett szabályozhatósági kritériumoknak. A hagyományos elektromotorok miniatürizálása a szerkezet bonyolultsága miatt reménytelen feladatnak látszik, ha az elektromotor méretével legalább a mikron tartományig akarunk eljutni. Hol van még a molekuláris skála! Ennek a megcélzott mérettartománynak, a kolloid méret tartománynak, további előnye, hogy fénymikroszkóppal megfigyelhetjük a forgó mozgást, és így szisztematikus kísérleteket végezhetünk. Az általunk elsőként kifejlesztett, szabályozható forgó mozgást mutató mikro-elektromotor működésének elvi alapjait a kolloidika tudománya adta meg.

1892-en G.H. Quincke mikroszkópon megfigyelte, hogy néhány szervesetlen anyag (üveg, kén, topáz, turmain aragonit...) mikroszkopikus szemcséi homogén DC elektromos tér hatására intenzív forgó mozgást végeznek.⁹

⁺ e-mail: mikloszrinyi@gmail.com

Zrínyi Miklós: Kolloidok a nanotechnológia és a modern orvostudomány szolgálatában. Akadémiai székfoglaló előadás (Budapest, MTA székház, 2013. december 10.) egyik témája.

Ezt a „misztikus” jelenséget Quincke rotációnak nevezi a szakirodalom. Azért írjuk a misztikus jelzőt, mert mind a mai napig nincs elfogadott értelmezése ennek a jelenségnek, amely sztatikus körülmények között, homogén DC elektromos térben intenzív forgó mozgást indukál.

Korábbi publikációnkban először elektrorotácót mutató, kolloidméretű szerves anyagot kerestünk.¹⁰⁻¹³ Megállapítottuk, hogy az ortorombos FeO(OH) hematit részecskék lenmagolajban intenzív, a térerősséggel jól szabályozható forgó mozgást végeznek. A szerves részecskék, bár jól mutatják az elektrorotáció jelenségét, törékenyséjük és nehéz geometriai formálhatóságuk mégsem teszik alkalmassá mikromotor rotorjának kifejlesztésére. Polimereket sokkal könnyebb formázni, ezért a következő lépést az jelentette, hogy az elektrorotácót mutató kolloid részecskéket polimerbe ágyaztuk. Térhálósított PVA és zselatin kompozitokból szabályos mikroméretű korongokat állítottunk elő, majd ezek forgó mozgását tanulmányoztuk DC elektromos térben.¹¹ Várakozásunknak megfelelően a részecskékre ható forgatónyomaték a polimer korongokat is mozgásba tudta hozni. A polimer kompozitok mikroméretű formázását gyakran nehezítette meg a részecskék jelenléte miatt fellépő strukturális inhomogenitás, ami a finom rajzolatok létrehozását megnehezítette. Megismervén a elektrorotáció törvényszerűségeit, célul tűztük ki egy tisztán polimerből álló rotor kifejlesztését.¹⁴ Jelen dolgozatban beszámolunk a kolloid motor kifejlesztésével kapcsolatos ezen eredményeinkről.

2. Elméleti háttér, kolloid részecskék kölcsönhatása külső elektromos térrel

Az elektrorotáció, avagy Quincke rotáció, dielektromos folyadékban lévő elektromosan polarizált mikroméretű részecske forgó mozgása. Az igen kisszámú kísérleti munka mellett számos szerző adott már közelítést a merev gömbölyű részecskékre érvényes forgás mozgás elméleti leírására.¹⁵⁻¹⁸ Ezek a közelítések azon a feltételezésen alapulnak, hogy a folyadékból és a részecskéből jövő szabad töltések a részecske felületén gyűlnek össze, ezáltal hozva létre \mathbf{P} dipólus momentumot. Az indukált dipólus momentum nagysága és iránya az \mathbf{E} elektromos térerősségtől és anyagi állandóktól függ,

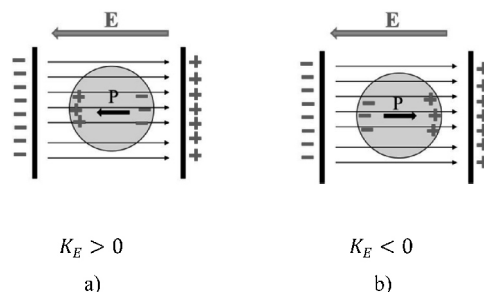
$$\mathbf{P} = 4\pi\epsilon_1 K_E R^3 \mathbf{E} \quad (1)$$

ahol \mathbf{R} a kolloid méretű részecske sugarát, \mathbf{K}_E pedig az permittivitásoktól függő Clausius-Mosotti függvényt jelenti,

$$K_E(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \quad (2)$$

ahol az 1 és 2 indexek a folyadék, illetve a diszperz részecske permittivitását jelöli. Az esetek nagy többségében $K_E < 0$, ami azt jelenti, hogy az indukált dipólus vektor és a térerősség vektor azonos irányú. Ez a helyzet stabil mechanikai egyensúlyt jelent, ahogy azt az egyensúly 1.a ábra mutatja. A folyadék és a szilárd részecske minőségének megfelelő megválasztásával (a permittivitások megválasztásával) megvalósítható a Clausius-Mosotti függvény negatív értéke.

(1.b Ábra). Ez olyan instabil helyzetet jelent, amely a részecske elfordulását eredményezi. Amennyiben az indukált töltések kialakulása változik a részecske felületén, az instabilitás fennmarad, és az elektrosztatikusan indukált forgatónyomaték a részecske folyamatos forgó mozgását eredményezi. A spontán forgás feltételeit a permittivitás (ϵ) és a konduktivitás (σ) meghatározott értéke adja meg.



1. Ábra: Indukált dipólusok kialakulása homogén elektromos tér hatására.

a) stabil állapot,

b) instabil állapot,
ami forgással stabilizálódik

Ha a töltés relaxációs ideje rövidebb a folyadékban, mint a szilárd anyagban, akkor az indukált dipólus iránya ellentétes irányú az elektromos tér irányával. A forgatónyomaték elindítja a részecske elektromos térre merőleges irányú forgástengely körüli forgását. Ha a viszkozus ellenőrző kiegyensúlyozza az elektromos forgatónyomatékot, beáll a stacionárius állapot. Ilyenkor az alkalmazott elektromos térerősség (E) függvényében a forgást jellemző szögsebesség (N) a következőképpen adható meg:¹⁶⁻¹⁹

$$N(E) = \pm \frac{1}{\tau_{MW}} \sqrt{\frac{E^2}{E_{cr}^2} - 1} \quad E > E_{cr} \quad (3)$$

Ahol E_{cr} elektromos térerősség küszöbértéke, ahol a szilárd részecskék forgása beindul, és τ_{MW} a Maxwell-Wagner-féle határfelületi polarizáció relaxációs ideje, amely gömb alakú részecskék esetén:

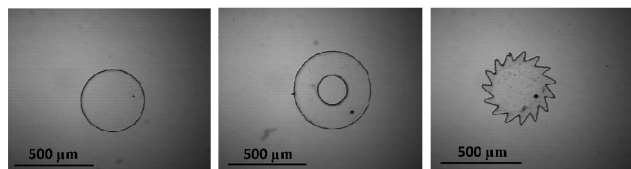
$$\tau_{MW} = (2\epsilon_1 + \epsilon_2) / (2\sigma_1 + \sigma_2) \quad (4)$$

Az 3-as egyenlet az 1-500 μm mérettartományba eső szilárd részecskékre érvényes. A \pm jel a tengely körüli forgás két lehetséges irányára utal. Meg kell említenünk, hogy F. Peters, L. Lobry, A. Khayari, és E. Lemaire kidolgoztak egy elméletet a gömbtől eltérő geometriájú rendszerek elektromos forgásának leírására.¹⁹ Legjobb tudomásunk szerint korong alakú polimer elektrorotációjára sem elmélet, sem pedig saját munkánkon kívüli kísérleti vizsgálat nem található a szakirodalomban.

3. Kísérleti anyagok

Vizsgálatainkat a Micro Resist Technology cégtől (Németország) vásárolt SU8 2075 fényérzékeny anyaggal végeztük. Kétféle vastagságú és négy különböző átmérőjű SU8 korongot és aszimmetrikus fogakkal rendelkező fogaskereket készítettünk litográfiai technikával.¹⁰ Ezek

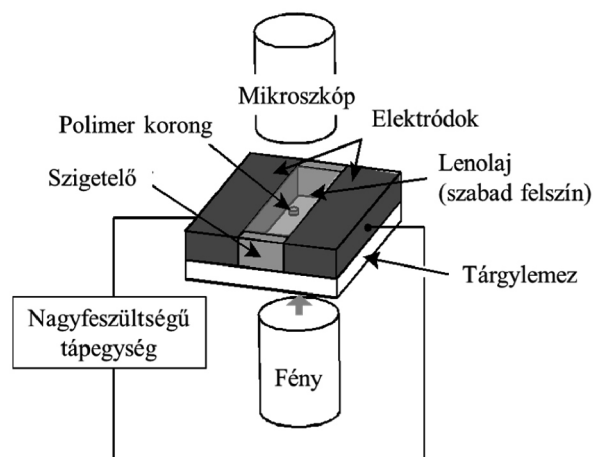
átmérője 100-500 mikron, vastagsága pedig 20-40 mikron között változott. A kísérleti eljárás részletes leírása megtalálható az előző publikációkban.^{14,15} Az elektromos forgás jelenségét olyan folyadékban tanulmányoztuk, amely nagy mennyiségű olajsav-, palmitinsav- és linolsav trigliceridjeit tartalmazza.



2. **Ábra:** Epoxi alapú polimerből készített polimer rotorok. A rotorok szélén látható pont segítségével határoztuk meg a forgási sebességet.

4. Kísérleti módszerek

Vizsgáltuk a DC elektromos tér intenzitásának hatását a forgás sebességére. Ehhez a korong tengelyére merőlegesen ható egyenáramú DC elektromos teret keltettünk. A 3. ábrán látható a kísérleti berendezés, amellyel tanulmányoztuk a homogén elektromos térbe helyezett korong alakú polimer rotorok forgási viselkedését. A két elektród közötti rés nagysága 3 mm, amelyet az előzőekben említett olajjal töltöttünk ki. Az elektromos teret nagyfeszültségű DC tápegység (TREC, USA) biztosította. Az elektromos tér intenzitását lépcsőzetesen növeltük egészen 2,2 kV/mm-ig. A forgást nagysebességű kamerával (Photron, Japán) felszerelt optikai mikroszkóp (OLYMPUS, Japán) segítségével követtük. A forgás vizualizálására és a szögfrekvencia meghatározására a korong szélénél lévő jelölés szolgált. A forgás szögfrekvenciáját a korong forgó mozgásáról készült felvétel alapján határoztuk meg, minden egyes elektromos tér intenzitásnál. Kísérleteinkhez nem csak korongokat, hanem a 3. ábrán mutatott geometriájú rotorokat is használtunk.



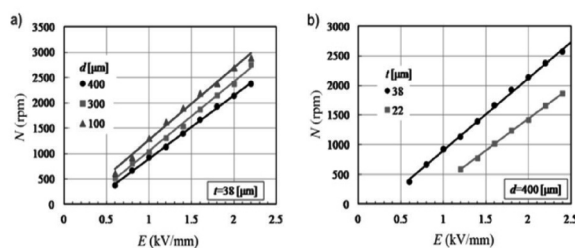
3. **Ábra:** A forgási sebesség és a DC elektromos tér intenzitás kapcsolatának meghatározásához használt kísérleti összeállítás.

5. Eredmények

Kísérleteink során megállapítottuk, hogy homogén elektromos térben a korongra mozgó erő nem, csak forgatónyomaték hat. Eredményeink szerint az elektromos tér síkjára merőleges tengely állandó helyzeténél jelentkeznek forgó mozgás. Tanulmányoztuk a forgási sebesség és a DC elektromos mező intenzitásának kapcsolatát. Megállapítottuk, hogy a polimer rotorok forgásának dinamikája igen összetett. Az elektrosztatikus tér erősségét figyelembe véve három szakaszt különíthetünk el.

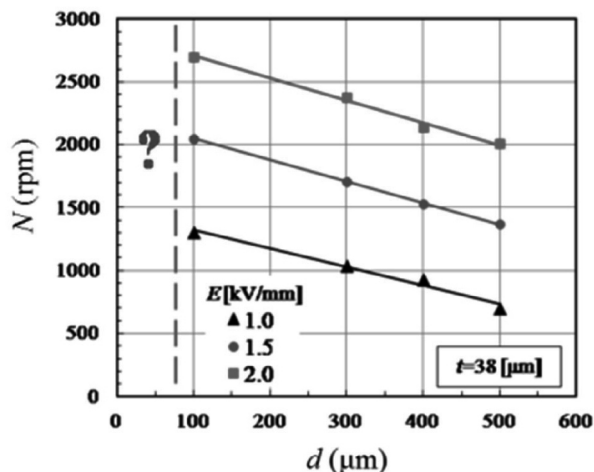
- Jóval az elektromos tér határértéke alatt (E_{cr}), a korongok nem mutatnak forgó mozgást.
- A határérték közelében és kissé felette, a korong elkezd mozogni, de a szögelfordulás kisebb, mint 2° .
- A határértéknél magasabb DC tér intenzitások esetén folyamatos a forgó mozgás.

Megjegyezzük, hogy tökéletes geometriájú polimer korongoknál a forgás ugyanolyan valószínűséggel valósul meg az óramutató járásával megegyező-, illetve azzal ellentétes irányban. A 4. (a) ábrán látható, hogy az elektromos tér intenzitásának növekedésével a forgás sebessége növekszik, és a kísérleti hibahatáron belül belül lineáris a változás. Továbbá az is megfigyelhető, hogy az elektrosztatikus tér határértéke (E_{cr}), - aminél elkezdődik a forgás - közel 0,6 kV/mm. Az ábra azt is megmutatja, hogy a forgási sebességet jelentősen befolyásolja a rotor mérete. Azonos elektromos tér intenzitás esetén a legkisebb korong (100 mikron) forgó mozgása a legintenzívebb. A korongok vastagságának vizsgálata során épp ellenkező hatást figyeltünk meg, amely a 4. (b) ábrán figyelhető meg. Azonos elektromos tér intenzitás esetén a vastagabb korong (38 mikron) forgási sebessége nagyobb volt. A legnagyobb forgási sebesség, amit még képesek voltunk megfigyelni közel 3000 rpm volt, amely jelentősen meghaladja az első elektrosztatikusan hajtott motor forgási sebességét.³



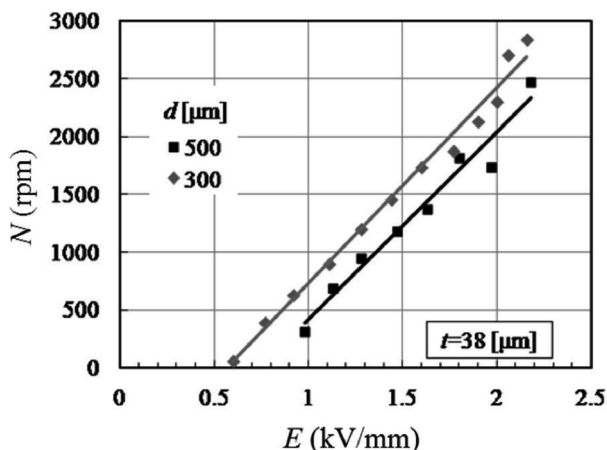
4. **Ábra:** A forgási sebesség (N) függése a térerősségtől, átmérőtől (d) és vastagságtól (t).

A mikroméretű rotorok igen intenzív forgást mutatnak homogén elektromos térben. Munkánk során a legkisebb rotor átmérője 100 μm , vastagsága 22 μm volt, amely messze a nano mérettartomány fölé esik. Ez a munka tisztán jelzi, hogy a rotor méretének csökkentésével a forgás sebessége növekszik, ahogy az 5. ábrán is látható. Nagy kihívást jelent a korong átmérőjének nanoméretre csökkentése (a kérdőjellel jelölt terület az 5. ábrán). Ebben az esetben a nano-rotorok forgását fénymikroszkóppal már nem tudnánk megfigyelni. A néhány mikrométer átmérőjű motorok építése azonban szép reményekkel kecsegtet, amelyekkel az itt bemutatottaknál sokkal gyorsabb forgás is elérhető.



5. Ábra: A forgási sebesség (N) függése a polimer korong átmérőjétől (d).

A technikai alkalmazásnál fontos, hogy szabályozni tudjuk a forgás irányát. A tökéletes korongok forgása az óramutató járásával megegyező-, és ellentétes irányban egyenlő valószínűséggel történhet. Szabályozott irányú forgás előidézése érdekében meg kellett szüntetnünk a rotor szimmetriáját, amelyet aszimmetrikus fogú fogaskerék kialakításával értünk el. A fogak vezető- és hátoldalán különböző szögben történő bevágással alakítottuk ki az aszimmetrikus fogú formáját (2. ábra). Az aszimmetrikus fogú rotoroknak köszönhetően minden esetben irányított forgás jellemezte a rendszerünket. Az 5. ábrán megfigyelhető, hogy a forgás sebességére szintén jelentős hatást gyakorol a fogaskerék mérete. Azonos elektromos térintenzitás alkalmazása esetén a kisebb fogaskerék (300 mikron) mutatott intenzívebb forgó mozgást. Emellett az is látható, hogy a forgási sebesség és az elektromos tér intenzitása között fennálló kapcsolat továbbra is lineáris.



6. Ábra: A különböző átmérőjű (d) polimer fogaskerékek forgási sebességének (N) függése az alkalmazott elektromos tér intenzitásától (E). A rotorok vastagsága mindkét esetben 38 μm .

6. Az eredmények összefoglalása

A kismértékben elektromosan vezető folyadékban merített polimer korong forgását vizsgáltuk a sztatikus homogén elektromos tér intenzitásának függvényében. Megállapítottuk, hogy egy kritikus térerősség felett, a mikroméretű polimer korongok intenzív forgó mozgást végeznek. Az elektromos tér intenzitásának növelésével a forgó korong és polimer fogaskerék forgási sebessége növekszik. A rotor átmérőjének csökkentésével a forgás intenzitása szintén növekszik. Ismereteink alapján még nem tudjuk kidolgozni azt az elméleti hátteret, amellyel értelmezhetnénk az elektromos forgás jelenségének összetettségét, de az eddigi kísérleti eredmények alapvető információval szolgálnak egy új típusú mikro-motor további fejlesztéséhez.

Az elektrorotáció törvényszerűségeinek mélyebb megismerése nemcsak a mikro elektromechanika (MEMS), hanem a kolloidika további fejlődése számára is alapvető fontosságú.

Köszönetnyilvánítás

E kutatást a JSPS Grant-in-Aid for Challenging Exploratory Research (Grant No. 26630084, 2014-2015), a Collaborative Research Project of Institute of Fluid Science, Tohoku University és az OTKA (Grant No. K115259) támogatta.

Hivatkozások

1. Sauvage, J.-P. (ed.) *Molecular Machines and Motors*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg and New York, **2001**. ISBN: 978-3-540-41382-0 <https://doi.org/10.1007/3-540-44421-1>
2. Feynman, R. J. *J. Microelectromech. S.* **1993**, *2*, 4-14. <https://doi.org/10.1109/84.232589>
3. Fan, L.-S.; Tai, Y.-C.; Muller, R. S. *IC-processed electrostatic micromotors; Technical Digest*; International Electron Devices Meeting: San Francisco, **1988**, 666-669. <https://doi.org/10.1109/IEDM.1988.32901>
4. Ghalichechian, N.; Modafe, A.; Beyaz, M. L.; Ghodssi, R. J. *J. Microelectromech. S.* **2008**, *17*, 632-642. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2008.916346>
5. Vinhais, H. F.; de Godoy, P. H.; Silva, E. C. N. *Optimized Design on An Electrostatic Side-Drive Micromotor*; ABCM Symposium Series in Mechatronics **2006**, *2*, 433-450. ISBN: 978-85-85769-26-0
6. Nicolaescu, M. A.; Campeanu, A. Proceedings of 6th International Conference on Electromechanical and Power Systems, Chişinău, Republic of Moldova, Oct. 4-6, **2007**, 421-424.
7. Loget, G.; Kuhn, A. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, Article number: 535. <https://doi.org/10.1038/ncomms1550>
8. The Royal Swedish Academy Of Sciences *Molecular Machines*, 5 Oct. **2016**
9. Quincke, G. *Ann. Phys. Chem.* **1896**, *59*, 417-486. <https://doi.org/10.1002/andp.18962951102>
10. Zrínyi, M. *Colloid Surface A* **2011**, *382*, 192-197. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.01.047>
11. Antal, M.; Filipcsei, G.; Zrínyi, M. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 2884-2885. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.03.027>

12. Zrínyi, M. *J. Electrostat.* **2013**, *71*, 357-361.
<https://doi.org/10.1016/j.elstat.2013.01.006>
13. Zrínyi, M.; Nakano, M.; Tsujita, T. *Smart Mater. Struct.* **2012**, *21*, Paper 065022.
<https://doi.org/10.1088/0964-1726/21/6/065022>
14. Bauer, R. A.; Kelemen, I.; Nakano, M.; Totsuka, T.; Zrínyi, M. *Smart Mater. Struct.* **2015**, *24*, Article Number: 105010.
<https://doi.org/10.1088/0964-1726/24/10/105010>
15. Zrínyi, M.; Nakano, M. *Period. Polytech. Chem.* **2017**, *61*, 15-18. <https://doi.org/10.3311/PPch.10274>
16. Jones, T. B. *Electromechanics of Particles*; Cambridge University Press: New York, **1995**. ISBN: 0-521-01910-9
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511574498>
17. Turcu, I. *J. Phys. A Math. Gen.* **1987**, *20*, 3301-3308.
<https://doi.org/10.1088/0305-4470/20/11/033>
18. Lobry, L.; Lemaire, E. *J. Electrostat.* **1999**, *47*, 61-69.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(99\)00024-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(99)00024-8)
19. Peters, F.; Lobry, L.; Khayari, A.; Lemaire, E. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, Paper 194905.
<https://doi.org/10.1063/1.3134046>

Towards the colloid motor.

A possible engineering application of colloid science

The first impulse to build micro- or nano-motor was given by R.P. Feynman in 1959. The early attempts to miniaturize the electromotors were achieved by making a scale reduction of existing motor parts. Due to their complicated construction, the coils of the traditional electromagnetic motor are rather difficult to miniaturize. In order to construct a novel type of micro-motors, we have exploited an old-time known colloidal phenomenon, the electrorotation often referred as Quincke rotation. As early as in 1896 G. Quincke observed that some solid particles (glass, aragonite, sulphur, topaz, tourmaline...) can spontaneously rotate in certain media (ether, carbon disulfide, benzyl, and different oils) if a large uniform electric field is applied. The rotational axis is perpendicular to the electrostatic field. The phenomenon exhibits a threshold value of the electric field and occurs only if certain conditions concerning the conductivity and permittivity of the particles and of the liquid are satisfied. This condition for spontaneous rotation can be expressed by the permittivity, and conductivity, data: $\epsilon_2 > \epsilon_1$ where the subscripts 1 and 2 refer to the liquid and the dispersed particle, respectively. In this case, the electric field- and polarization vectors are antiparallel which means that the adjacent charges (between the particles and electrodes) are of like a sign. This repulsive electrostatic interaction results in rotational displacement. The direction of rotation depends entirely on the initial disturbance. Due to special criteria of material characteristics, it is not easy to observe the phenomenon. Only a limited number of experimental and theoretical studies are available.

In order to utilize the spontaneous rotation for micro-motor applications, several requirements have to be fulfilled. The most important are: the rotating material has to have a suitable shape (wheel, shaft...) by means of which the torque may be transmitted. Suitable control which the rotation can either starts or stops. It is also a requirement that the speed of circular motion may be controlled in a wide range. We have found several colloidal particles immersed in oil showing intensive spinning in uniform DC electric field. We were able to prepare polymer composites utilizing these particles. We have also successfully fabricated micron-sized disks, hollow cylinders and gears with asymmetric teeth from electroactive polymer without using any solid particles. SU8 photoresists disks were prepared with two different thicknesses and four different diameters. The diameter was

varied between 100 to 500 microns with heights of 20 – 40 microns. Disk, hollow cylinders and gear with asymmetric teeth of different size as prototypes were manufactured. We have studied the effect of DC electric field intensity on the speed of rotation. We have put the polymer rotors between two electrodes separated by a gap distance of 3 mm. The space between the electrodes was filled up with special oil which contains a substantial amount of triglyceride of oleic-, palmitic-, and linoleic acids, with conductivity of $9.56 \cdot 10^{-10}$ S/m and relative permittivity of 3.32. Uniform DC electric field was applied perpendicularly to the axis of the polymer rotors. The electric field was supplied by a high voltage DC power supply (TREC, USA). The intensity of the uniform DC electric field was increased step by step from 0.5 kV/mm up to 2.2 kV/mm and it was applied perpendicularly to the axis of the rotors.

The rotation of floating micro-rotors in the oil was followed by an optical microscope (OLYMPUS, Japan) equipped with a high-speed camera (4500 fps, Photron, Japan). In order to visualize the rotation and to determine the angular frequency, a visible sign close to the edge of the disk was used. The angular frequency of the rotation was determined by recording the spinning motion of the disk on the high-speed camera.

We have increased the electric field intensities step by step up to 2.2 kV/mm. The angular motion of SU8 polymer disk, immersed in slightly conducting dielectric liquid, was studied as a function of DC field intensities. We have concluded that the dynamics of electrorotation of polymer rotors is very complex. If the strength of static DC field is accounted for, three regimes have been observed.

1. Far below a threshold value E_{cr} of the electric field, the disk does not show any motion.
2. Close to the threshold value and slightly above, the disk begins to rotate, but the angular displacement is less than 2π .
3. At DC field intensities higher than the threshold value, continuous rotation is observed. The direction of rotation seems to be randomly selected occurring either in clockwise or counter-clockwise direction.

It was observed that above a critical value of electric field intensity, the rotors begin to rotate at a constant rate. This

rate is sensitive to the field intensity. With increasing field intensities the angular velocity of rotating disk increases. This increase can be approximated by linear dependence. The size and shape of the rotors, as well as the strength of electric field intensity, determines the electro-mechanical performance of the rotors. The extrapolation of the observed trends suggests that motors of several micrometers diameter could be built that could rotate with at least the rate presented here. Regarding the driving principle of the micromotors

presented here, it may open new perspectives for their use in several MEMS applications. It must be mentioned that in our work the diameter of the smallest rotor was 100 μm with a thickness of 22 μm . This is far above the nano-sized range. Despite this, this work clearly indicates that decreasing the size of the rotor increases the speed of rotation. This shows great promise to construct much smaller electric motors that can rotate with controllable speed and direction.

A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült

Főszerkesztő: Sohár Pál

Szerkesztő: Huszthy Péter

Technikai szerkesztő: Molnár István

A szerkesztőség címe:

ELTE Kémiai Intézet, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány sétány 1A;
telefon: 372-2911, fax: 372-2592; e-mail: mkf@chem.elte.hu

Kiadó:

Magyar Kémikusok Egyesülete, 1015 Budapest, Hattyú u. 16. II/8.; Felelős kiadó: Androsits Beáta
telefon: 201-6883; e-mail: androsits@mke.org.hu

URL: <http://www.mke.org.hu>

Internetes változat: <http://www.mkf.mke.org.hu>

Nyomda:

Europrinting Kft., 1201 Budapest, Vágóhíd u. 55.; telefon: 287-8495, 96; fax: 287-8497

Felelős vezető: Endzsel Ernő

Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete

Előfizetési díj egy évre MKE tagoknak 1400,- forint, közületeknek 5000,- forint.

Közleményeink kivonatosan is csak a lapunkra való hivatkozással vehetők át.

Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

A folyóiratot az MTMT indexeli, és a REAL archiválja.

Index: 25.540

HU ISSN 1418-9933

