

Vývoj nových materiálů s požadovanými vlastnostmi metodami molekulárních simulací

M. Pospíšil⁽¹⁾, P. Čapková⁽¹⁾, P. Malý⁽¹⁾, M. Veteška, P. Kovář, J. Čurdová⁽¹⁾, M. Fraňová⁽¹⁾, H. Weissmannová⁽²⁾, Z. Klika⁽²⁾, M. Valášková⁽²⁾, Z. Weiss⁽²⁾, K. Melánová⁽³⁾, V. Zíma⁽³⁾, L. Beneš⁽³⁾, A. Kalendová⁽⁴⁾, D. Měřínská⁽⁴⁾, J. Šimoník⁽⁴⁾ a mnoho dalších ...

⁽¹⁾Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 3, 12116 Praha 2

⁽²⁾Vysokoškolský ústav chemie materiálů, VŠB-Technická Universita Ostrava, 70833 Ostrava-Poruba

⁽³⁾Univerzita Pardubice, Společná laboratoř chemie pevných látek, Studentská 84, 53210 Pardubice

⁽⁴⁾Univerzita Tomáše Bati Zlín, Fakulta technologická, nám. T.G.M., Zlín

Obsah

- ⇒ Úvod do molekulárních simulací
- ⇒ Metody strukturní analýzy
- ⇒ Přehled modelovaných struktur
- ⇒ Rozpady energetických materiálů
- ⇒ Vybrané materiály podrobněji

Interkalace vrstevnatých struktur

– zabudování atomů, molekul resp. komplexních iontů do mezivrstevního prostoru vhodné struktury



Interkalace - změna fyzikálních a chemických vlastností

Znalost struktury a vztahu struktury a vlastností – nezbytný předpoklad k dosažení požadovaných vlastností.

Vývoj nových materiálů s požadovanými vlastnostmi se širokou škálou praktických aplikací

- Sorbenty, katalyzátory, barviva, léčiva, iontové vodiče, supravodiče
- Nové materiály pro optické a opto-elektronické aplikace (interkalace opticky aktivních molekul)
- Nanokompozitní konstrukční materiály – polymer & vrstevnatý silikát (interkalace oligomerů a polymerů vedoucí k exfoliaci silikátových vrstev)

Metodika řešení struktur

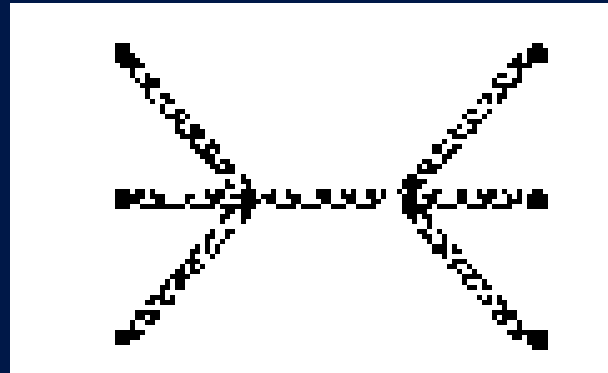
- Interkalované struktury jsou často neuspořádané, obsahují defekty
- Přímé řešení z rtg. není často možné
- Málo informací i z ostatních experimentálních měření

Kombinace experimentálních metod a
molekulárních simulací

Molekulární simulace

Mechanický přístup

- molekula je popsána sérií nabitých bodů (atomů), které jsou spojeny „pružinami“ (vazby).



Matematickým popisem je tzv. „**silové pole**“

- popisuje potenciální energii systému (relativně k jiným konformacím dané molekuly nebo systému)

Výhoda: rychlost.

Silové pole

obsahuje parametry pro popis geometrie a energie molekul

$$E = E_{\text{vaz}} + E_{\text{nevaz}}$$

Vazební složky energie:

vazební, úhlová, torzní, inverzní (popsány jednoduchými analytickými výrazy).

Nevazební složky energie:

van der Waalsovy a Coulombické interakce, popř. energie vodíkových můstků.

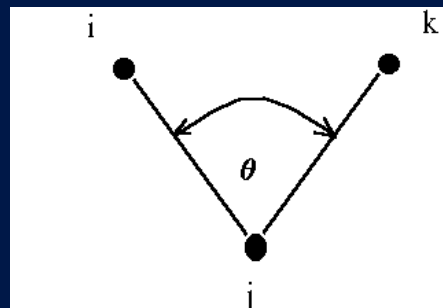
Optimalizace struktury a vazební geometrie pomocí jednoduchých potenciálů

kde $E_b = 1/2 k_b (r_{ij} - r_0)^2$ - bond stretching v harmonické aproximaci resp. se zahrnutím anharmonicity (Morse potenciál, nebo vyšší mocniny výchylek).

E_{ang} - deformace vazebních úhlů .

$$E_{\theta} = 1/2 k_{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2$$

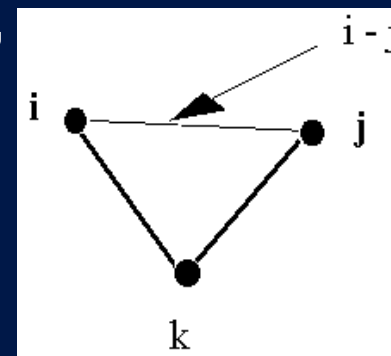
$$E_{\theta} = 1/2 k_{\theta} (\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_0)^2$$



E_{UB} - Urey-Bradley potenciál mezi párem atomů i a j, které jsou vázány k jednomu společnému atomu k.

Člen E_{UB} lze vyjádřit např. ve tvaru:

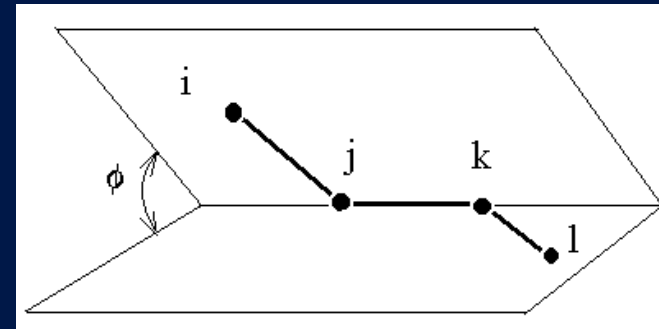
$$E_{UB} = 1/2 k_{UB0} (r_{ij} - r_0)^2 + k_{UB1} (r_{ij} - r_0)$$



Vazební geometrie 4 atomů - torze a inverzní členy

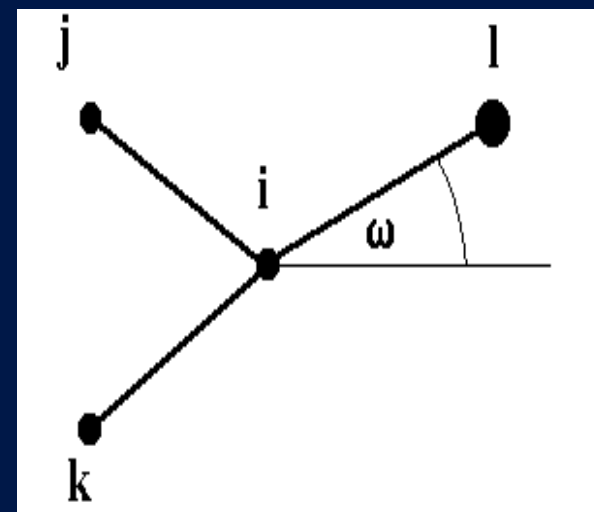
E_{tor} - dihedrální úhlová torze

$$E_{\text{tor}} = 1/2 k_{\phi} [1 + \cos(m(\phi_{ijkl} + \phi_o))]]$$



E_{inv} - inverzní člen

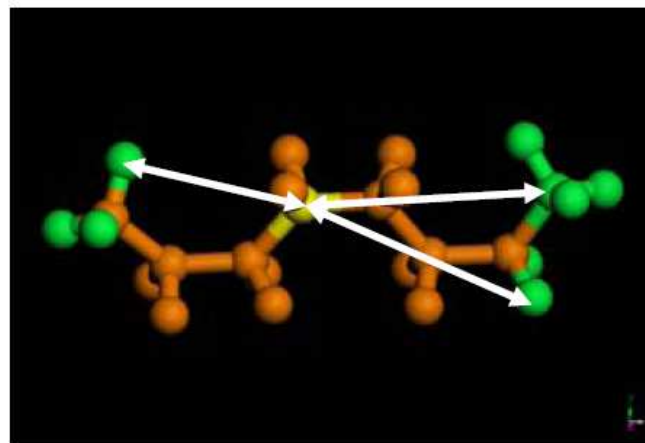
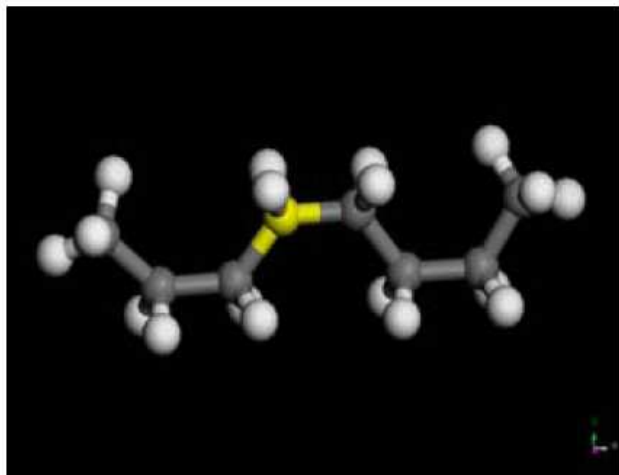
$$E_{\text{inv}} = 1/2 k_{\omega} (\cos\omega - \cos\omega_o)^2$$



Nevazebné interakce

Započítávají se

- interakce od všech atomů z jiných molekul
- v té samé molekule interakce od atomů vzdálených o více než 3 atomy.



Nevazební část E_{nevaz} zahrnuje:

Coulombovské interakce: $E_{\text{coul}} = C_o \sum \sum Q_i Q_j / (\epsilon r_{ij})$

van der Waalsovy interakce lze vyjádřit pomocí Lennard-Jonesova potenciálu

$$E_{\text{VDW}} = A r_{ij}^{-12} - B r_{ij}^{-6}$$

nebo exponenciálního výrazu

$$E_{\text{VDW}} = A \exp(-B r_{ij}) - C r_{ij}^{-6}$$

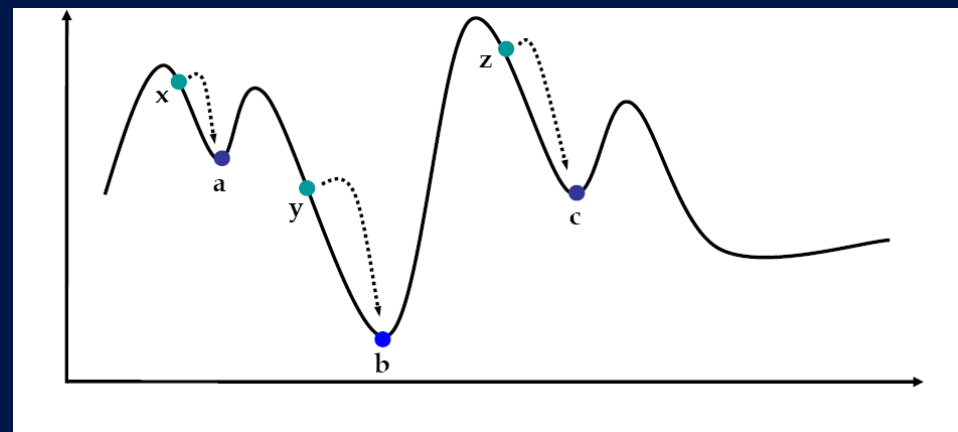
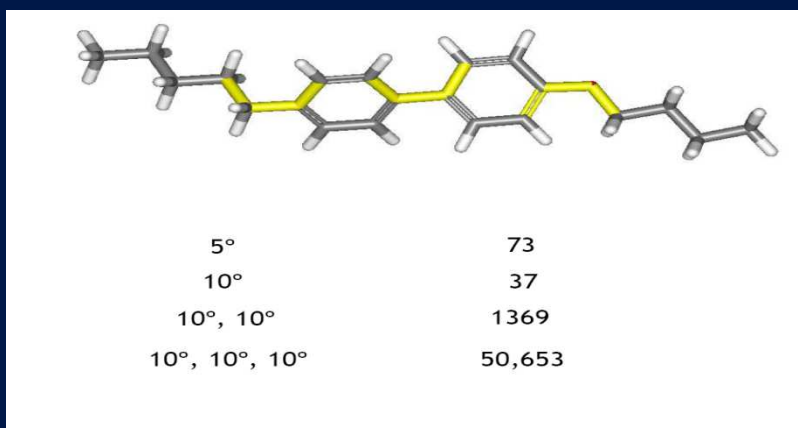
Vodíkové vazby - pokud jsou explicitně vyjádřeny

$$E_{\text{HB}} = F d_{ij}^{-12} - G d_{ij}^{-10}$$

kde F a G jsou empirické konstanty a d_{ij} je vzdálenost donor-akceptor.

Molekulární mechanika

- Optimalizace vazební geometrie struktury a krystalového uspořádání do konfigurace s minimální energií.
- Konformační analýza - není garance, že minimum, které bylo nalezeno, je nutně globální minimum.
- Malé modely mohou být optimalizovány do globálního minima (násobné optimalizace z různých výchozích konformací potvrdí globální m.)
- Velké modely jsou často optimalizovány do několika konformací, které jsou velmi pravděpodobné.



Postup výpočtu k určení struktury

- Stavba iniciálního modelu je založena na experimentálních měřeních tj. volíme variabilní a fixní strukturní parametry, fixace částí modelu
- Volba vhodného empirického silového pole pro popis energie
- Minimalizace celkové energie vedoucí k optimalizaci vazební geometrie a krystalového uspořádání
- K dosažení lepšího minima lze využít molekulární dynamiku, která překlene energetické bariéry a vygeneruje novou množinu iniciálních modelů
- Opětovná optimalizace vybraných modelů z dynamické simulace a jejich selekce
- Porovnání výsledků z modelování s experimentálními

Molekulární dynamika

- umožňuje zavést kontrolu tlaku a teploty do řešení problému
- rozšiřuje použití molekulárních simulací na studium dynamických dějů (sorpce, difúze , resp. fázových přechodů)

Koncept molekulární dynamiky:

- Aplikace klasických Newtonových pohybových rovnic na systém interagujících atomů, při čemž energie tohoto systému je stejně jako v molekulární mechanice popsána pomocí empirických silových polí.
- Programový systém Materials Studio umožňuje pracovat se čtyřmi typy termodynamických souborů: NPT (konstantní počet atomů, tlak a teplota), NVT (konstantní počet atomů, objem a teplota), NVE (konstantní počet atomů, objem a energie), NPH (konstantní počet atomů, tlak a entalpie).

Quench dynamika

- umožňuje vložení tzv. "quench period", při nichž je struktura minimalizována. Dynamika pak pokračuje se strukturou před minimalizací
- užitečné při hledání různých konformací struktury
- statistické soubory NPT, NPH jen pro periodické modely
- statistický soubor NVT pro neperiodické modely a periodické modely, kde tlak není důležitý faktor



Výhodou molekulárních simulací je získání podrobného strukturního modelu

- ✓ popisující míru uspořádanosti/ neuspořádanosti ve vypočtené struktuře
- ✓ celkovou energii pro porovnání struktur
- ✓ interakční energii mezi:
 - host – host
 - hostitelská vrstva – host

Používané experimentální metody:

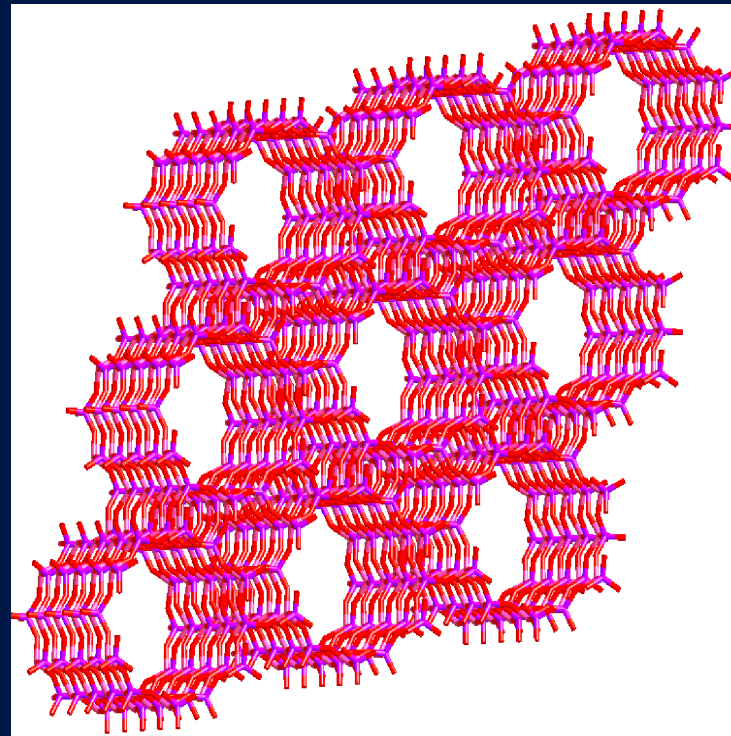
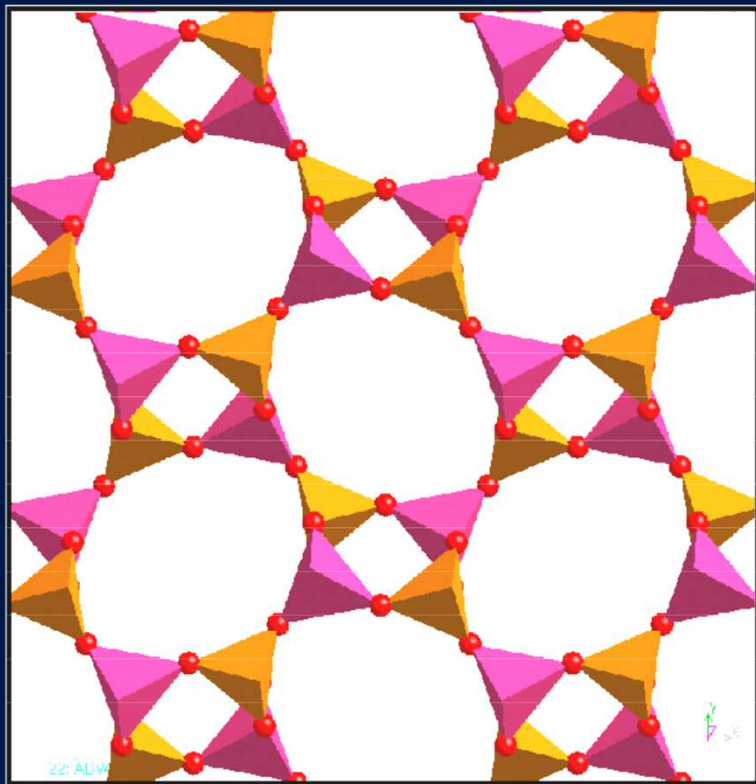
- rtg. prášková difrakce
- infračervená spektroskopie
- fotoluminiscence
- chemická analýza
- HRTEM
- termogravimetrie, a další

Interkalace - design nových materiálů

Do vhodné krystalové struktury (t.zv.hostitel) se zabudují další atomy, molekuly, ionty resp. komplexní ionty (host).

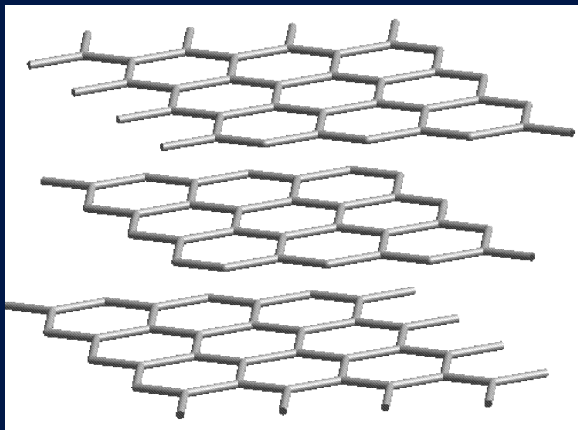
Změna fyzikálních a chemických vlastností

Vhodné hostitelské struktury: zeolity

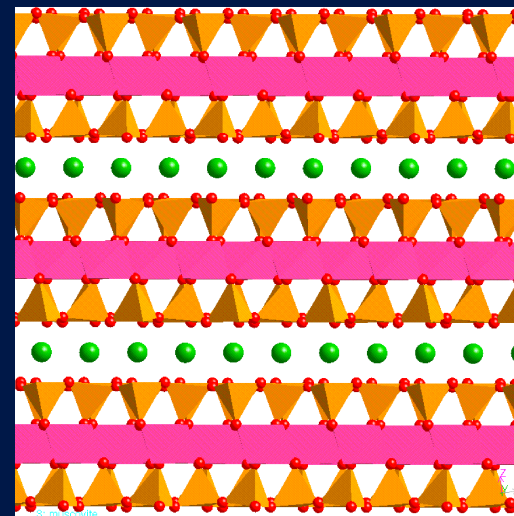


Vrstevnaté hostitelské struktury

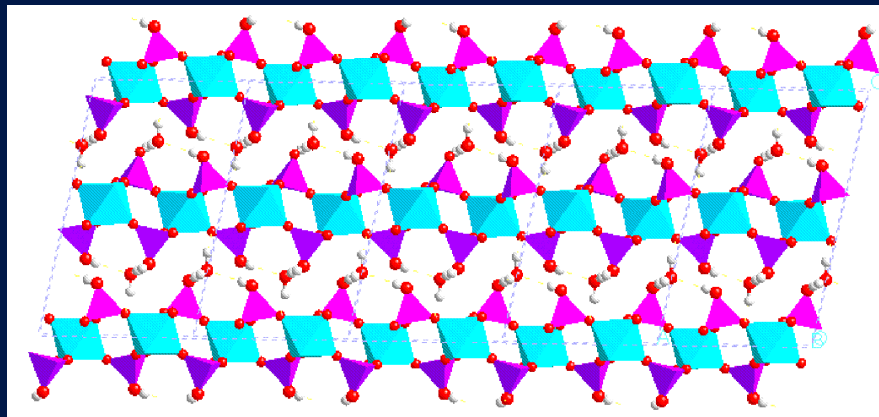
grafit



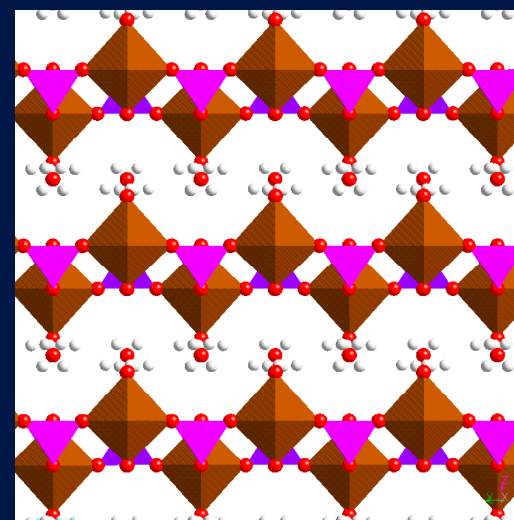
Vrstevnaté silikáty



$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



• **Interkalační reakce** – difúze do hostitelské struktury z roztoku nebo v parách hosta, difúze v pevné fázi ve směsi host-hostitel, teplota, tlak, mikrovlnné pole.

Interkalace změna fyzikálních a chemických vlastností:

El. vodivost, typ vodivosti, optická aktivita, resp. biologická aktivita hoštěných molekul, sorpční a katalytické schopnosti, atd.

Cíl interkalace - řízená změna fyzikálních a chemických vlastností – vhodnou kombinací hostitele a hosta, koncentrací hosta, resp. kointerkalací dalších hostů.

Kontrola vlastností → vyžaduje :

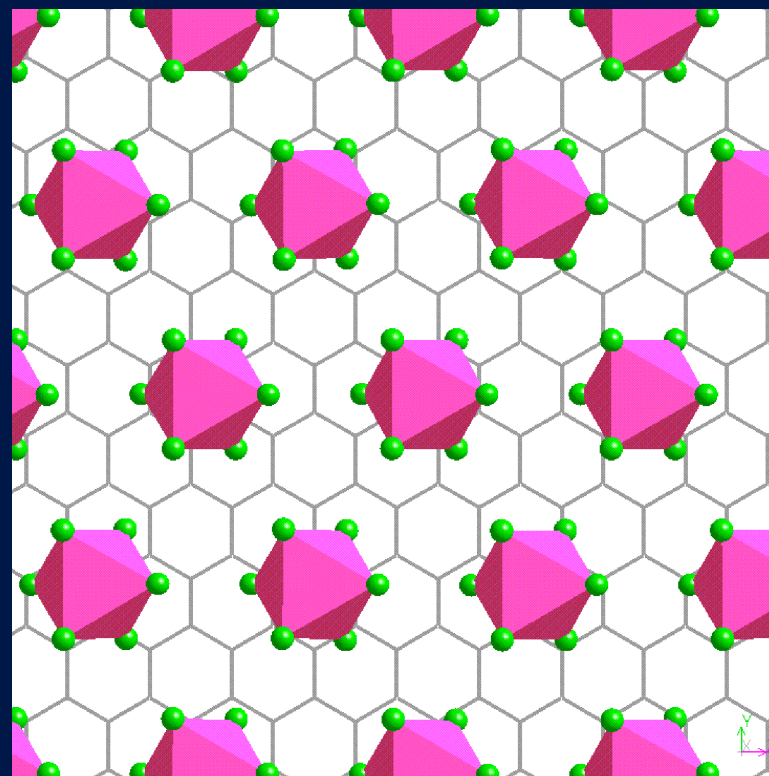
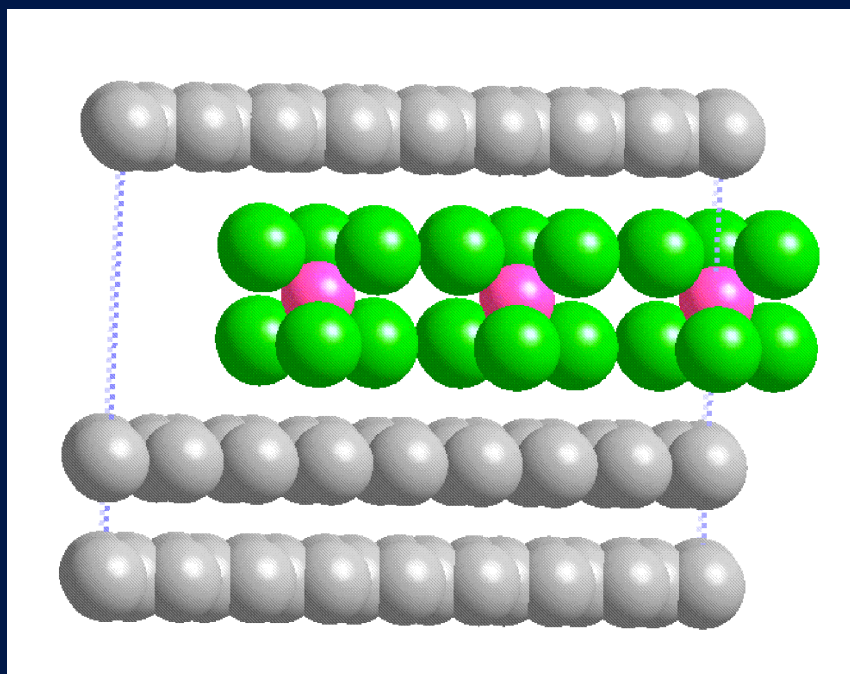
znalost a kontrolu struktury
vztahu struktury a vlastností

Využití interkalátů

- Změna vodivosti, změna charakteru vodivosti interkalací: iontové vodiče, vodiče s kovovou vodivostí ve dvou dimenzích, supravodiče s vyšší teplotou přechodu do supravodivého stavu.....
- Změna optických vlastností: opticky aktivní organické molekuly mění optické vlastnosti v krystalovém poli hostitele (funkční jednotky pro optoelektroniku)...
- Změna biologické aktivity organických molekul, pomalé uvolňování těchto molekul v organismu: vývoj léčiv....
- Zvýšení sorpčních schopností: sorbenty, léčiva
- Zlepšení mechanických a tepelných vlastností: interkalací polymerních řetězců do vrstevnatých silikátů - kompozitní materiál pevnější a tepelně odolnější, méně hořlavý než klasicky tvrzené polymery, konstrukční materiál ve strojírenství.....

Vodiče s dvoudimensionální kovovou vodivostí, grafit interkalovaný chloridy přechodových kovů: Cu, Fe, Ta...

TaCl₆ - grafit



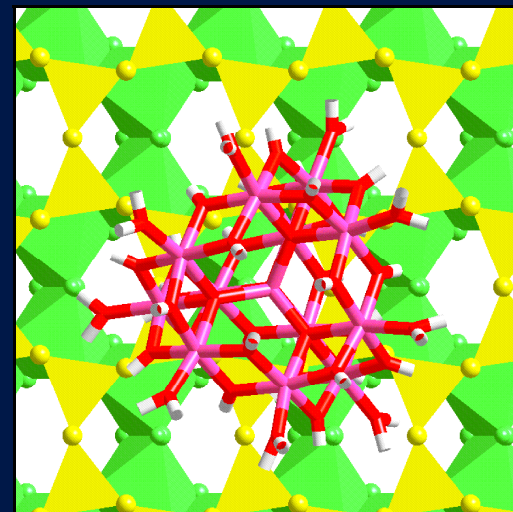
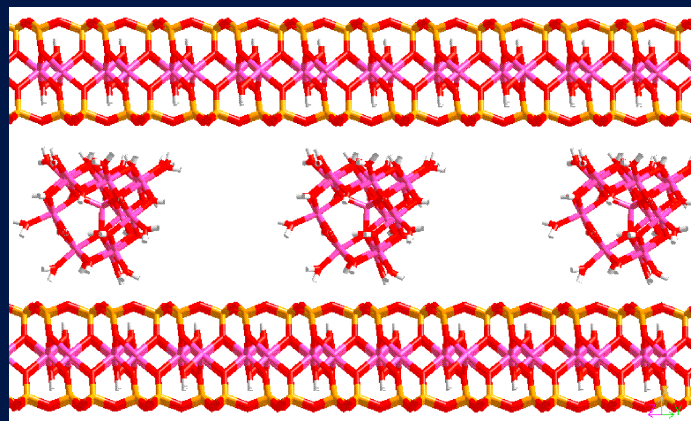
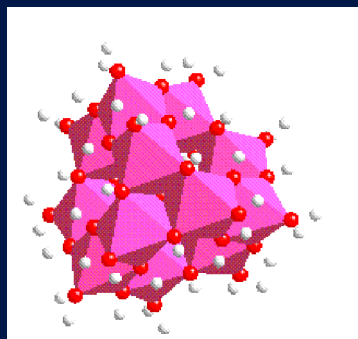
Vodič s kovovou vodivostí a nízkou hmotností (díky grafitové matici)

Problém : malá stabilita struktury, samovolná deinterkalace

Vrstevnaté silikáty interkalované anorganickými kationty - sorbenty, katalyzátory.



Montmorillonite

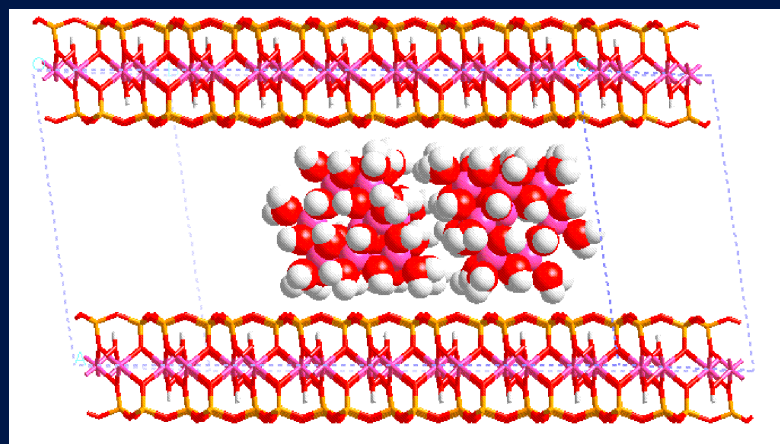


Výsledek molekulárních simulací:

Nepravidelnost ukotvení komplexních kationtů k vrstvám

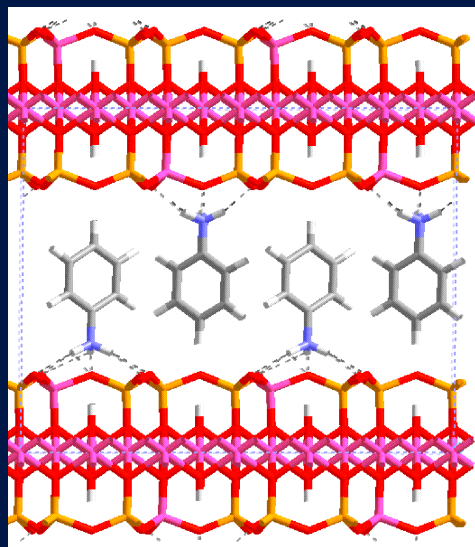
Energeticky výhodné shluky hostů,

--- problematická kontrola porozity

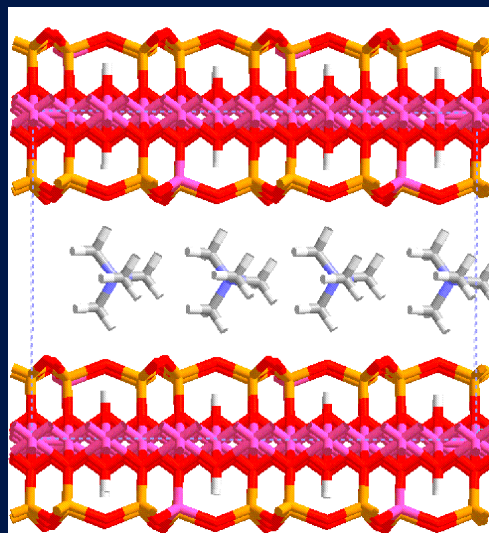


Vrstevnaté silikáty interkalované organickými kationty

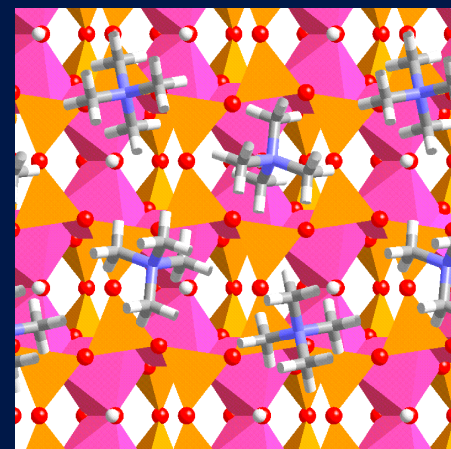
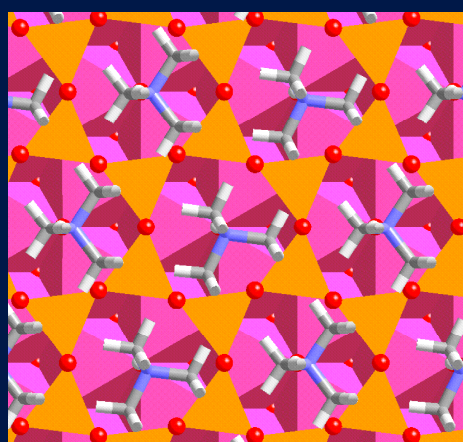
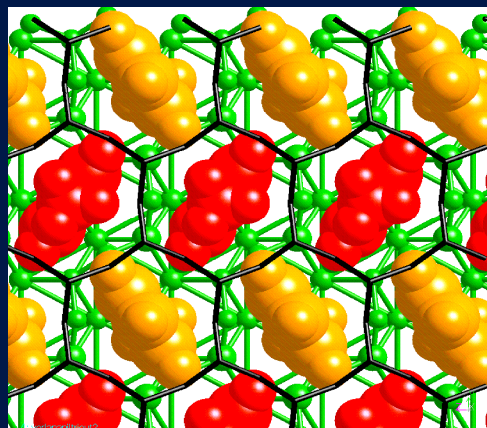
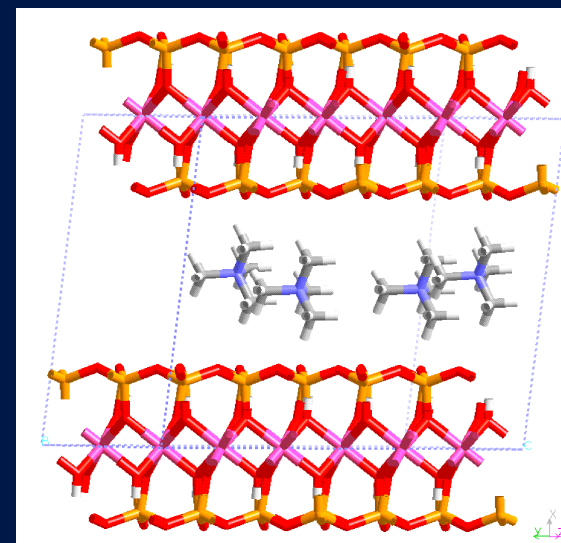
Anilínium-vermiculit



TMA-vermiculit

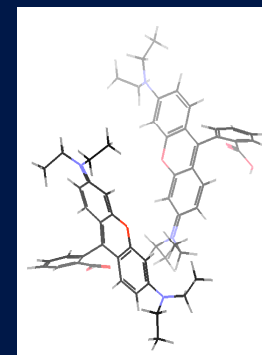
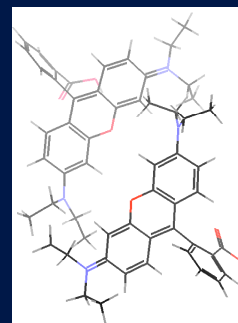
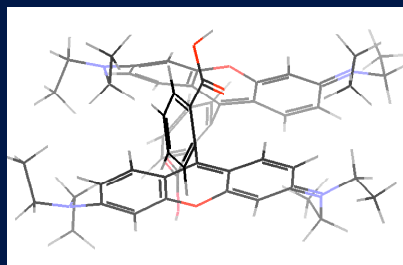
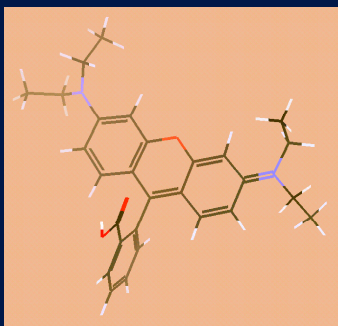


TMA-montmorillonit



Molekuly organických barviv ve vrstevnatých silikátech

Rhodamin B v montmorillonitu

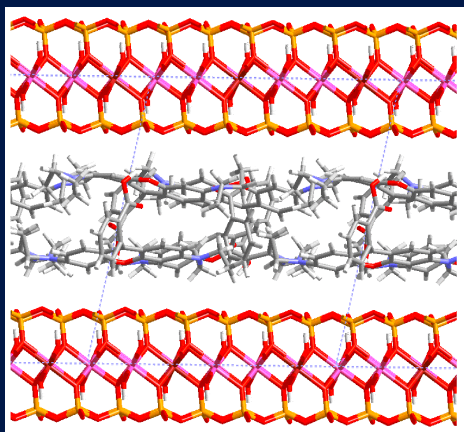


Interakční energie:

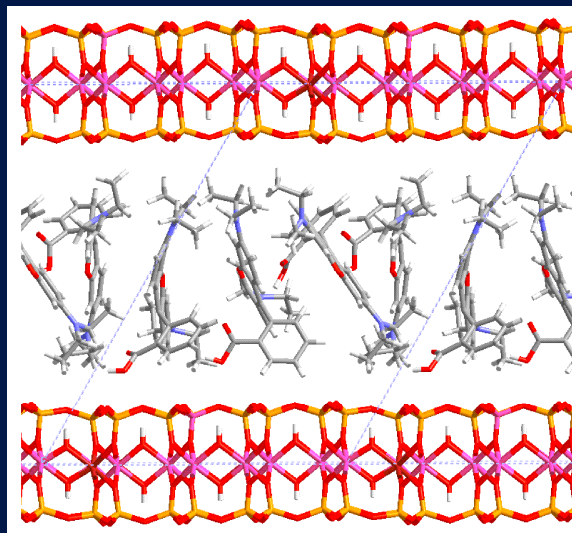
23.5 kcal

9.3 kcal

5.1 kcal



Fáze 1.8 nm



Fáze 2.3 nm

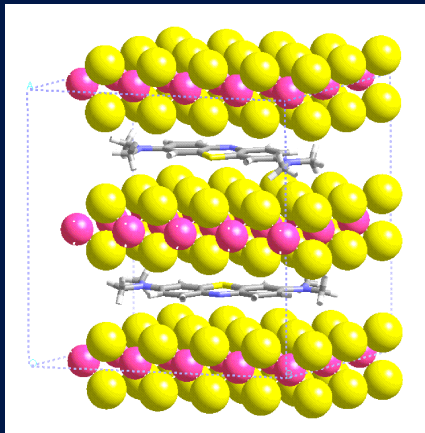
Změna fluorescenčních spekter při přechodu od fáze 2.3 k fázi 1.8 nm.

⇒ Posuv vlnové délky směrem

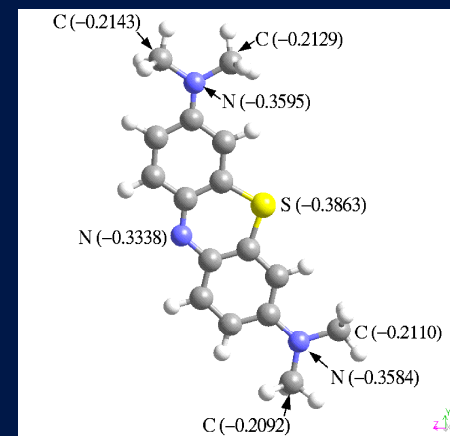
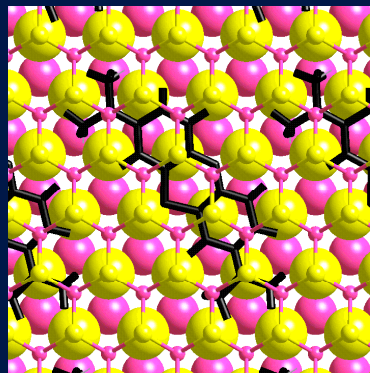
k vyšším hodnotám λ

⇒ možnost ladit vlnovou délku fluorescence

Interkalace organických barviv do TaS_2 zvýšení T_c - teploty přechodu do supravodivého stavu TaS_2 : $T_c = 0.6 \text{ K}$.

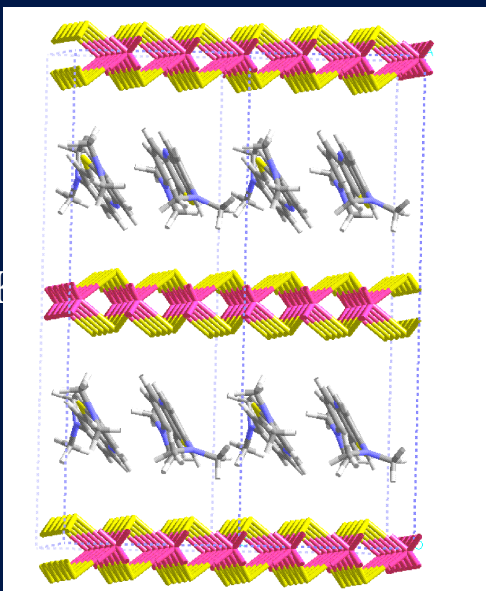


Fáze I
 $T_c = 5.21 \text{ K}$

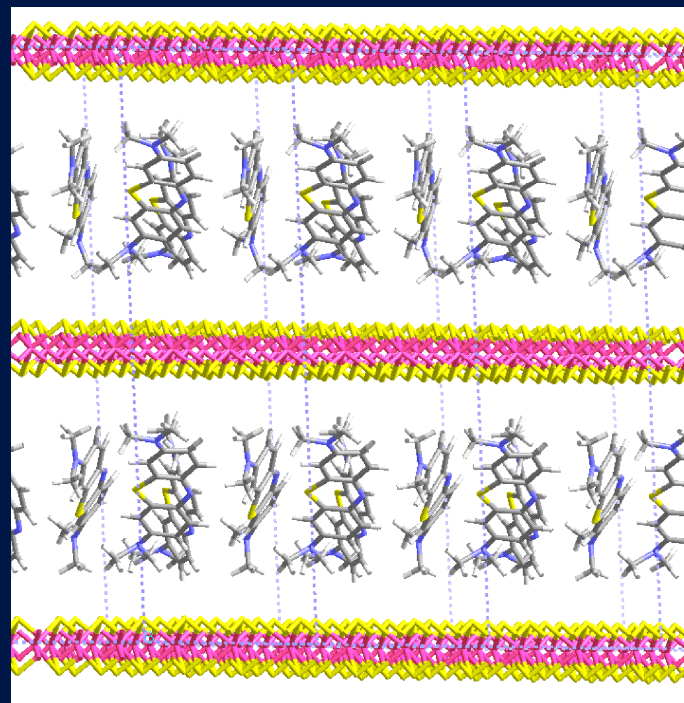


Metylenová modř

Fáze II
 $T_c = 4.92 \text{ K}$

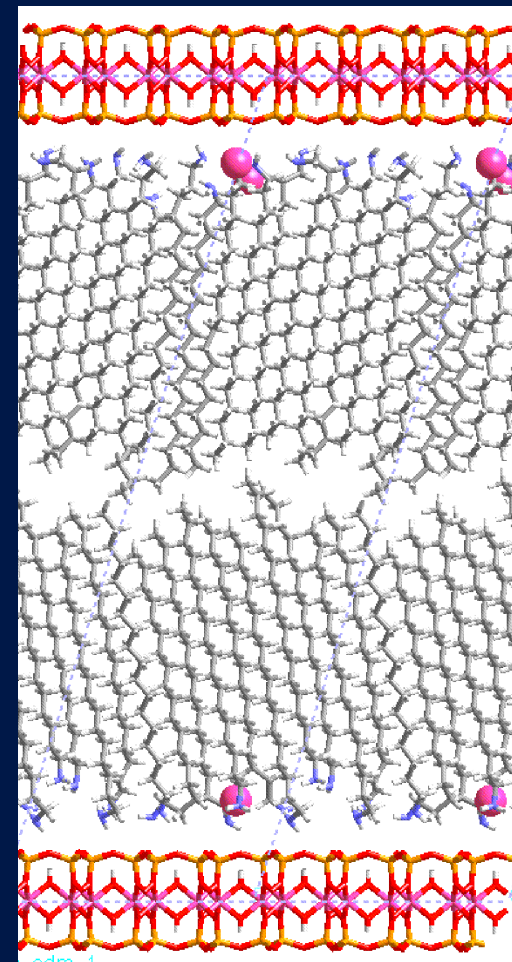
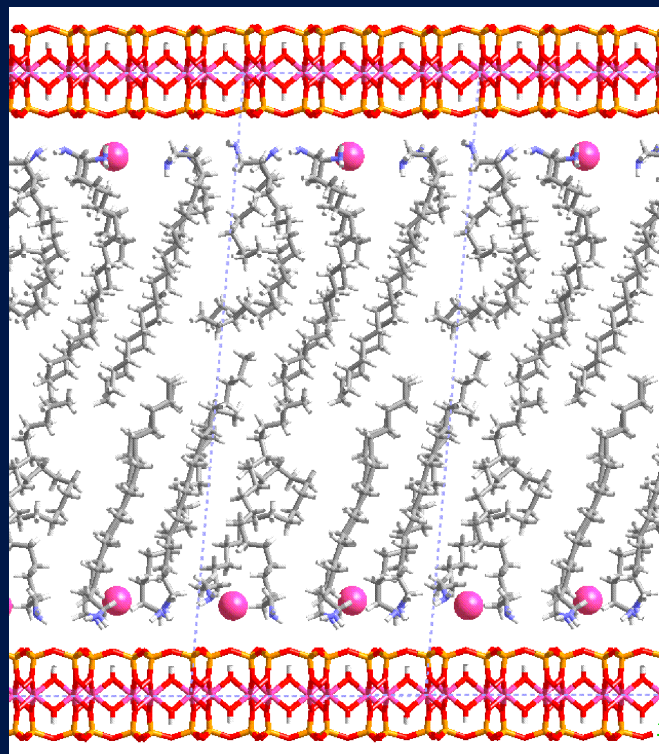
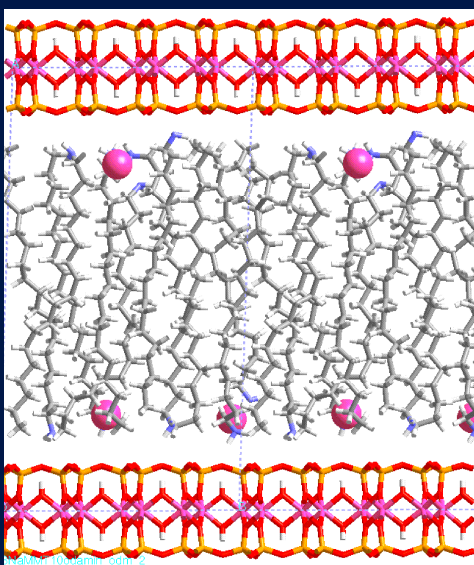


Fáze III
 $T_c = 4.24 \text{ K}$



Interkalace uhlíkatých řetězců do vrstevnatých silikátů

Oktadecylamin $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$



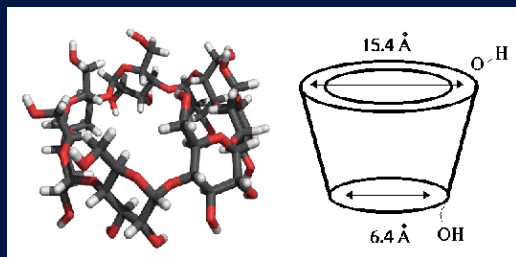
Výsledek :

Nanokompozit polymer - silikát

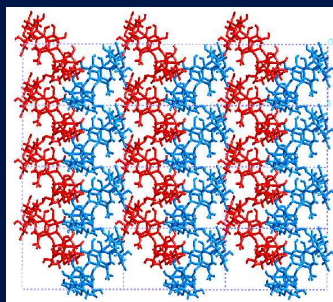
Konstrukční materiál, který má lepší mechanické a tepelné vlastnosti než klasicky tvrzené polymery

Vývoj léků založený na cyclodextrinových inkluzních komplexech

Vložení molekul léků do cyclodextrinu zlepší rozpustnost, biologickou působnost, postupné uvolňování léku a dlouhotrvající léčebný účinek.

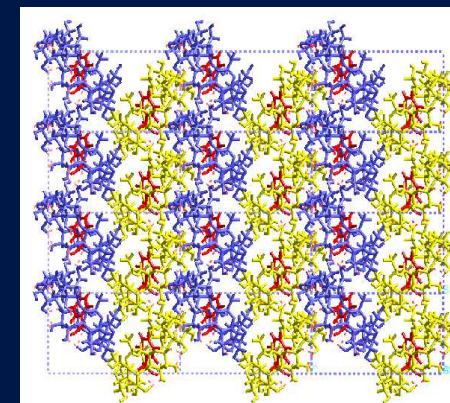
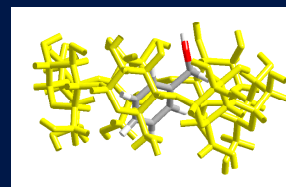


β -cyclodextrine



β -CD krystalová struktura

Malí hosté
drží původní
hostitelskou
strukturu



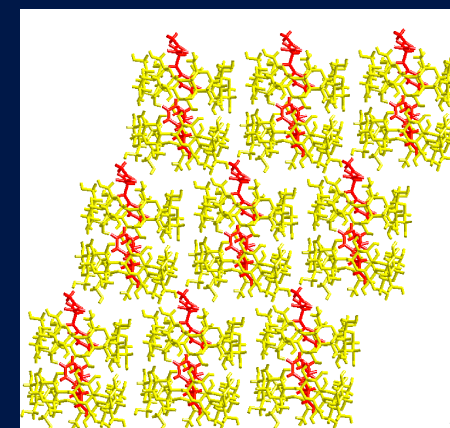
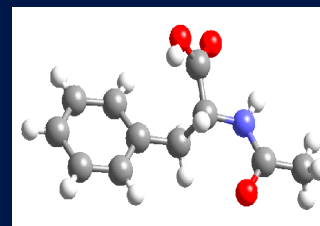
Použití molekulárního modelování:

Analýza geometrické a chemické komplementarity mezi CD a hosty (sférické faktory, hostitel-host interakční energie)

$\Rightarrow \Rightarrow$ Předpověď tvorby komplexů

- Celková krystalová energie a sublimační energie $\Rightarrow \Rightarrow$ Strukturní stabilita**
- Charakter strukturní neuspořádanosti**

Velcí hosté $\Rightarrow$
přeuspořádají
krystalovou
strukturu

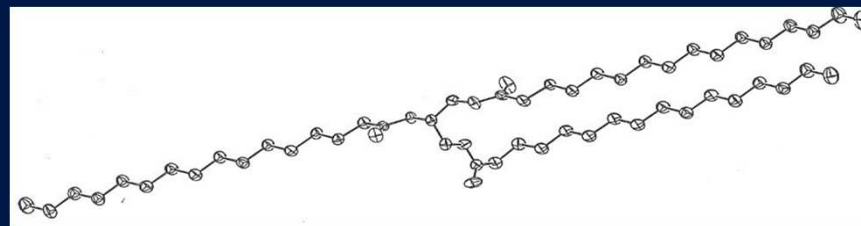
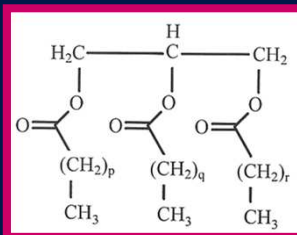


P. Čapková, M. Fraňová, J. Dohnal, M. Kuchař: “Modeling of Cyclodextrine-Drug Complexes” in Rational Modifications of original Drugs, IVth VUFB Conference, Prague 24.-25. November, 2004, p. 32-37.

Fázové přechody v krystalech tuků

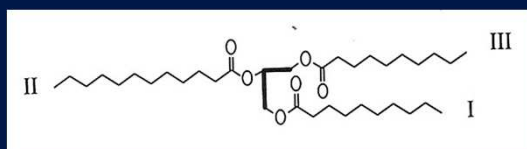
Farmaceutický a potravinářský průmysl, kosmetika ...

Triacylglyceridy (TAGs)

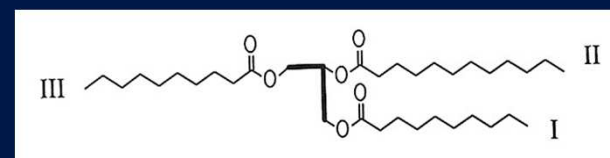


Konformace:

a) tuning fork
(ladička)



b) chair
(židlička)



Polymorfismus

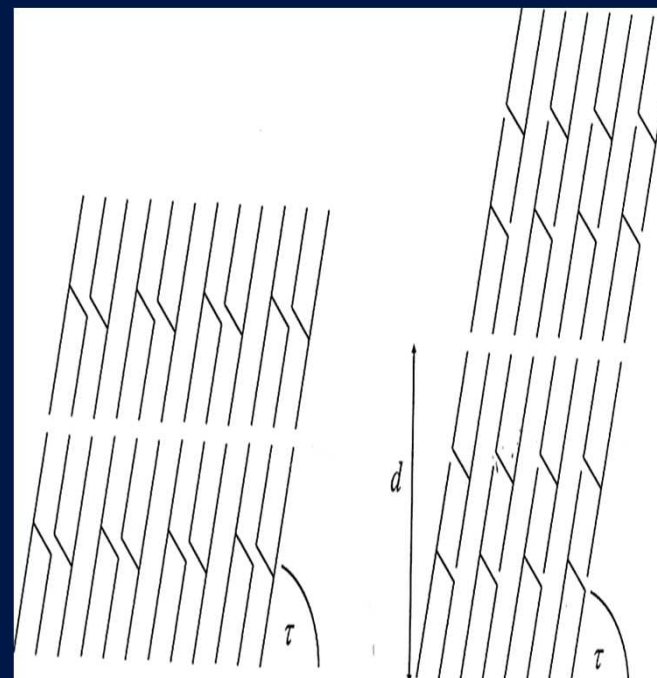
Vrstevnaté krystalové struktury s různým uspořádání a posunem vrstev v závislosti na molekulární konformaci, délka řetězce...

→ problémy v potravinářství (čokoláda – tukový květ – bílý povrch), kosmetika ...

Kakaové máslo: směs 30 typů TAGs

6 fází: α , $\beta(V)$, $\beta(VI)$, β' , β'' , γ

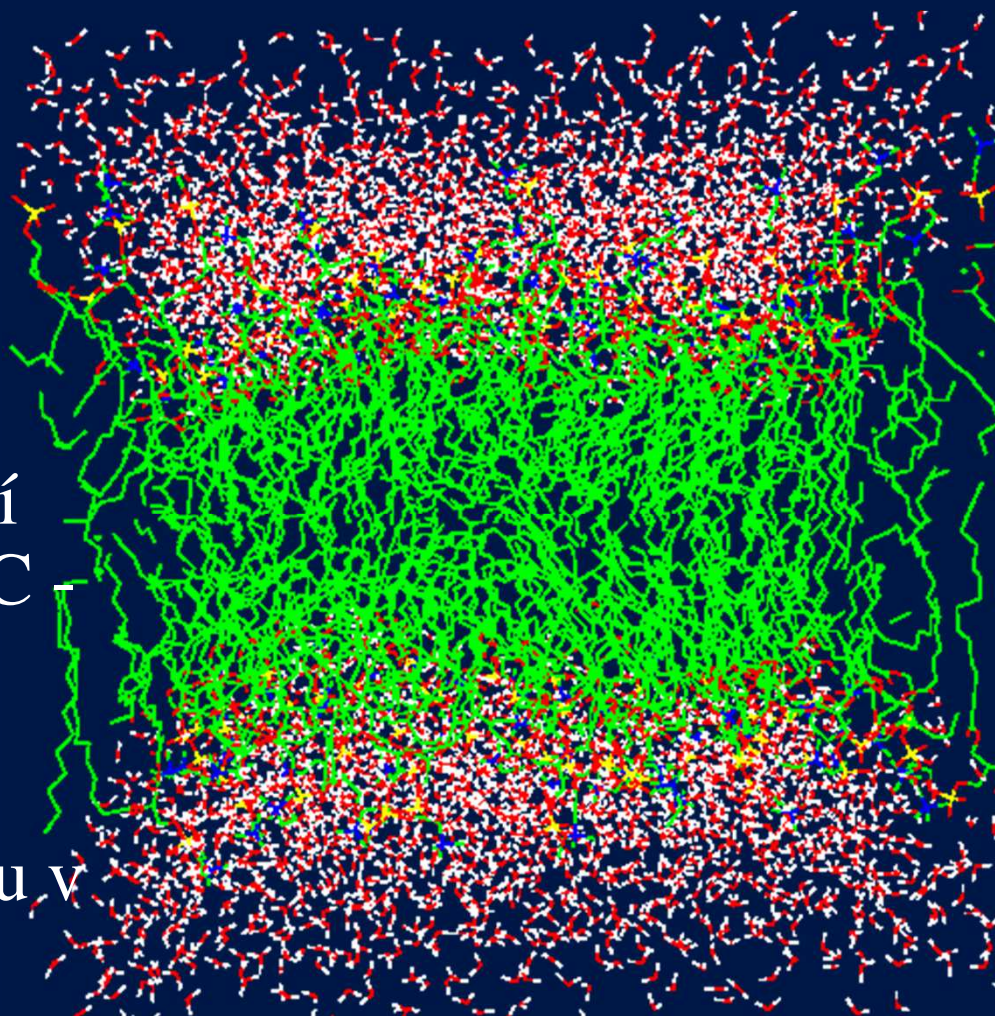
Bílý povrch z kakaového másla pochází z fázových přechodů a $\beta(V) \rightarrow \beta(VI)$



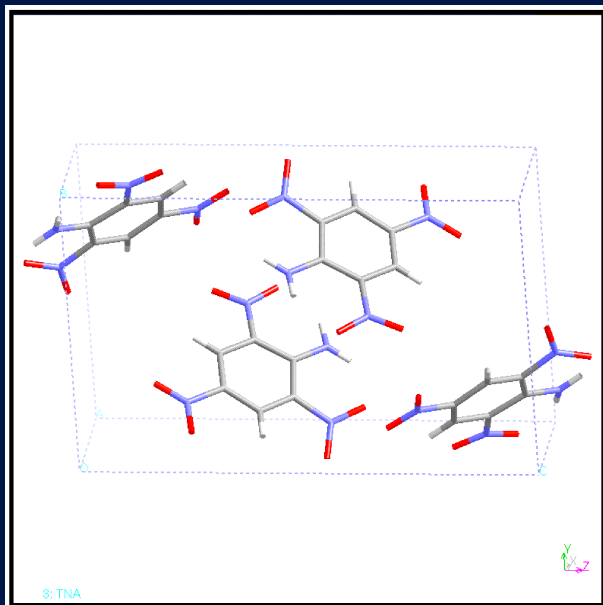
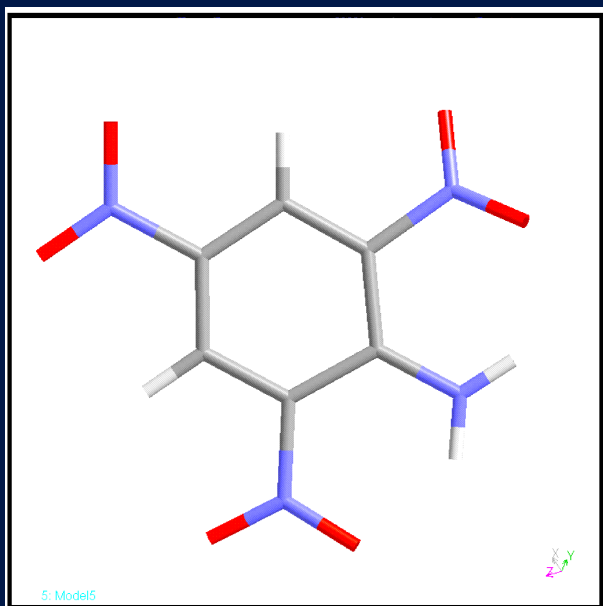
Simulace difúze organických molekul lipidovou membránou

Aplikace : difúze léčiva buněčnou membránou

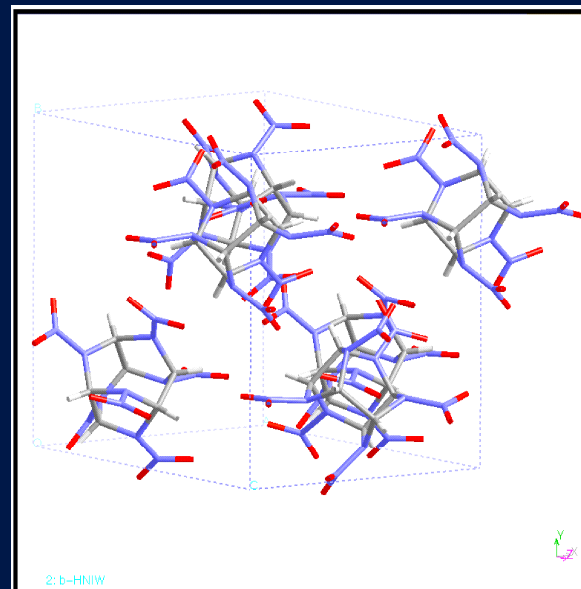
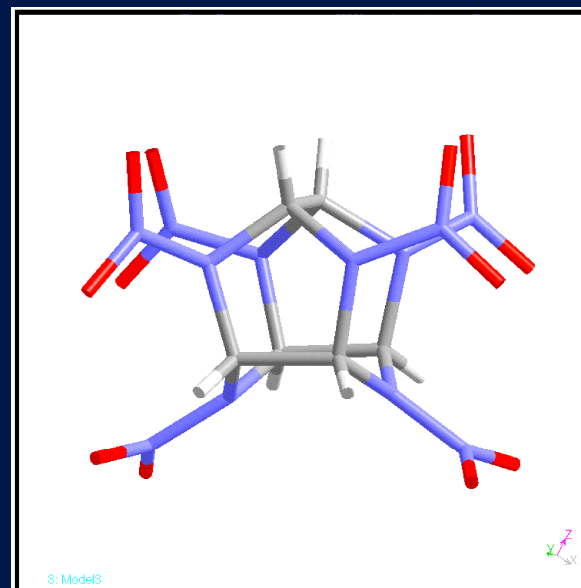
- 128 molekul fosfolipidů, pyren a voda
- studium vlivu pyrenu na dynamiku a strukturu
- lipidové membrány při různých teplotách v okolí fázového přechodu DPPC – dipalmitofosfátcholinu (314,15 K)
- různé koncentrace pyrenu v membráně



1-amino-2,4,6-trinitrobenzene,
ozn. TNA

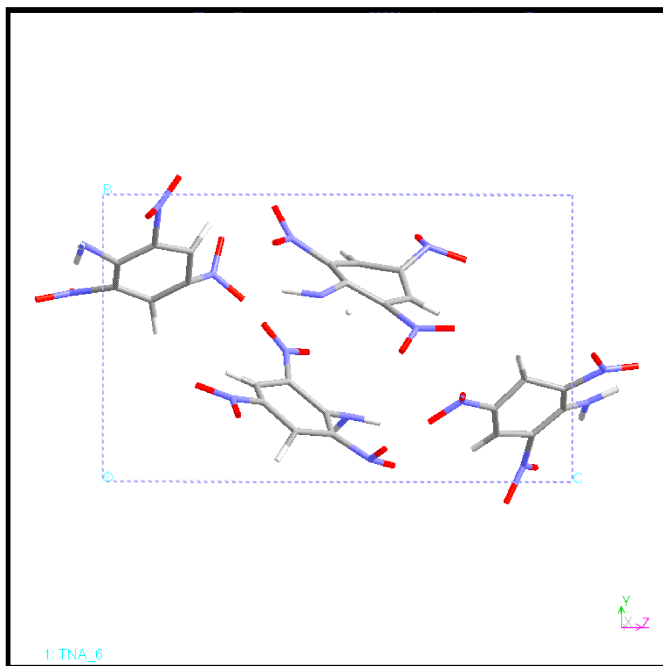


2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-
hexaazatetracyclo [5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecane,
ozn. HNIW



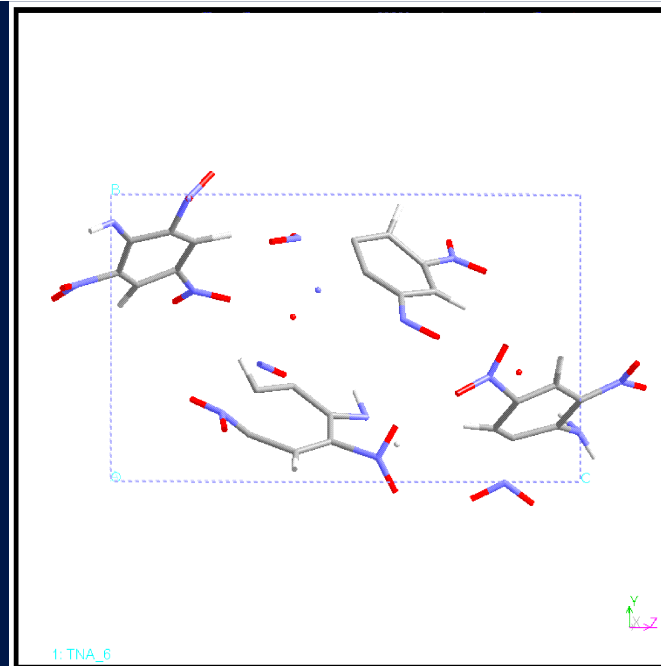
E
N
E
R
G
E
T
I
C
K
É

M
A
T
E
R
I
Á
L
Y



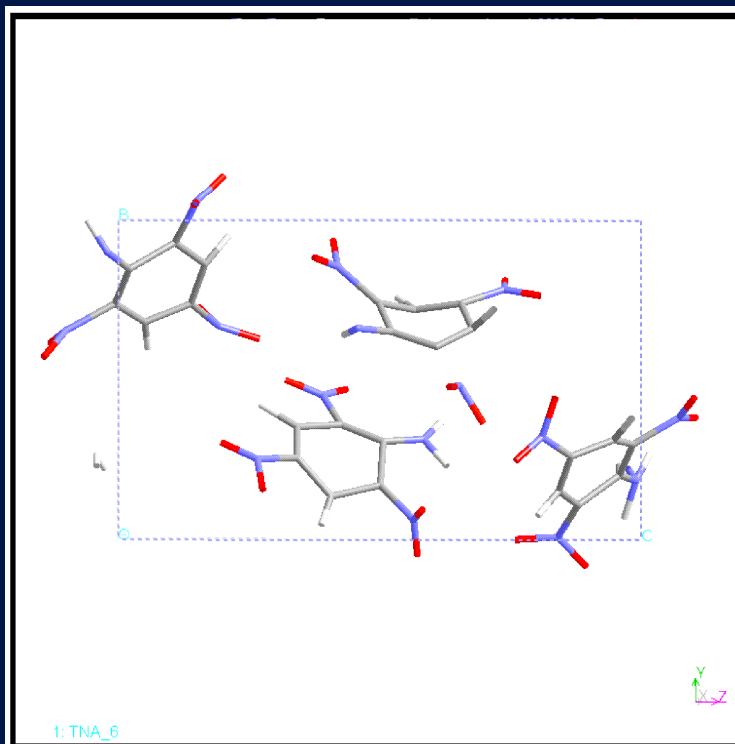
**Odtržení
prvního
vodíku v
čase**

t=45967 fs

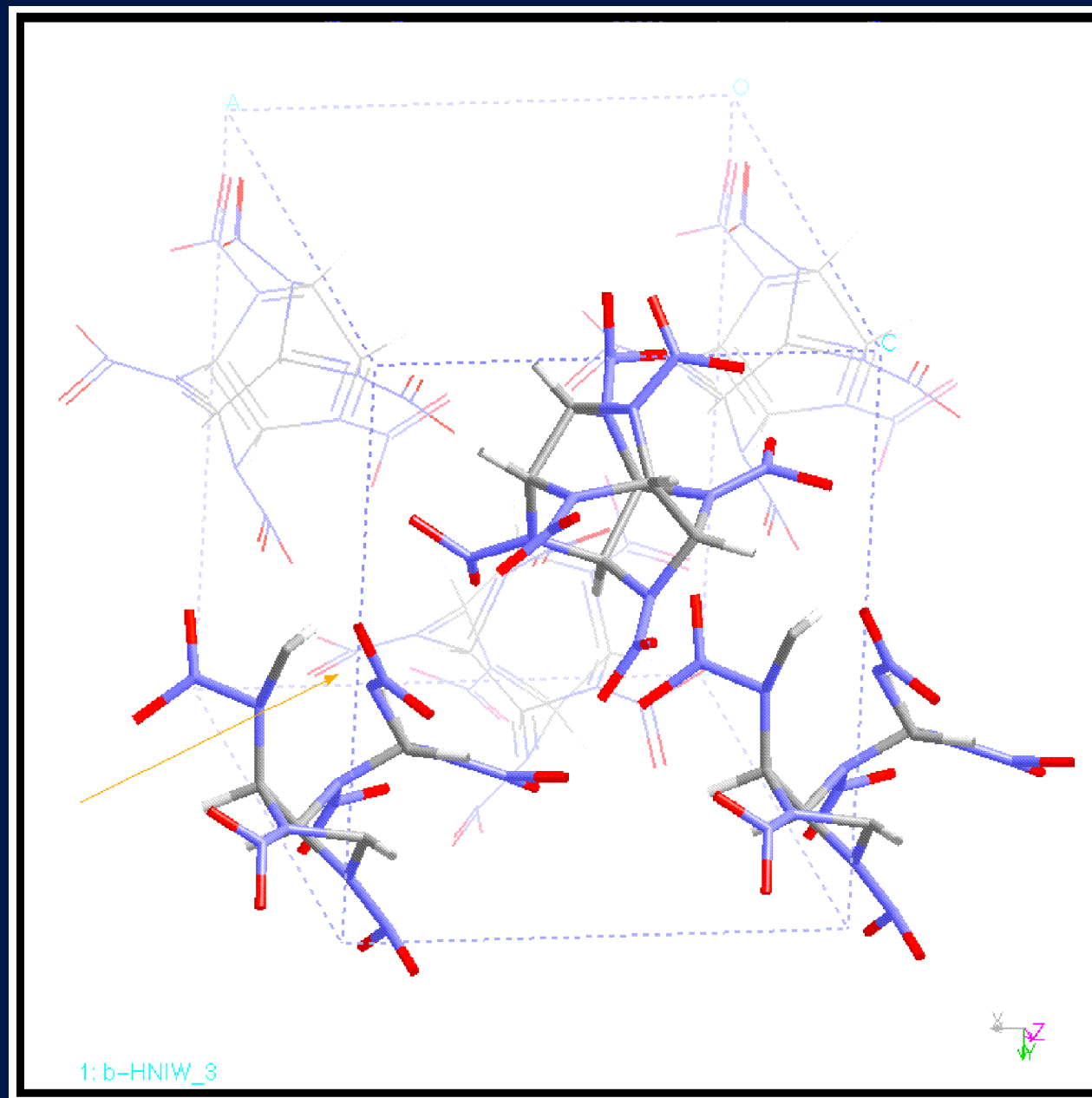


**Odtržení
první C-C
vazby v čase
t=46199 fs**

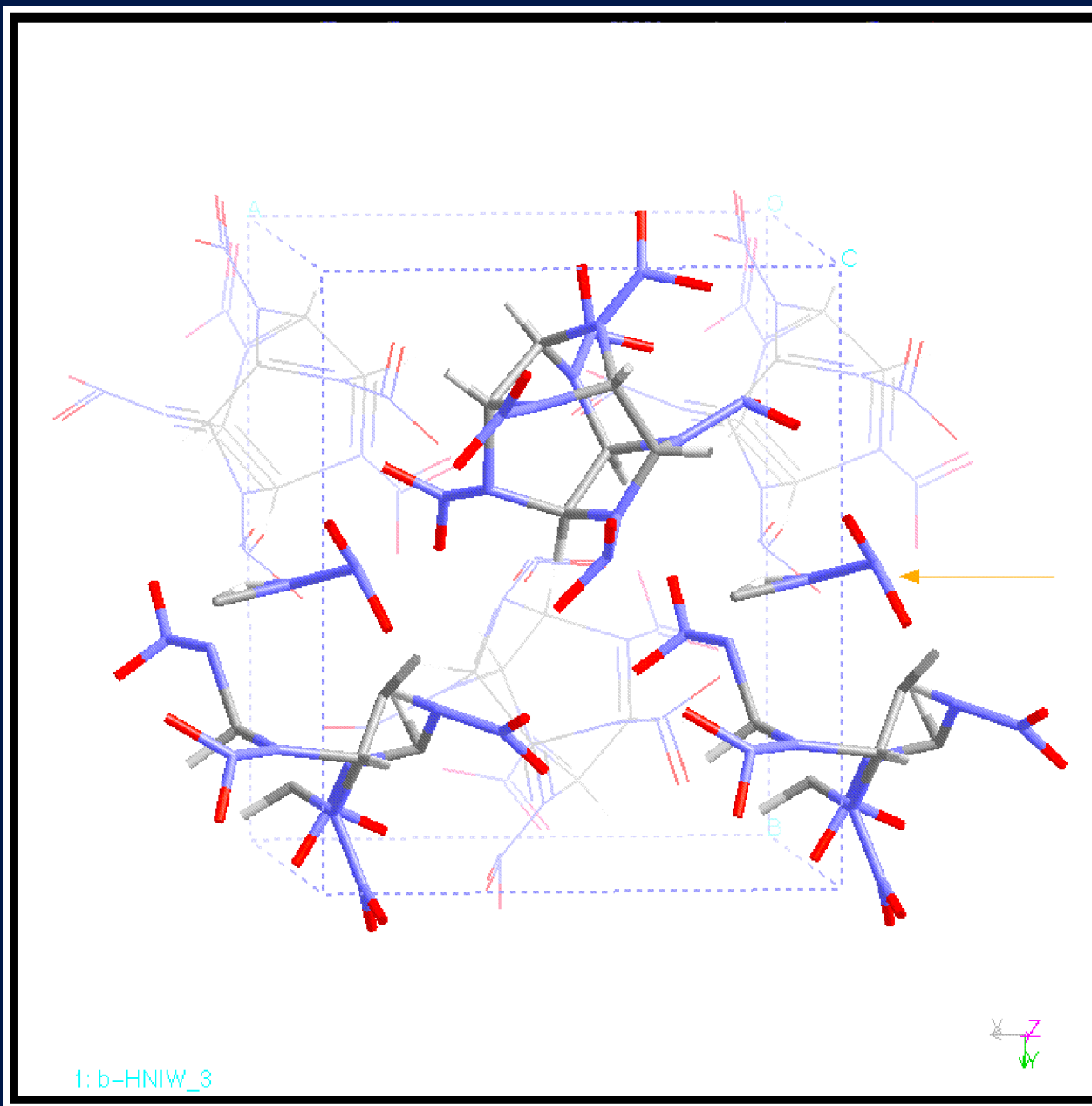
**Odtržení
první NO₂
skupiny v
čase
t=46147 fs**



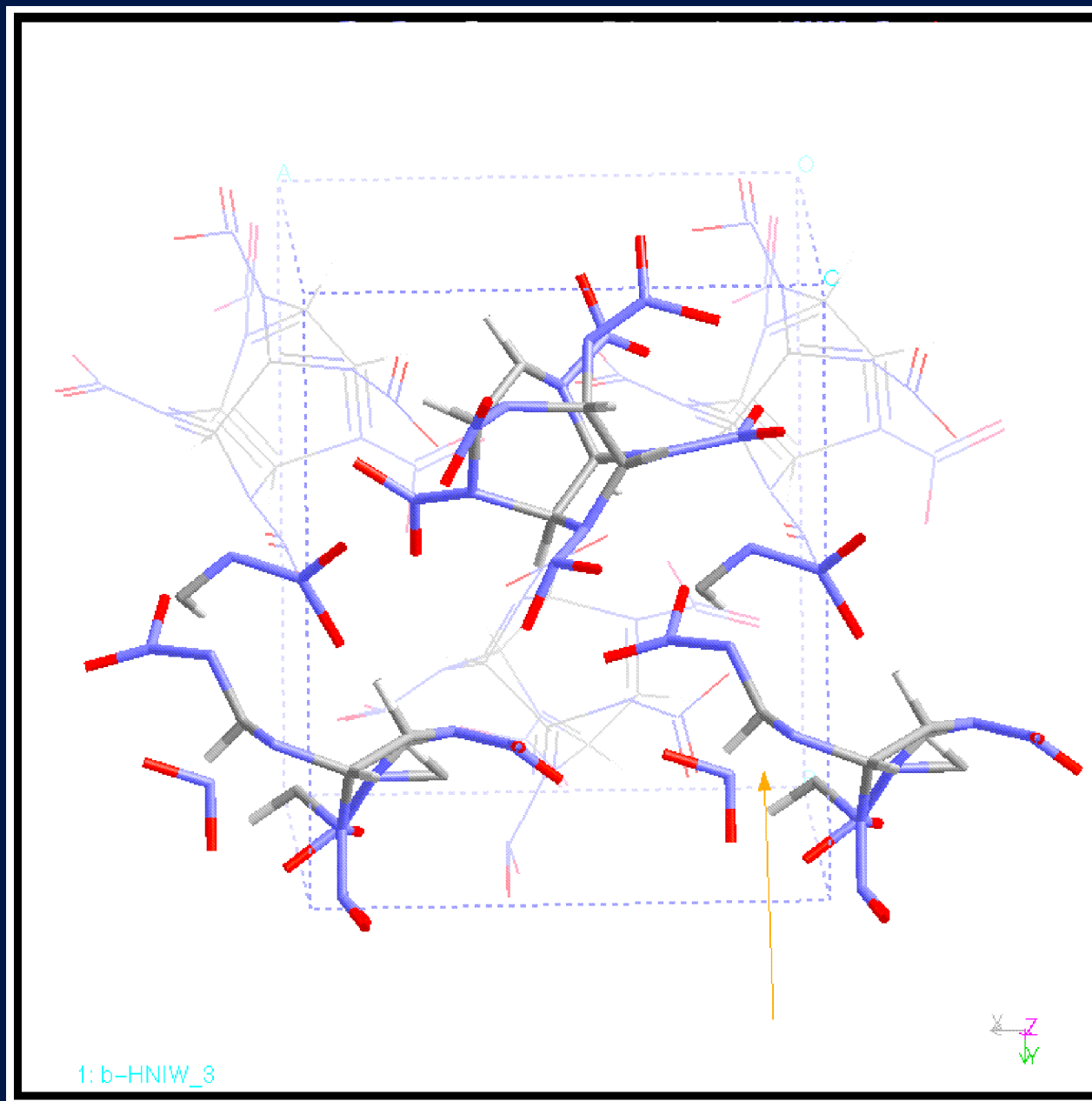
Odtržení první
C-N vazby v
čase $t = 99$ fs



Rozpad na
fragmenty v
čase $t=122$ fs



Odtržení první
 NO_2 skupiny v
čase $t=147$ fs



Rozpad TNA a HNIW

Problémy řešené na KCHFO metodou molekulárních simulací :

- struktury a vlastnosti kapalně krystalických a vodivých polymerů
- struktury a vlastnosti interkalátů na bázi vrstevnatých silikátů - potenciální sorbenty, fotofunkční jednotky s opticky aktivními molekulami,
- nanokompozity polymer-silikát jako konstrukční materiály
- struktury interkalátů na bázi vrstevnatých fosforečnanů, protonové vodiče, chemické senzory pro chromatografii...
- struktury biologických membrán
- struktura farmaceutických produktů - vývoj léčiv
- energetické materiály

Montmorillonite interkalovaný rhodaminem B

Vrstevnaté anorganické struktury

Montmorillonity (MMT)

Skládají se ze záporně nabitých vrstev s různými typy kovových atomů a mezivrství s kationty a molekulami vody.

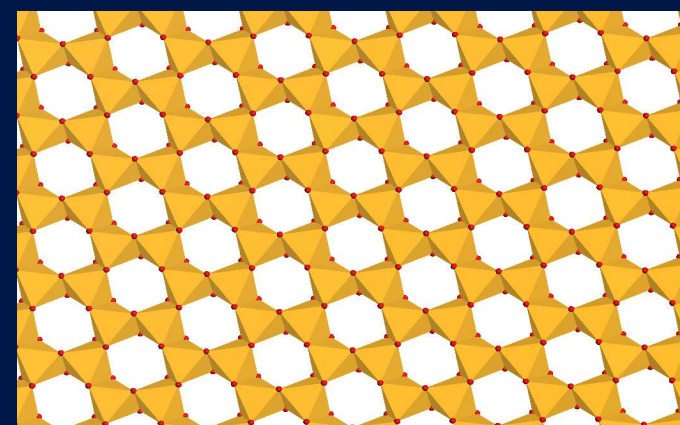
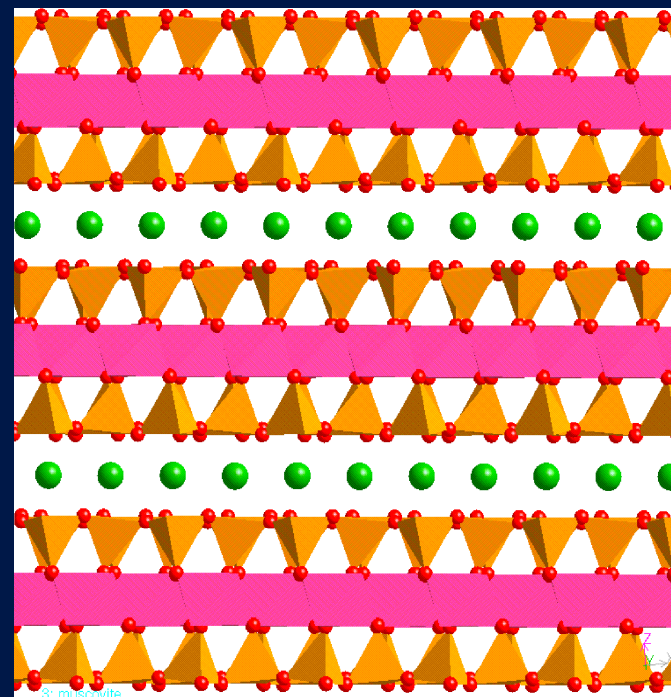
Základní jednotky: oktaedr a tetraedr

Patří do skupiny dioktaedrálních smektitů (2:1 fylosilikátů):

Náboj vrstvy dán substitucí v tetraedrech a oktaedrech a výskytem vakancí:

tetraedr. vrstva: Al^{3+} za Si^{4+} ,

oktaedr. vrstva: Fe^{2+} , Mg^{2+} za Al^{3+} .



Dioktaedrická vrstva

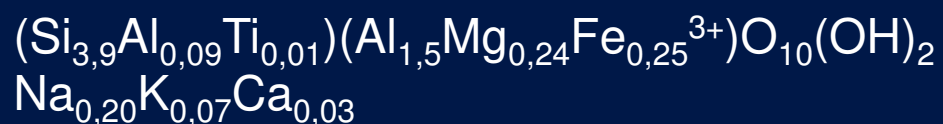
Složení vrstvy MMT:



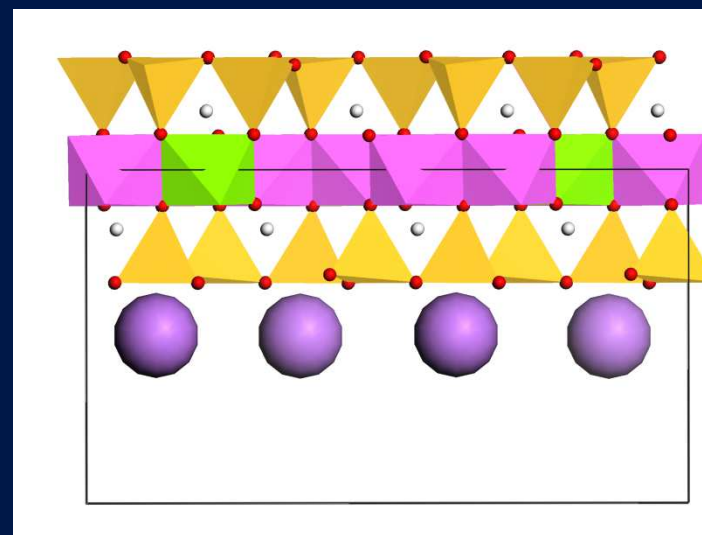
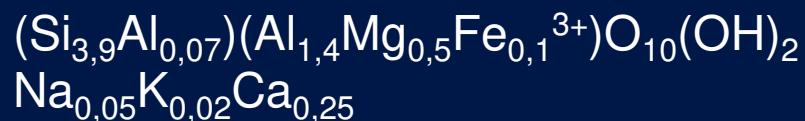
M_y^+ - monovalentní mezivrstevný kation
 y - substituce v oktaedrech

Při simulacích užít Na-Wyoming a Ca-Cheto MMT. Chemické složení:

Na-Wyoming:



Ca-Cheto:



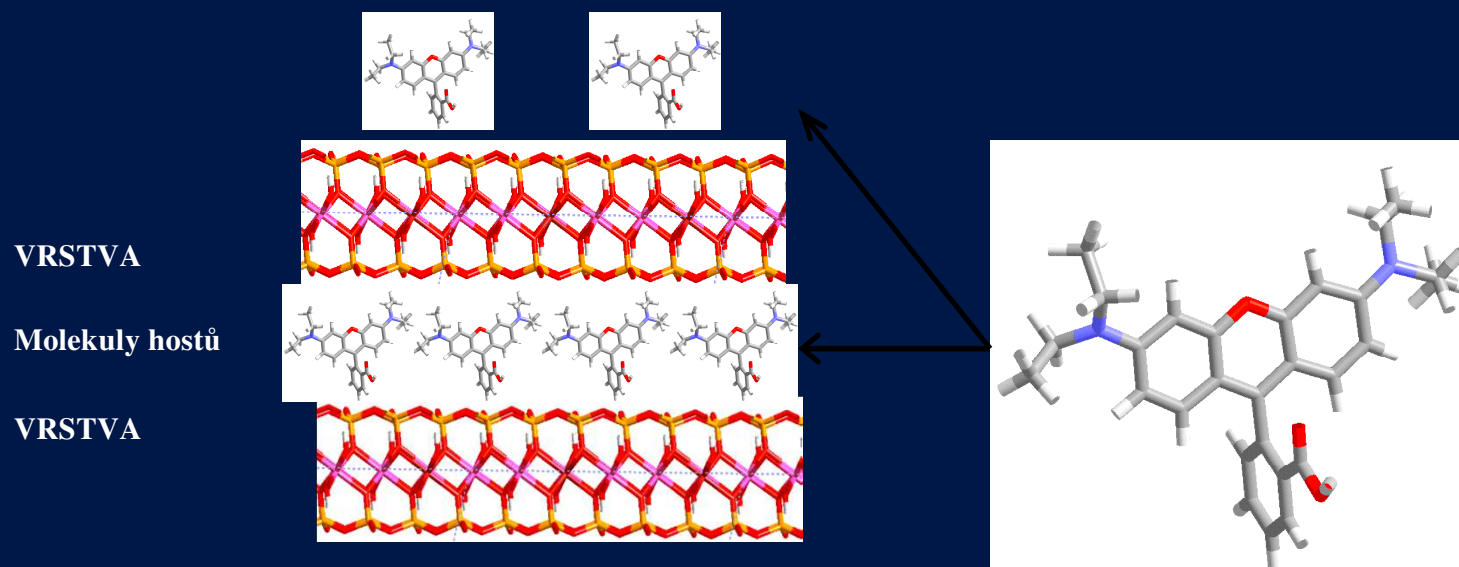
Buňka montmorillonitu

Nábojově redukovaný MMT:

Migrace malých mezivrstevných kationtů (Li^+ , Mg^+ , Cu^+) do hexagonálních prohlubní vrstvy nebo do prázdných oktaedrických pozic při zvýšení teploty

→ trvalá redukce vrstevného náboje, kationtové výměnné kapacity (CEC) → možnost řízeného ovlivňování vlastností vzorku

INTERKALACE RHODAMINU B DO MEZIVRSTVÍ A NA POVRCH MONTMORILLONITU

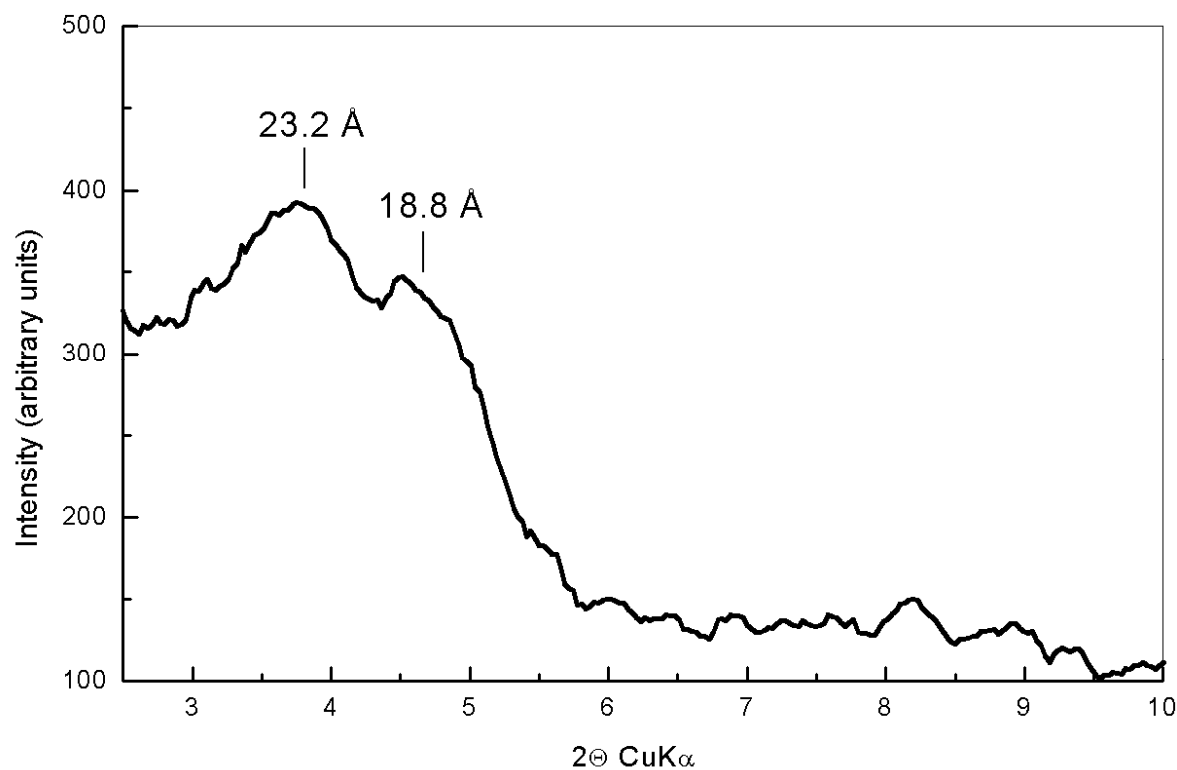


Cloisite Na+ - Nanocor typ Wyoming,

$(\text{Na}_{0.67}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{0.02})_{0.70}(\text{Al}_{2.90}\text{Mg}_{0.59}\text{Fe}^{3+}_{0.49}\text{Ti}_{0.01})_{3.99}(\text{Si}_{7.92}\text{Al}_{0.08})_{8.0}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ CEC: 101 meq/100g and $d = 1.2$ nm.

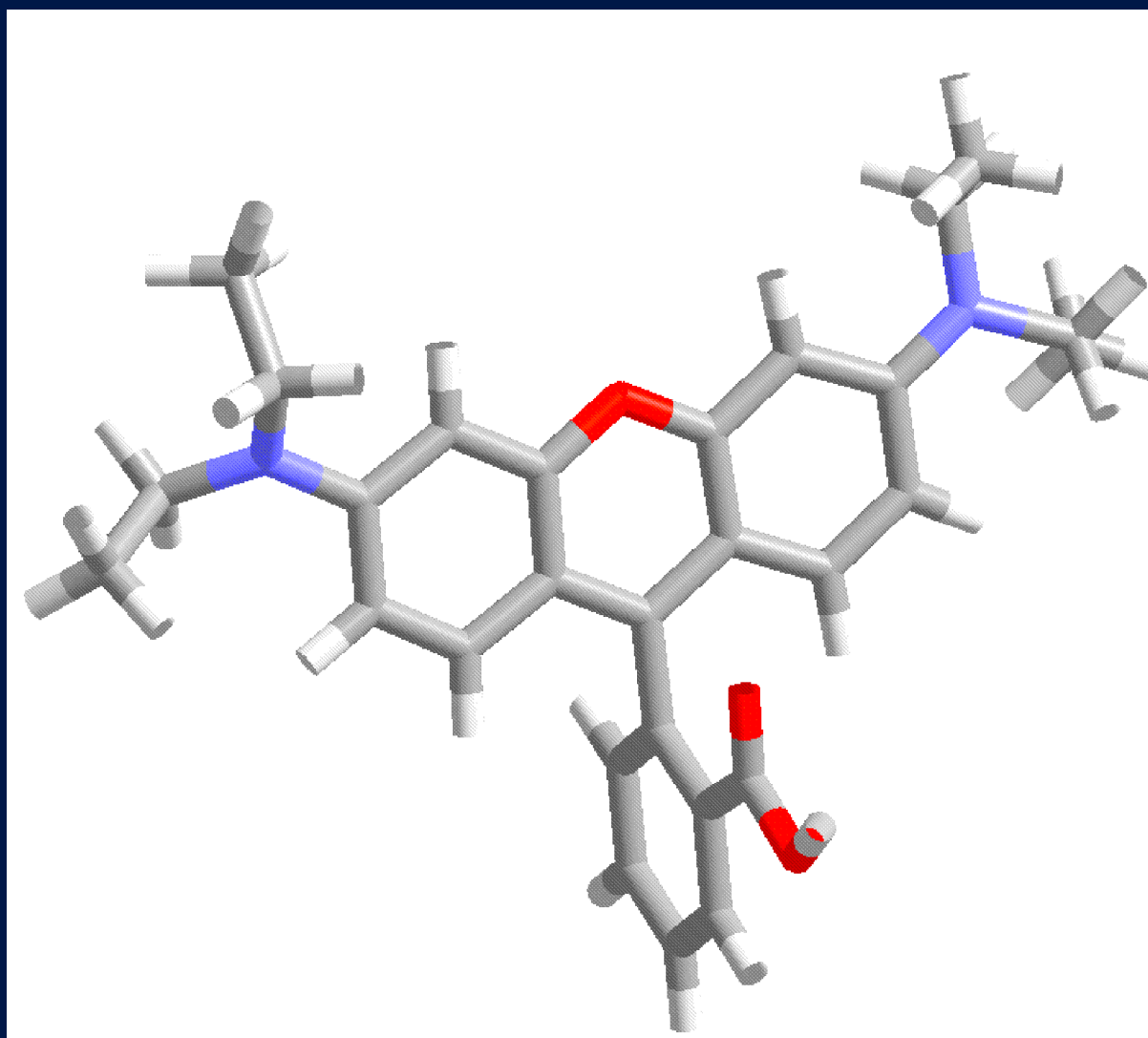
Vývoj nových materiálů se zajímavými optickými vlastnostmi pro využití v optoelektronických zařízeních

Rtg. prášková difrakce



Mezirovinná vzdálenost 18 Å a 23 Å – dvě fáze

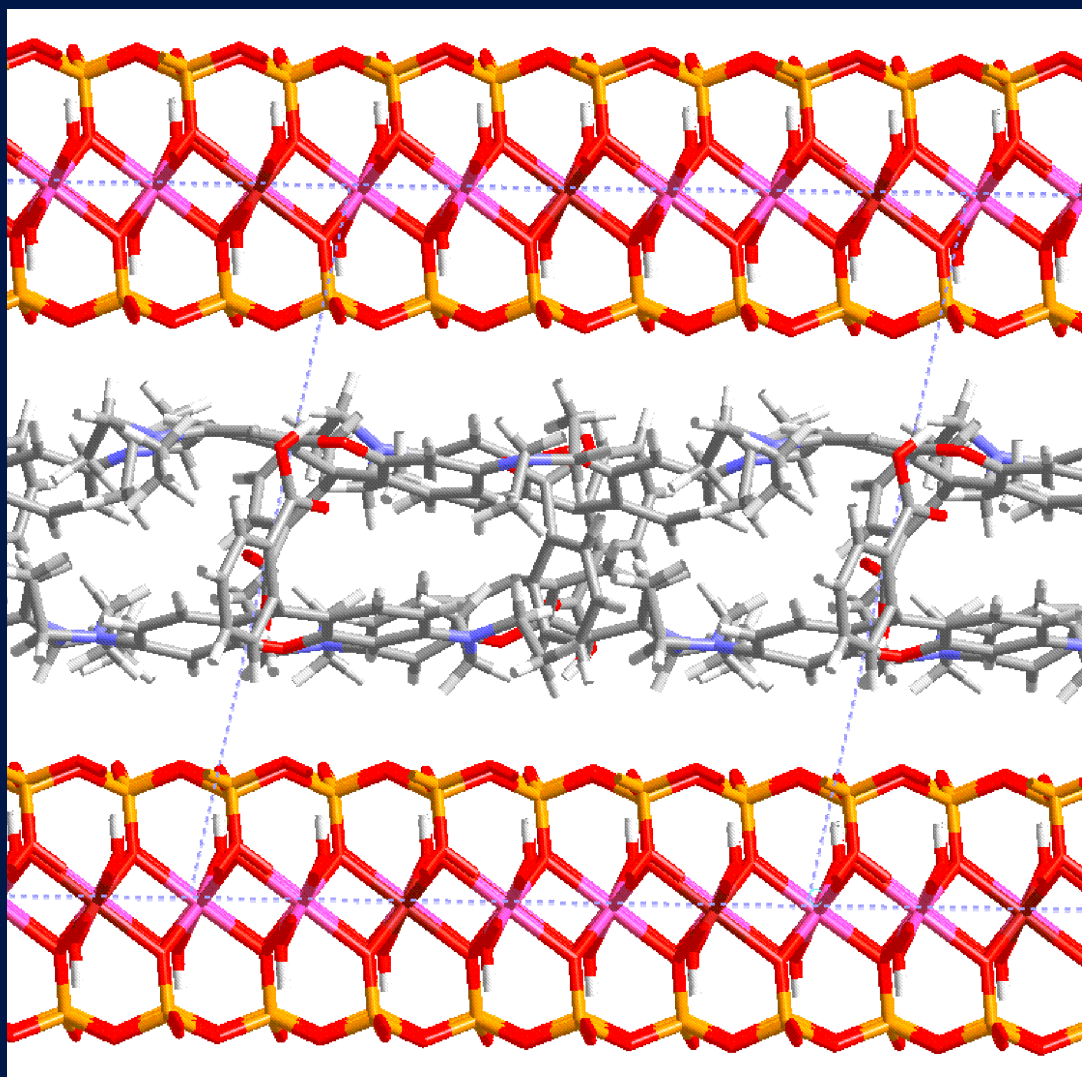
Kation rhodaminu B minimalizovaný ve vakuu s použitím Universal force field



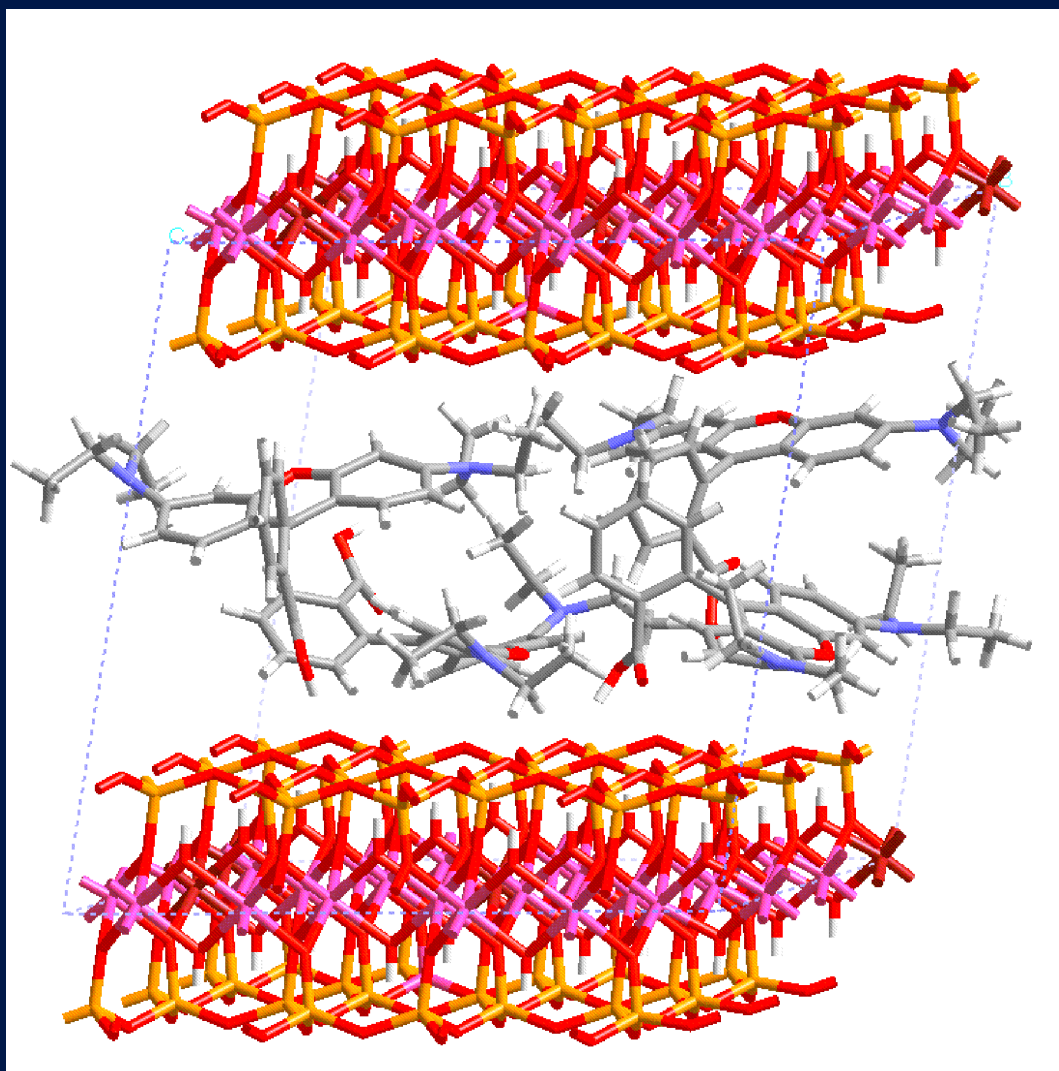
Koncentrace rhodaminu B v interkalačním roztoku a odpovídající hodnoty koncentrace hostů v montmorillonitu s mezirovinnou vzdáleností určenou z rtg. práškové difrakce.

Vzorek No:	Koncentrace rhodaminu B v interkalačním roztoku [mol.dm ⁻³]	Množství rhodaminu B absorbovaného do montmorillonitu [mmol.g ⁻¹]	Mezirovinná vzdálenost získaná z rtg. difrakce d_{001} [Å]	
			1. maximum	2. maximum
1	0.00011	0.7060	23.2	18.8
2	0.00046	0.7790	22.9	18.7
3	0.00102	0.7910	21.5	18.7
4	0.00110	0.7960	21.0	18.3
5	0.00370	0.8939	19.7	
6	0.00400	0.8981	18.6	
7	0.00399	0.9045	18.1	

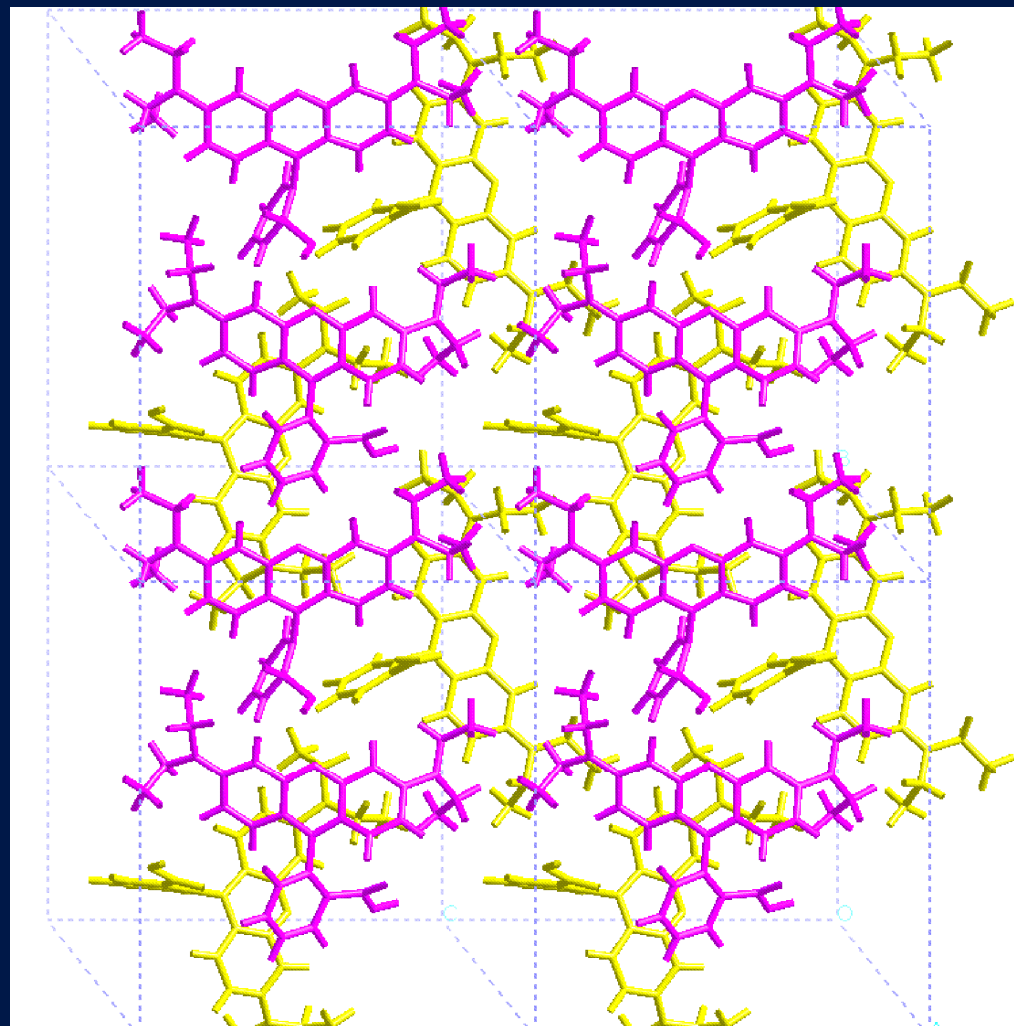
Boční pohled na interkalovanou strukturu fáze 18 Å
s H dimery, bez mezivrstevné vody.



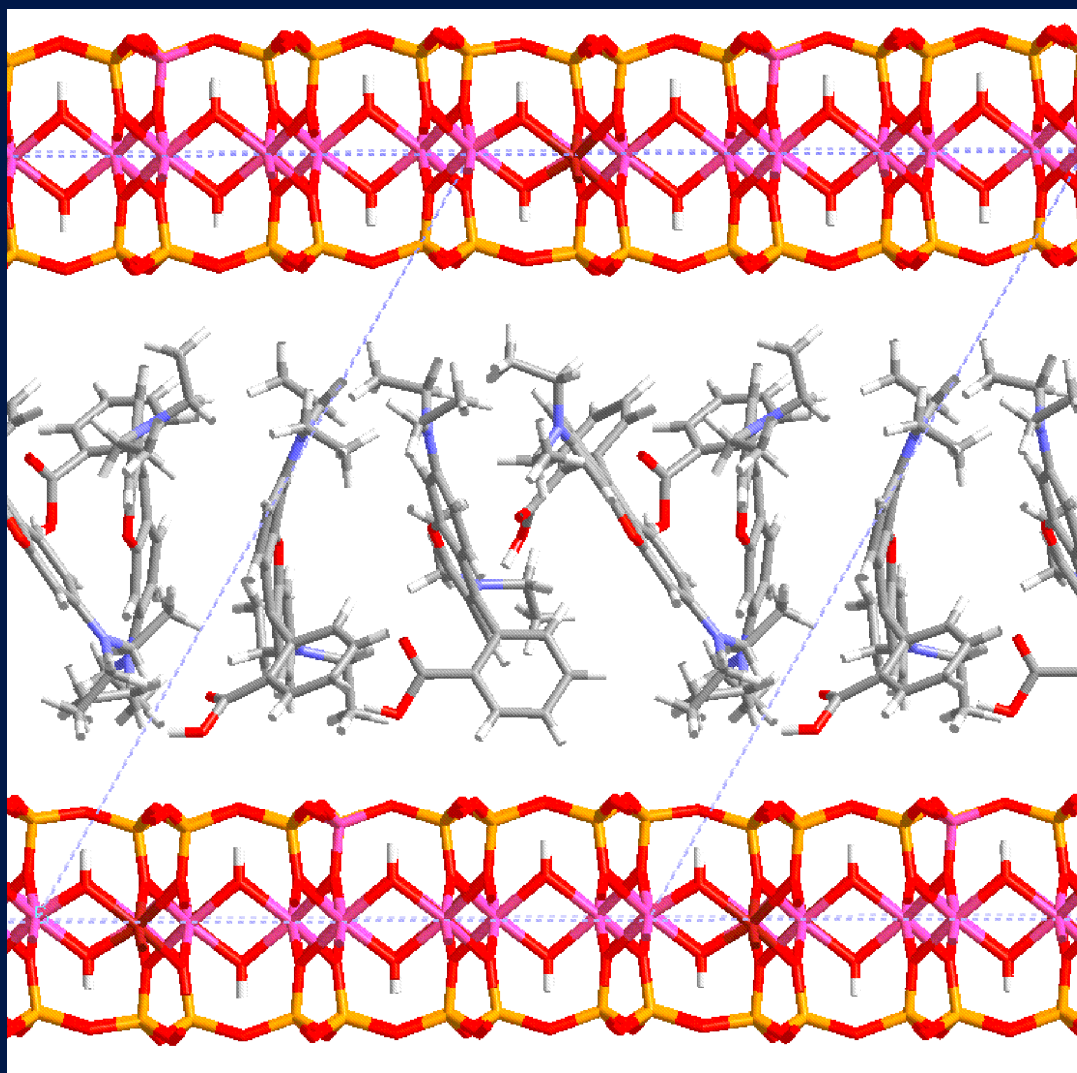
Boční pohled na strukturu fáze 18 Å, s
dvouvrstevným uspořádáním monomerů



Pohled shora na fázi 18 Å s monomerním
uspořádáním rhodaminu B ve dvou vrstvách.



Boční pohled na fázi 23 Å, struktura s monovrstevným
uspořádáním rhodaminu B

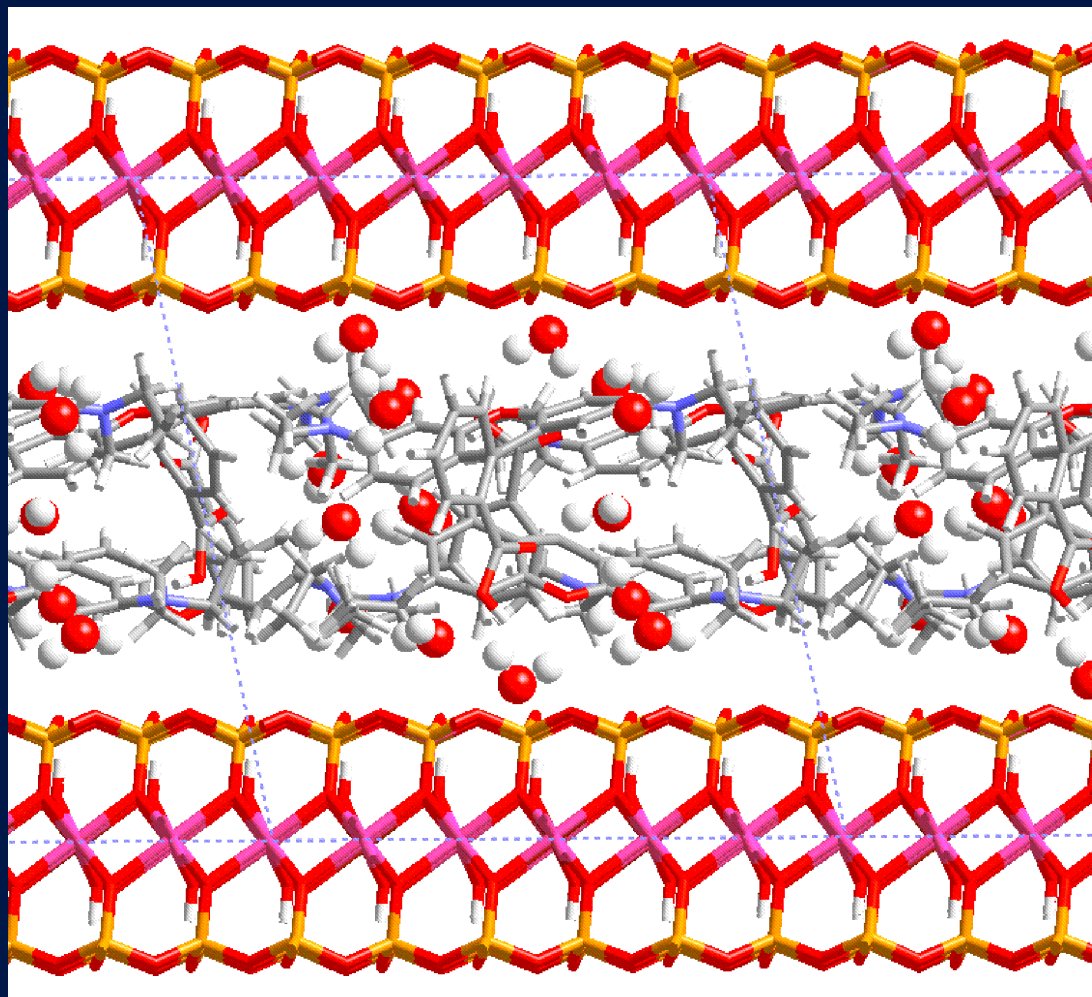


Souhrn výsledků modelování. Mezirovinná vzdálenost a celková energie pro fáze 18 Å a 23 Å s různým uspořádáním hostů a množstvím vody v mezivrstvách. Hodnoty jsou vztaženy na jednu supercelu $3a \times 2b \times 1c$.

Fáze	Model no:	Struktura	Počet molekul vody	Mezirovinná vzdálenost d_{001} (Å)	Celková energie (kcal/mol)
18 Å	1	H-dimer	Bez vody	18.1	876
18 Å	2	H-dimer	4	18.1	1052
18 Å	3	H-dimer	8	18.1	1133
18 Å	4	H-dimer	16	18.1	1425
18 Å	5	H-dimer*	32*	22.4*	3003*
18 Å	6	Monomery-dvouvrstva	Bez vody	18.1	842
18 Å	7	Monomery-dvouvrstva	8	18.1	1030
23 Å	8	Monomery-dimery monovrstva	Bez vody	21 - 25	630 - 790
23 Å	9	Monomery-dimery monovrstva	16	22.4	1491

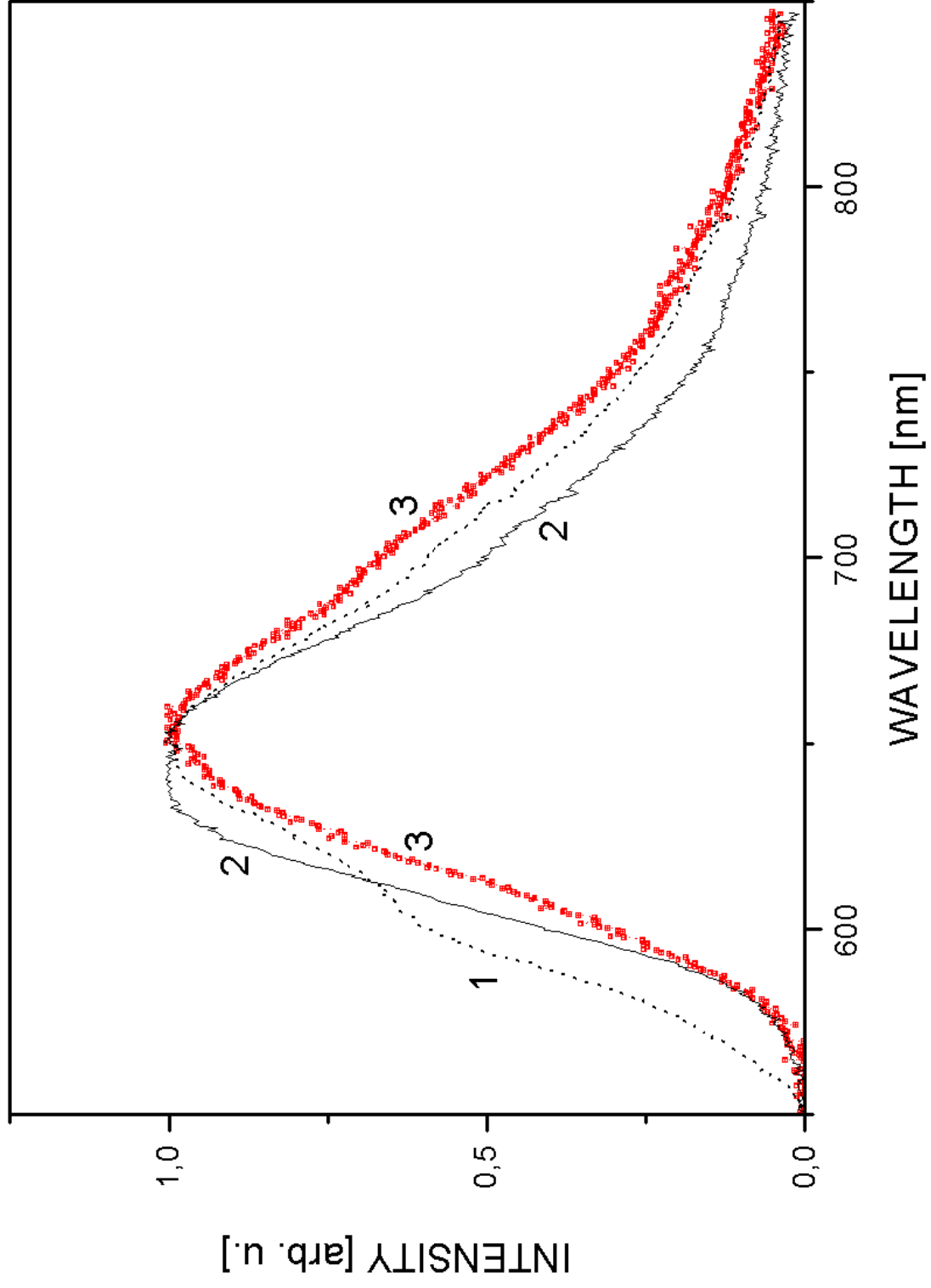
* Převažuje pozice molekul vody mezi vrstvou a hosty.

Boční pohled na H-dimery fáze 18 Å s mezivrstevní vodou, se 16 molekulami vody na jednu $3a \times 2b \times 1c$ supercelu.



Koncentrace rhodaminu B v interkalačním roztoku c_{RhB} , frakce monomerů v interkalačním roztoku w_{mono} , množství rhodaminu B absorbovaného do montmorillonitu a_{RhB} a experimentálně určená mezirovinná vzdálenost d_{001} .

Vzorek No:	Koncentrace RhB v interkalačním roztoku c_{RhB} [mol.dm ⁻³]	Frakce monomerů v interkalačním roztoku. w_{mono}	Množství absorbovaného RhB do montmorillonitu a_{RhB} [mmol.g ⁻¹]	Mezirovinná vzdálenost (exp.) d_{001} [Å]	
1	1.06×10^{-4}	0.891	0.706	22.90	18.70
2	1.10×10^{-3}	0.250	0.796	20.67	18.30
3	4.30×10^{-3}	0.058	1.003	18.40	

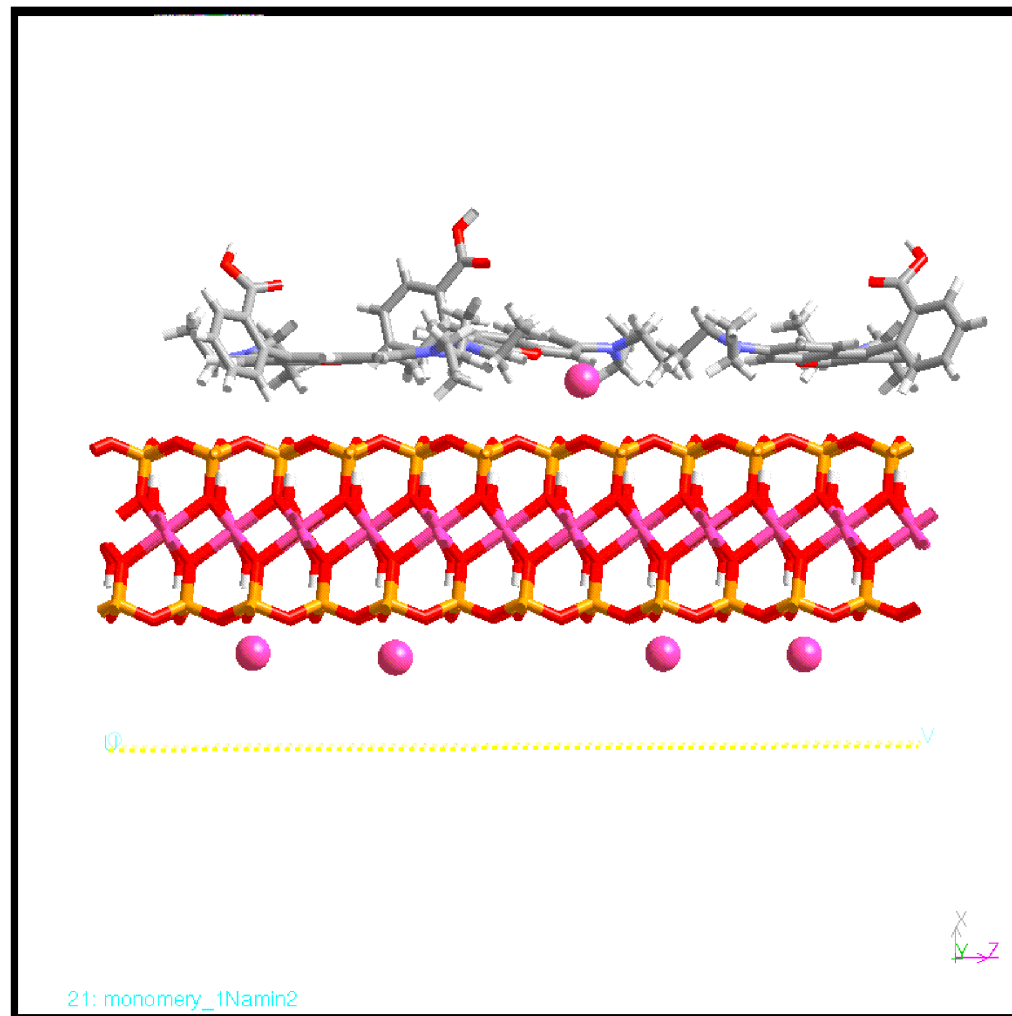


Výsledky fotoluminiscenčních měření pro vzorky 1-3; a_{RhB} - množství RhB absorbovaného do montmorillonitu, $\lambda_{\max}$ – pás maxima, λ_c – vlnová délka odpovídající středu píku, HW – pološířka fotoluminiscenčního pásu.

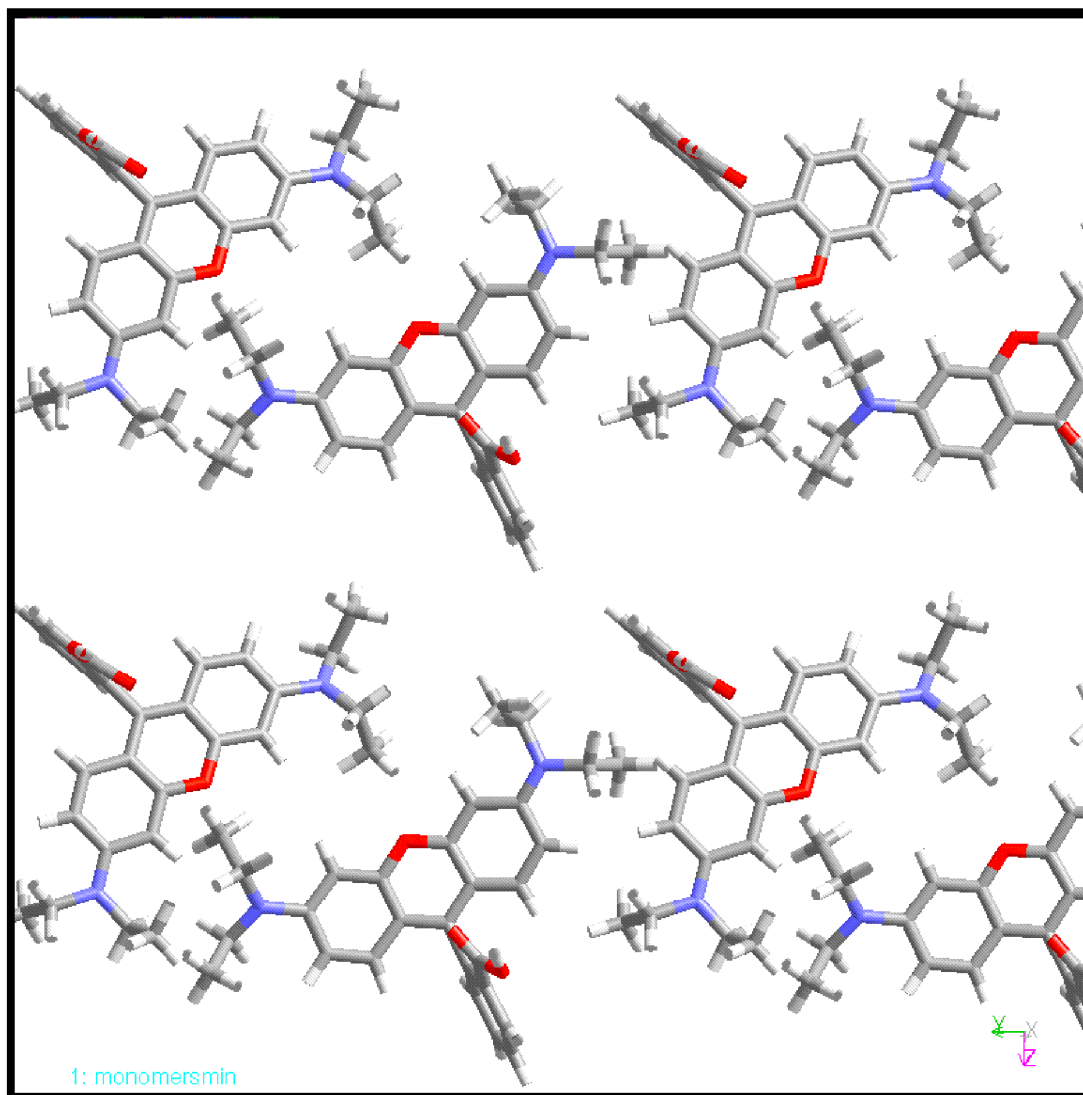
Vzorek no:	a_{RhB} [mmol.g ⁻¹]	$\lambda_{\max}$ [nm]	λ_c [nm]	HW [nm]
1	0.706	650	653	120
2	0.796	644	653	95
3	1.003	655	667	109

He-Ne laser na 543 nm

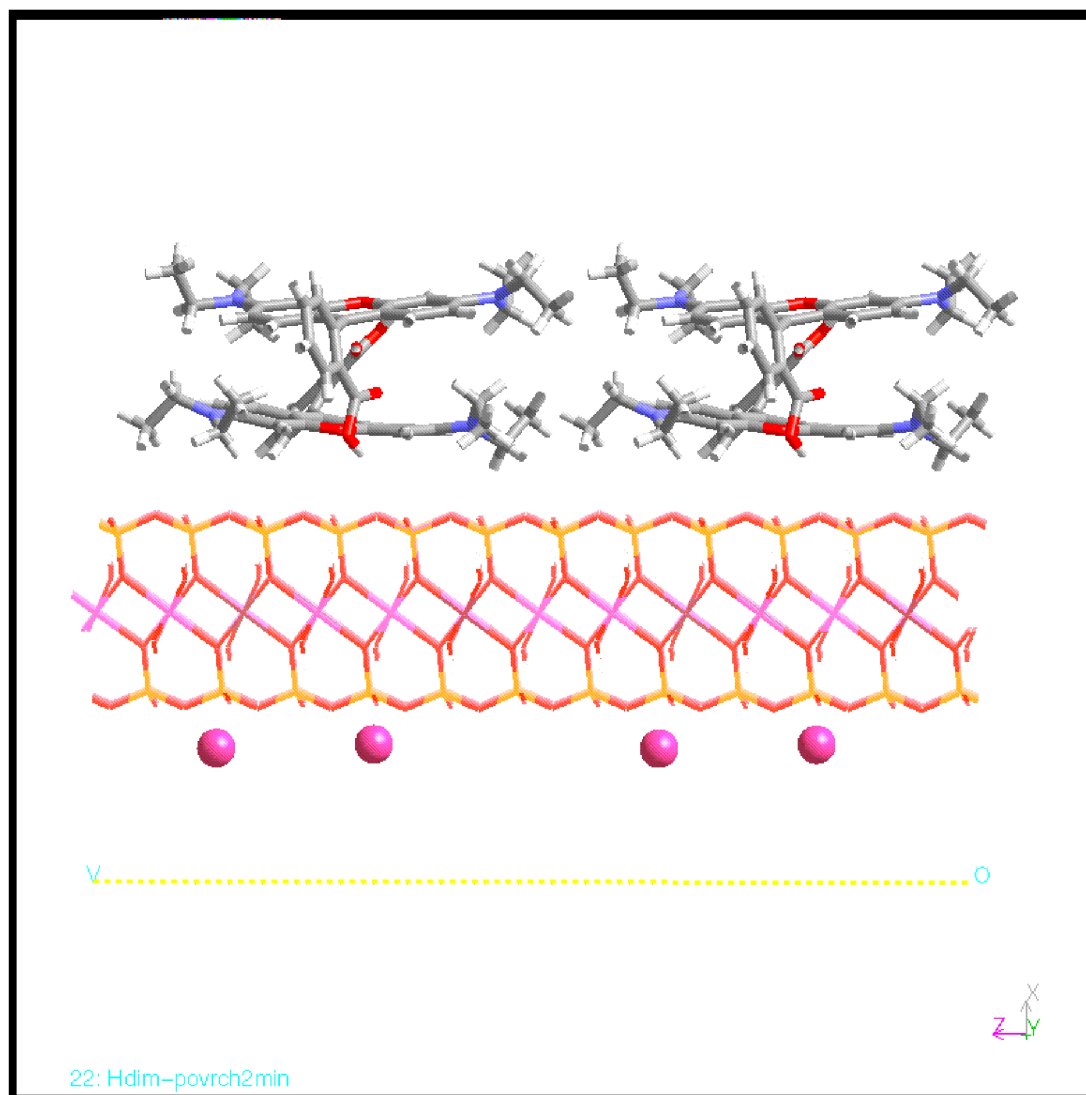
Boční pohled na částečně vyměněný MMT povrch s
jedním Na a třemi na plocho ležícími RhB kationty na
 $6a \times 2b$ supercele vrstvy.



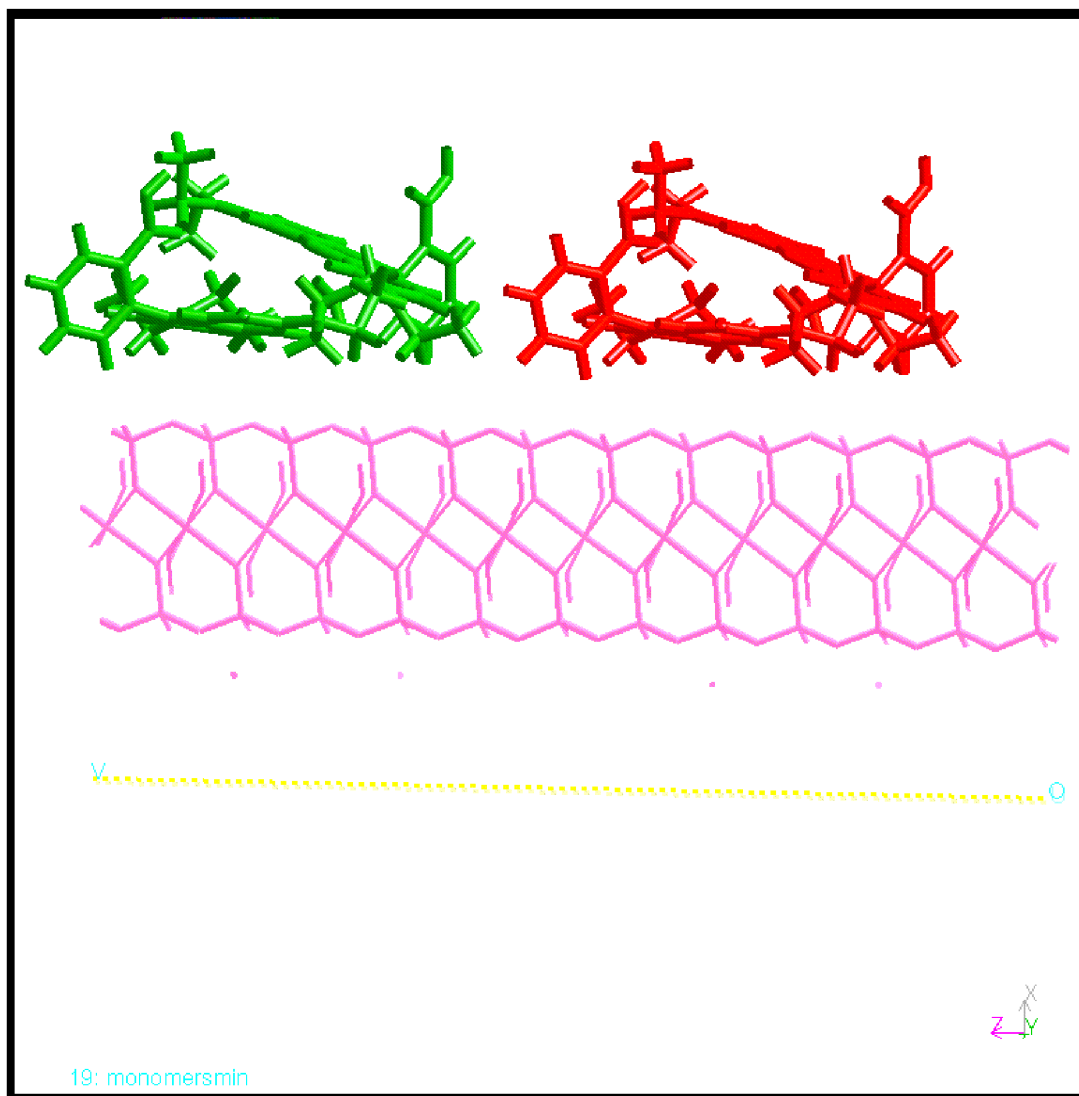
Pohled shora na plně vyměněný povrch MMT se 4 ležícími RhB kationy v monovrstvě ($6a \times 2b$).



Boční pohled na plně vyměněný MMT povrch s
dvěma H dimery ($6a \times 2b$).



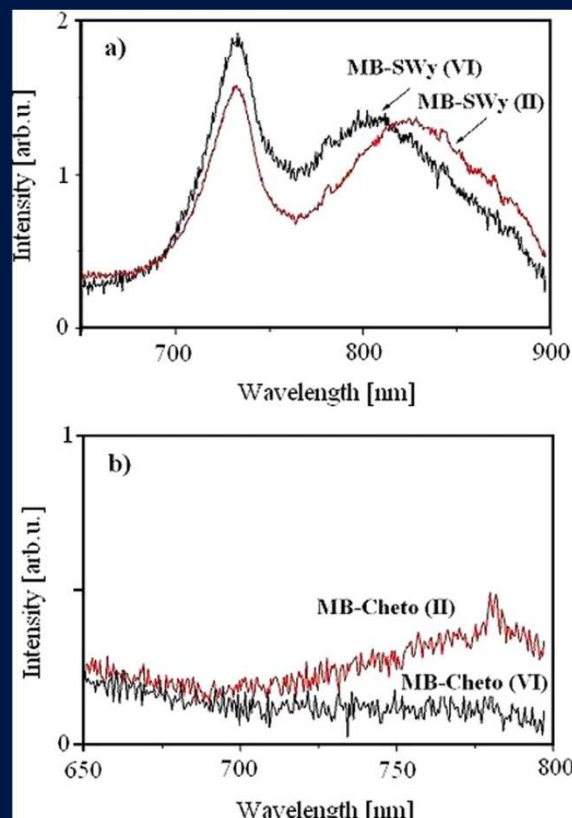
Boční pohled na plně vyměněný povrch MMT se
dvěma J dimery ($6a \times 2b$).



Srovnání celkové energie pro dimery v mezivrství a na povrchu.

	Mezivrství [kcal/mol]	Povrch [kcal/mol]
H - dimer	876	73
J – dimer	790	83

Interkalace metylenové modře do montmorillonitů - změna optických vlastností



Srovnání fluorescence MB pro Wyoming a Cheto při různých koncentracích:

II-nízká, VI-vysoká

Kovář P., Pospíšil M., Malý P., Klika Z., Čapková P., Horáková P., Valášková M. „Molecular modeling of surface modification of Wyoming and Cheto montmorillonite by methylene blue“ *Journal of Molecular Modeling*, 2009, **15**, 1391-1396.

Wyoming vs. Cheto –
rozdíl ve vrstevném náboji:

Vytvořeny 2D supercely $3a \times 4b$,
 $a = 5,208 \text{ Å}$, $b = 9,020 \text{ Å}$;

$q = -8 \text{ el. (Wyoming)}$, $q = -14 \text{ el. (Cheto)}$.

Složení vrstev pro simulace:

Wyoming: $(\text{Al}_{36} \text{Mg}_6 \text{Fe}_6^{3+})(\text{Si}_{94} \text{Al}_2)\text{O}_{240}(\text{OH})_{48}$

Cheto: $(\text{Al}_{34} \text{Mg}_{12} \text{Fe}_2^{3+})(\text{Si}_{94} \text{Al}_2)\text{O}_{240}(\text{OH})_{48}$

MB: $q = +1 \text{ el.}$

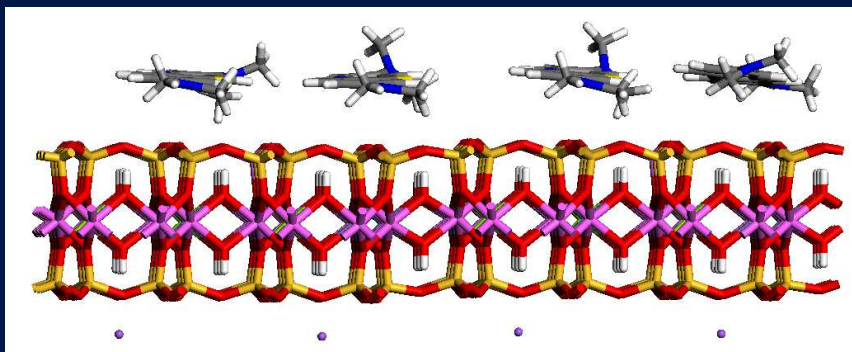


Porovnávána struktura modelů s různou koncentrací hostů a jejich energetická charakteristika při úplné a částečné výměně.

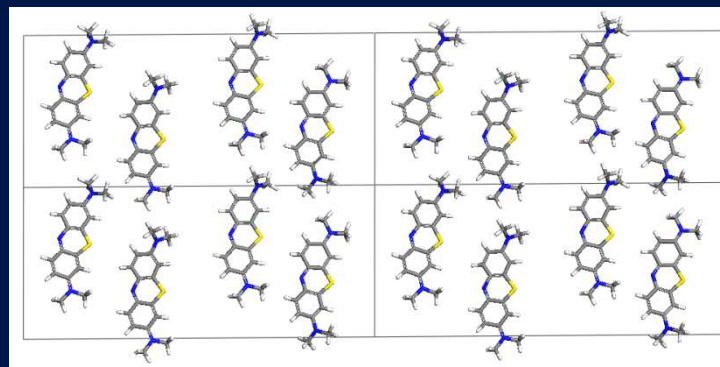
Hlavní výsledky simulací:

Sublimační energie pro Wyoming nemá lokální energetické minimum v závislosti na koncentraci → výměna Na^+ může být až ze 100 %.

Všechny koncentrace vykazují paralelní uspořádání vůči vrstvě



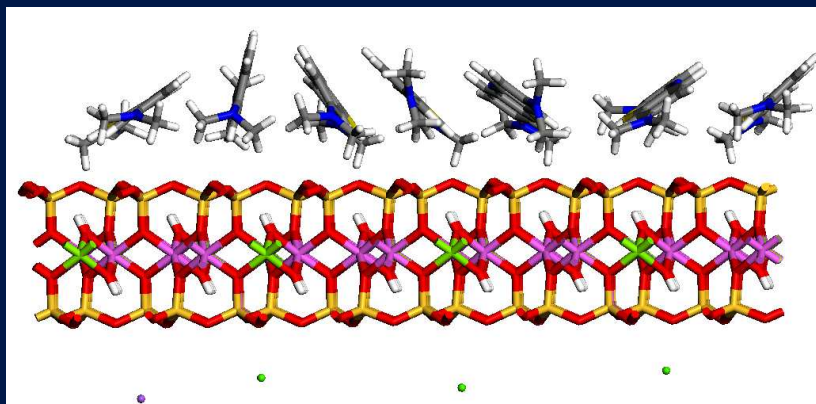
Wyoming + MB 100% CEC – pohled z boku



horní pohled

Cheto – upřednostňována menší koncentrace 14 %, 43 % CEC (1–3 MB na vrstvu).

Navíc větší koncentrace vede k různě skloněnému uspořádání a zhášení fluorescence



Cheto + MB 100% CEC
pohled z boku

Rozdílná fluorescence pro Wyoming a Cheto:

- větší interakce mezi hosty a vrstvou
- rozdílná vzájemná repulsivní interakce na povrchu – díky různým kationtům (Na^+ u Wyomingu, resp. Ca^{2+} u Cheta):

Interakce mezi hosty a vrstvou: -141 ± 13 kcal/mol (Wyoming)
 -281 ± 34 kcal/mol (Cheto)

Repulse mezi hosty a kompenzujícími kationty:
 138 ± 5 kcal/mol (Wyoming)
 457 ± 30 kcal/mol (Cheto)

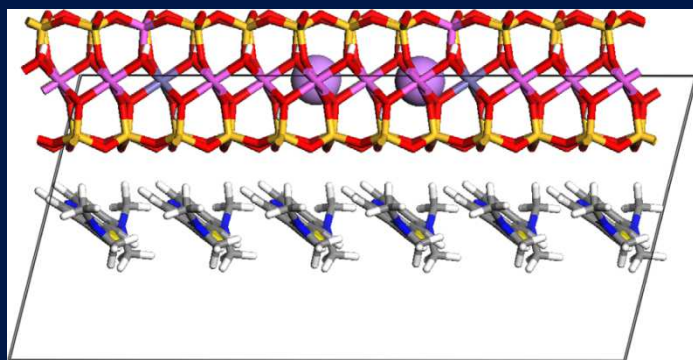
Molekulární modelování interkalovaného a povrchově modifikovaného nábojově redukováného MMT (Wyoming, Cheto) metylénovou modří

Vzorky redukováného Li-MMT (Wyomingu a Cheta) připraveny při různých teplotách (40 °C, 130 °C, 210 °C).

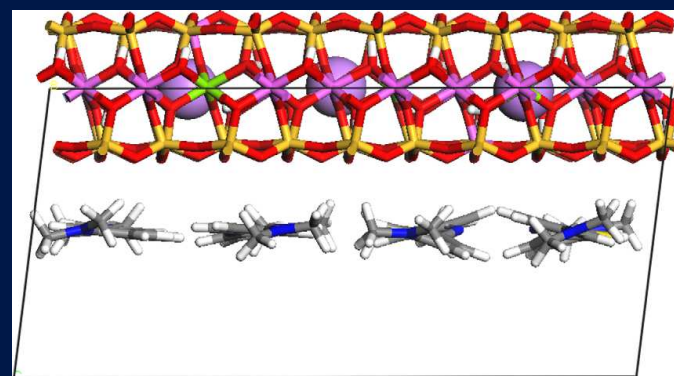
Porovnání struktury mezivrstevného prostoru 3D modelů:

MMT	Teplota [°C]	Q_{Li-exp} [%]	$Q_{Li-model}$ [%]	Li^+ ve vrstvě	d_{001} [Å]	Úhel sklonu [°]
Wyoming	40	12; 0	13	1	15,7	50
	130	25; 41	25; 38	2; 3	13,6; 13,0	40; 10
	210	67; 84	87	6	12,6	-
Cheto	40	19; 21	21	3	18,0	70
	130	59; 67	56; 64	8; 9	13,5; 13,0	40; 10
	210	86; 93	93	13	12,6	-

- Podobný trend pro Wyoming a Cheto týkající se redukce náboje a orientace MB k vrstvě.
- Pro určitou hodnotu Q_{Li} dochází ke kolapsu mezivrstevného prostoru:



Model Wy 130 °C, Q_{Li} = 25 %

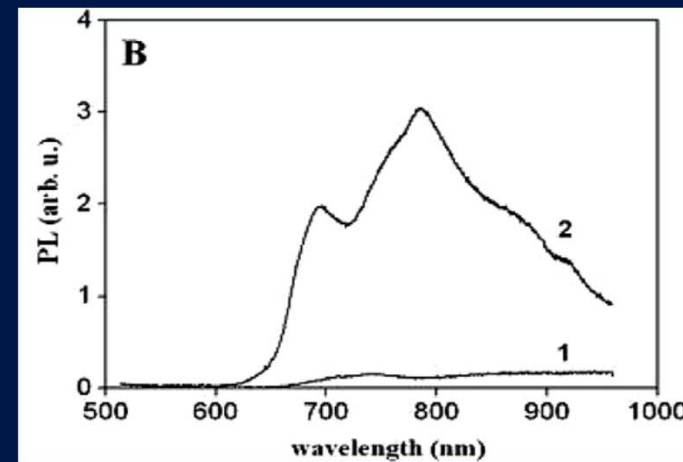
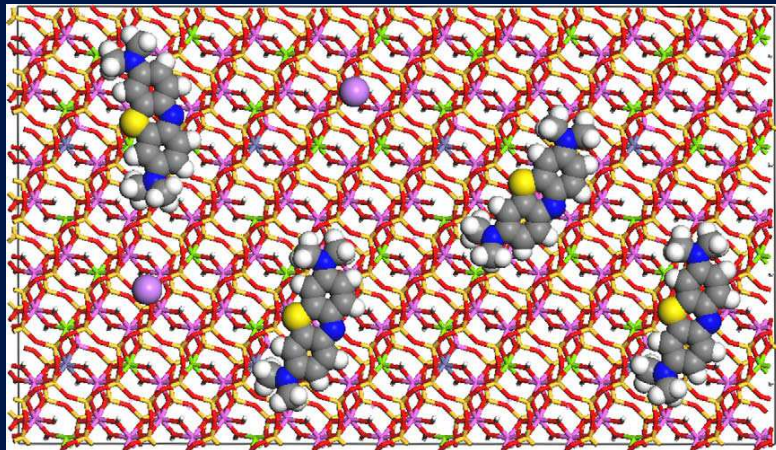


Model Wy 130 °C, Q_{Li} = 38 %

Mezivrství nemá vliv na fluorescence – změna intenzity fluorescence pouze vlivem povrchového uspořádání.

- Povrchová modifikace nábojově redukováného MMT ($Q_{Li} = 84\%$ (Wy), resp. $Q_{Li} = 93\%$ (Ch):
- Významné zvýšení fluorescence při vysokém Q_{Li} a při zmenšování koncentrace MB.

**Na povrchu redukováného MMT (Ch)
MB tvoří izolované monomery.**



Fluorescence pro vzorek Cheto
130°C (1) a pro 210°C (2)

Klika, Z., Pustková, P., Praus, P., Kovář, P., Pospíšil, M., Malý, P., Grygar, T., Kulhánková, L., Čapková, P.
"Fluorescence of reduced charge montmorillonite complexes with methylene blue: Experiments and molecular modeling", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **339**, 416-423

"Užitný vzor (č. dokumentu 19941, C009K/08) s názvem "Fluoreskující jílový interkalát s kationickým barvivem"

ZÁVĚR – rhodamine B, metylenová modř

1. Uspořádání na povrchu a v mezivrstvě je silně ovlivňováno metodou přípravy
2. Povrchová a mezivrstevní struktura pro daný vzorek se liší
3. Závislost na koncentraci je různá pro strukturu na povrchu a v mezivrstvě

Vrstevnaté anorganické struktury - aniontové jíly

Podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH – layered double hydroxides)

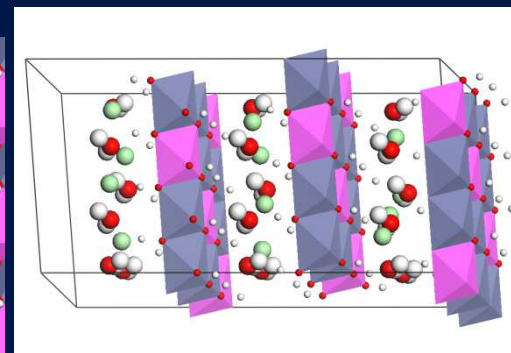
Anorganické vrstevnaté struktury, složení z pravidelně se střídajících **kladně nabitých vrstev** obsahujících dva typy kovových atomů + **mezivrství** s kompenzujícími anionty a molekulami vody.

Atomy ve vrstvách: nejčastěji di- a trivalentní (III. a IV. perioda psp).

Stavební jednotka vrstev:
oktaedr $M(OH)_6$.

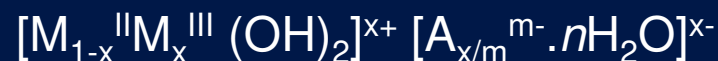


Vrstva LDH



Buňka LDH

Chemické složení:



M^{II} - atom divalentního kovu

M^{III} - atom trivalentního kovu

A - kompenzující anion

x - poměr trojvazných atomů ve vrstvě:

$$0,20 \leq x \leq 0,33$$

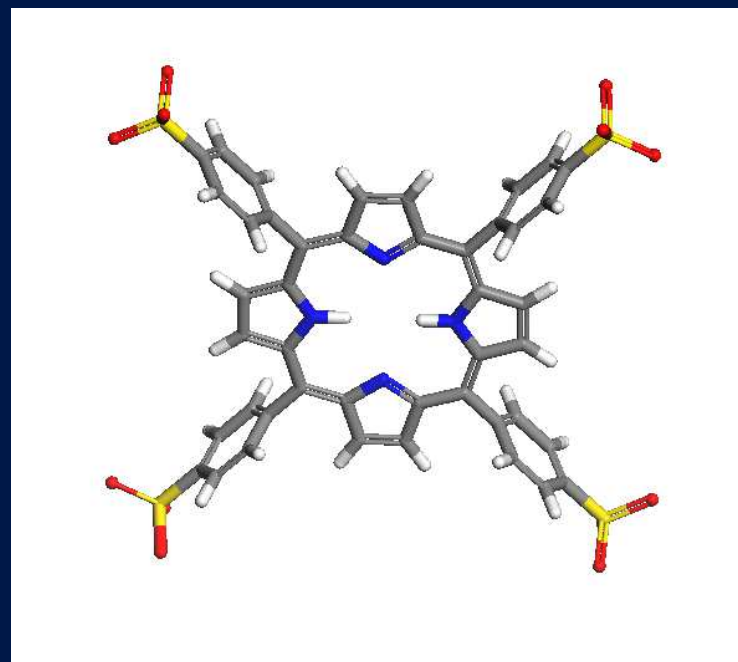
Sideris PJ, Nielsen UG, Gan Z, Grey CP (2008) Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy. Science 321:113–117. doi:10.1126/science.1157581

Nový fotofunkční materiál - Mg_2Al LDH interkalovaný (5,10,15,20-tetrakis (4-sulfofenyl) porfyrinem

exp. TPPS nasycení 75 % AEC,
postavena supercela $6a \times 8a$;
 $a = 3,046 \text{ \AA}$, $q_{\text{vrstva}} = +16 \text{ el.}$

Popis interkalace:
postaveny 3 typy modelů:

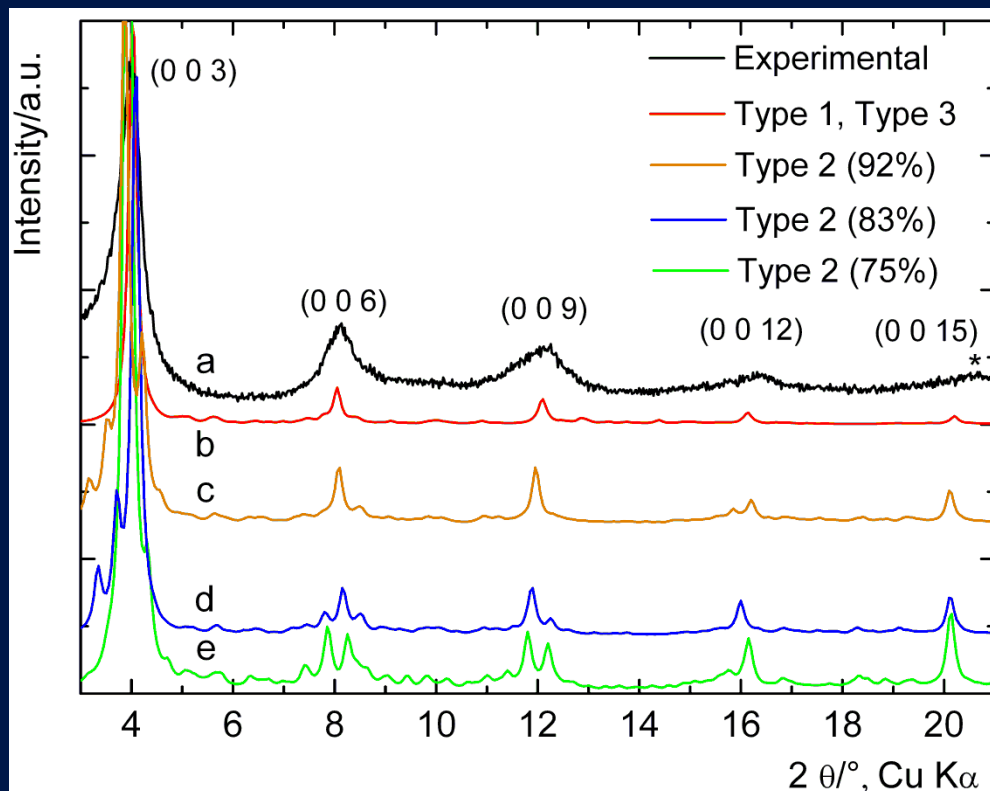
- Typ 1: Model s kompletní výměnou NO_3^- za TPPS^{4-} .
- Typ 2: Modely reprezentující koexistenci 2 fází s celkovým TPPS nasycením 75, 83, 92 %.



5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl) porfyrin

→ vytvoření 12-ti vrstevné supercely – 9, 10 nebo 11 mezivrstev obsahující TPPS^{4-} , zbývající nevyměněné NO_3^- .

- Typ 3: Modely předpokládající koexistenci TPPS^{4-} a NO_3^- v mezivrstvích, tj. pro 75% nasycení 3 TPPS^{4-} a zbytek náboje kompenzován 4 NO_3^- .



Srovnání experimentálního difraktogramu
a vypočtených difraktogramů pro Typ 1-3

Modelování x experiment:

Typ 1 a 3: téměř identické
difraktogramy, 5 bazálních reflexí.

Typ 2: štěpení difrakčních linií kolem
8° a 12°; modely obsahující
sekvence mezivrství:
(TPPS,...,TPPS,NO₃⁻,... NO₃⁻).

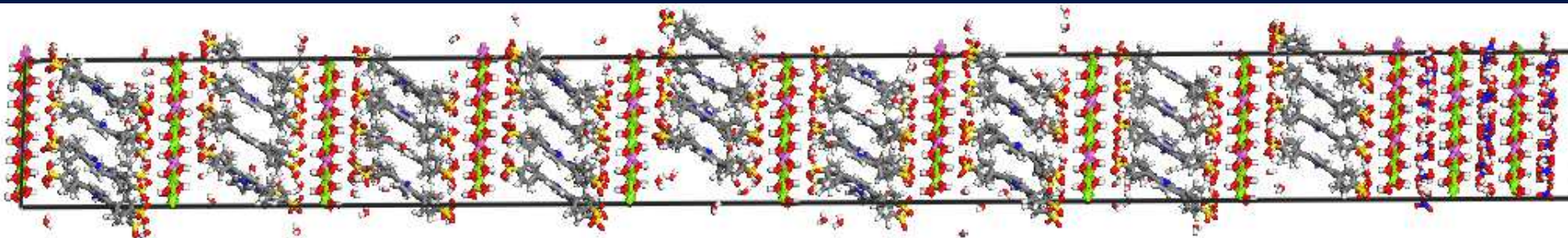
Náhodné střídání mezivrství, např.
(..., TPPS, NO₃⁻, TPPS,TPPS, NO₃⁻,
...) - nesouhlas s difraktogramem.

Experimentální difraktogram – rozšířené bazální reflexe – dáno horší
krystalinitou (MgAl LDH), případné štěpení linií není pozorovatelné – Typy
2 a 3 teoreticky možné.

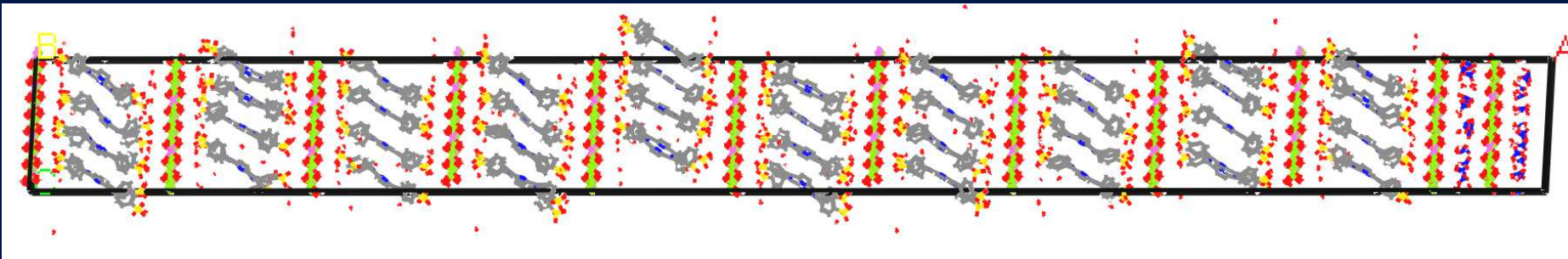
U. Costantino, N. Coletti, M. Nohcetti, *Langmuir*, **15**, (1999), 4454

S. Miyata, *Clays Clay miner*, **31**, (1983), 305

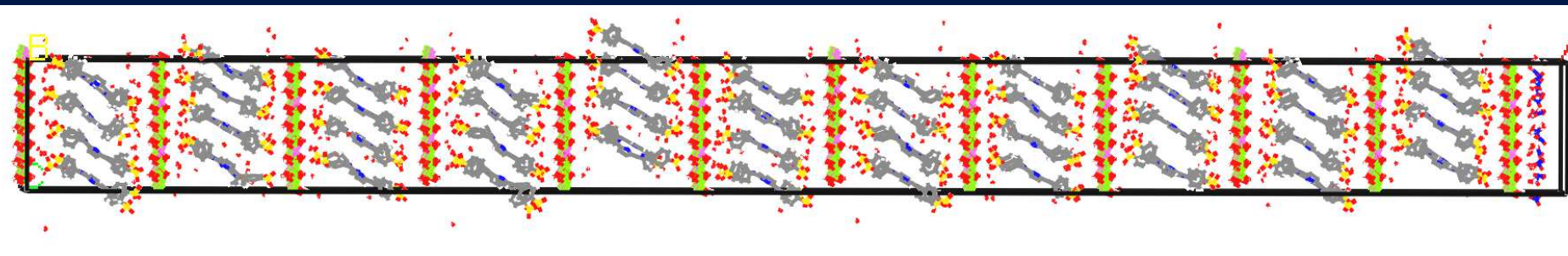
Model s nejpravděpodobnějším uspořádáním (Typ 2 - boční pohled 75%), $C = 9 \times 22,1 + 3 \times 8,77 = 225,21 \text{ Å}$, cca 6 až 8000 atomů v modelu.



Typ 2 – boční pohled 83%, $C = (10 \times 22,1 + 2 \times 8,77) = 238,54 \text{ Å}$.

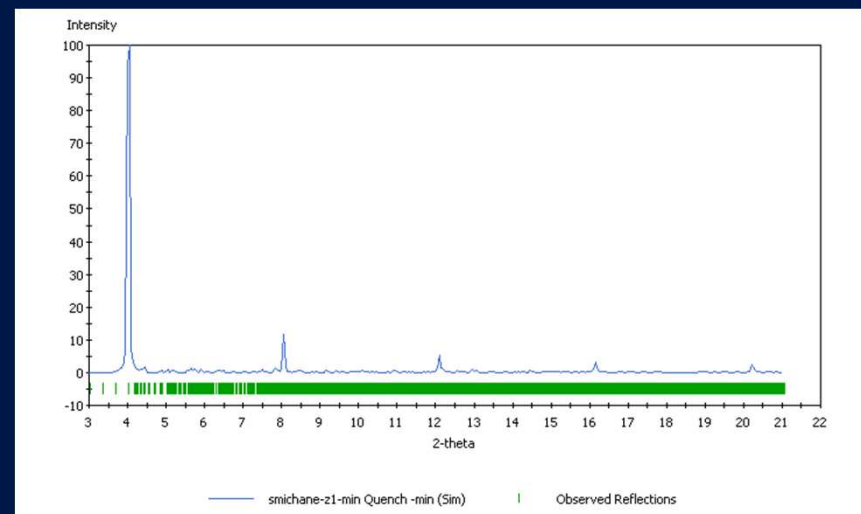
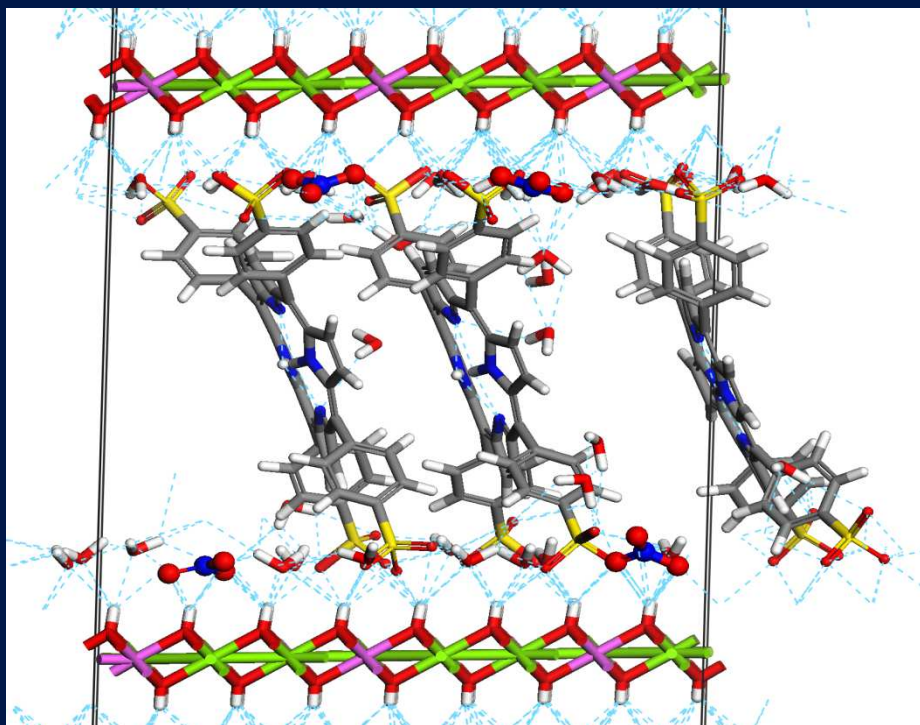
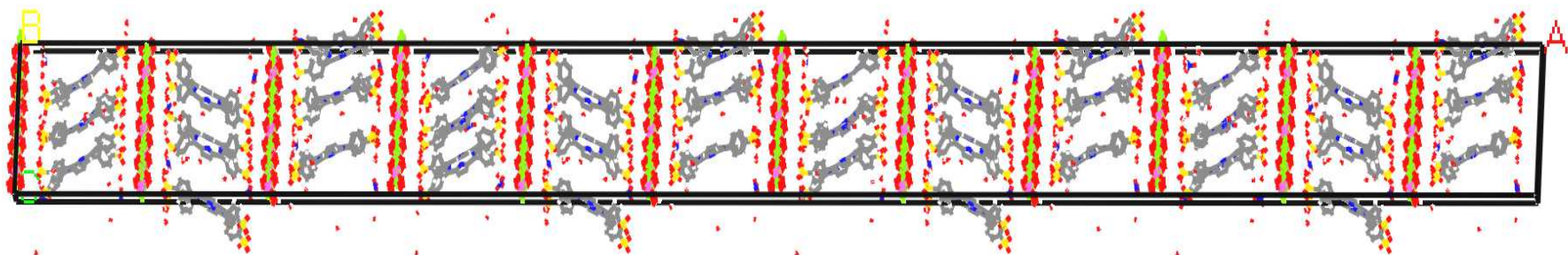


Typ 2 – boční pohled 92%, $C = (11 \times 22,1 + 1 \times 8,77) = 251,87 \text{ Å}$.



Kovář P., Pospíšil, M., Káfuňková, E., Lang, K., Kovanda F., "Mg-Al layered double hydroxides intercalated with porphyrin anions: molecular simulations and experiments", *Journal of Molecular Modeling*, 2010, **16**, 223-233.

Typ 3 - mezivrství se 3 TPPS a 4 NO₃⁻



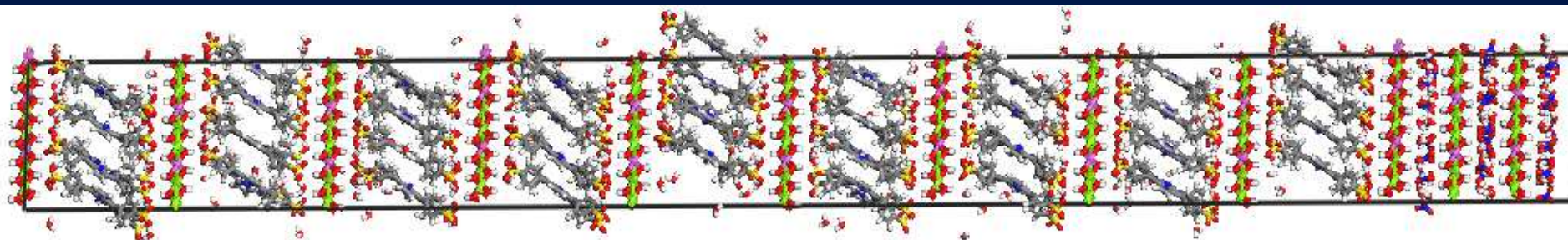
Interakce v mezivrství,

**Celková energie pro modely
Typu 2 a 3:**

Typ 2: $E_{total} = -116960$ kcal/mol

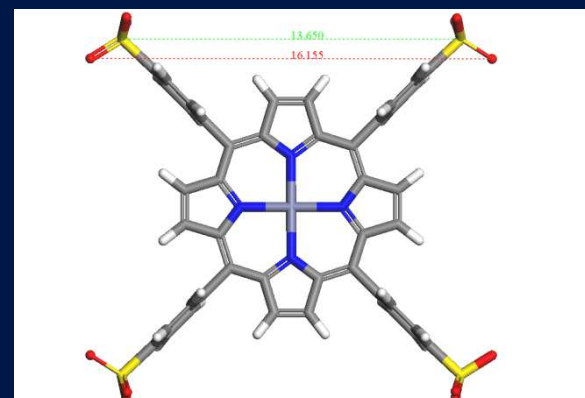
Typ 3: $E_{total} = -46780$ kcal/mol

Typ 2 - boční pohled 75%

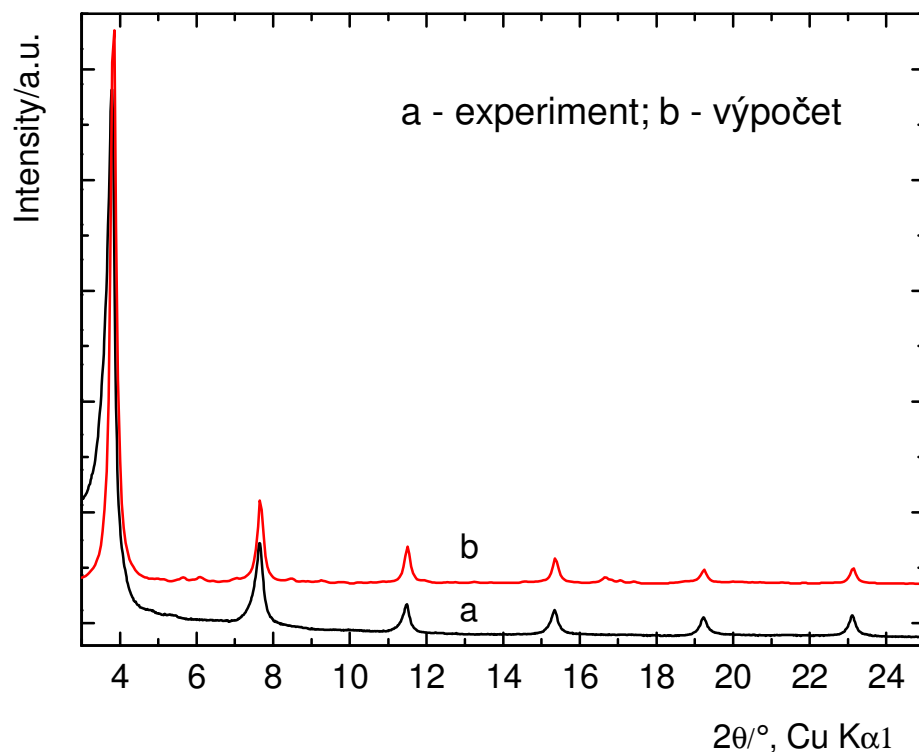


Určení struktury Zn_2Al LDH interkalované ZnTPPS

- výborná krystalinita – detailní vhled do struktury
- kombinace modelování, XRD, elektronových map
- experimentální nasycení ZnTPPS: > 90 % výměnné kapacity
- aproximace modelů se 100% nasycením
- složení modelů (3-vrstevná supercela):
 $[\text{Zn}_{192}\text{Al}_{96}(\text{OH})_{576}][(\text{ZnTPPS})_{24} \cdot 192 \text{H}_2\text{O}]$



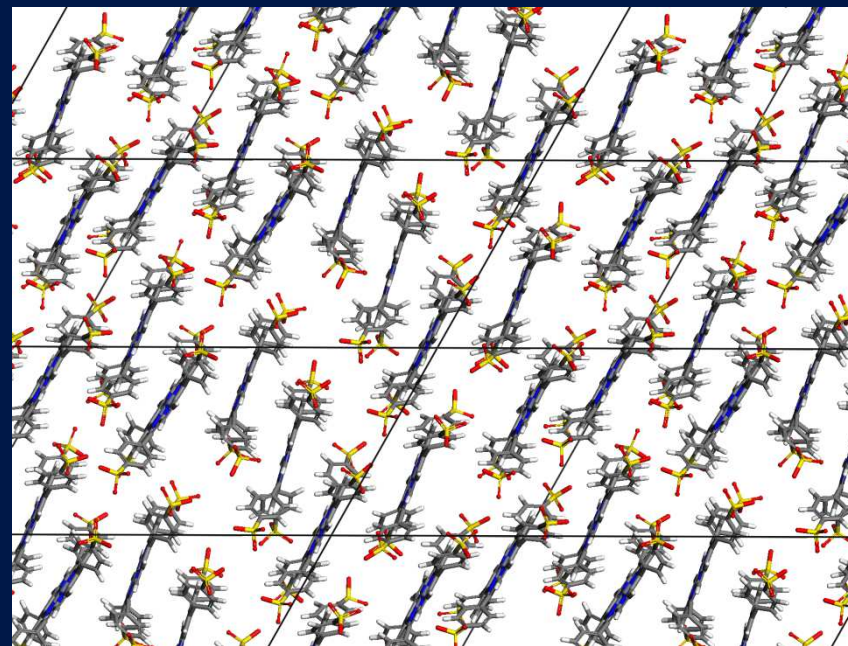
Zn^{II} -(5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl) porfyrin) -ZnTPPS



Bazální reflexe interkalátu Zn_2Al LDH-ZnTPPS

slabé reflexe mezi $5\text{--}6^\circ$ a $15\text{--}18^\circ$ –
vnucená periodicitá centrálních Zn
atomů v ZnTPPS

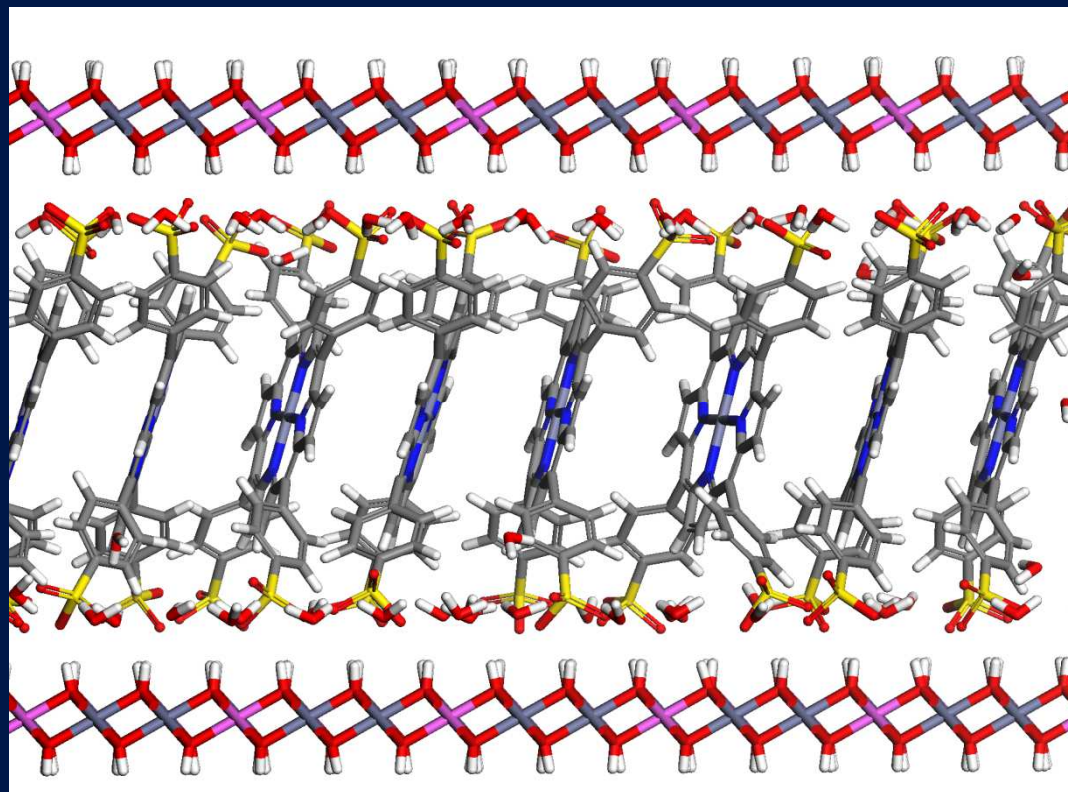
→ neuspořádanost v Zn pozicích



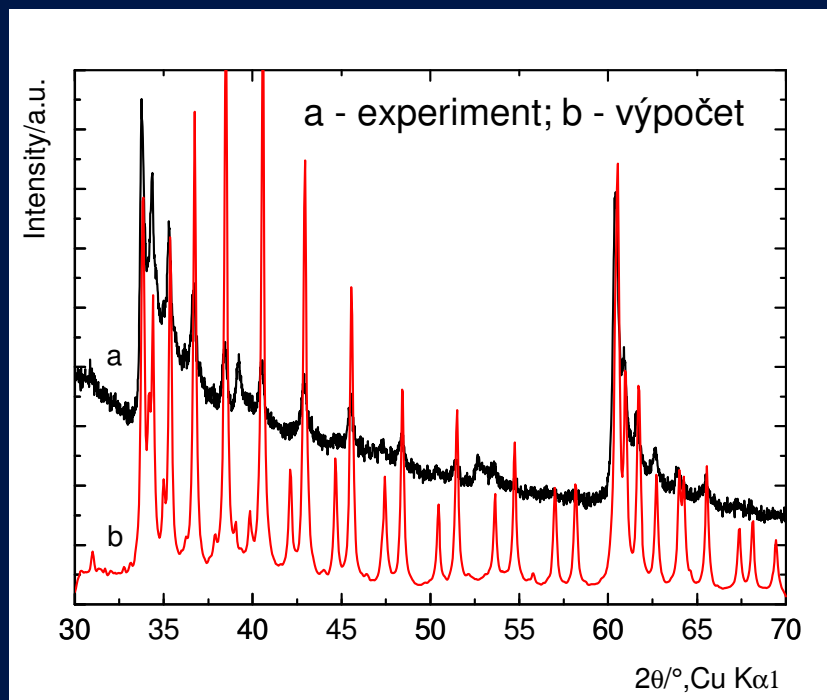
Uspořádání mezivrstevného prostoru-horní pohled

konfigurace s minimální energií,
horizontální posun hostů: $1/3\text{--}1/2$
rozměru hosta vzdálenost mezi Zn
atomy $7,6 \pm 1,4 \text{ \AA}$, odchylka
porfyrinových jader do 10°

Boční pohled na mezivrství



Skloněná orientace hostů k vrstvě $\alpha_{\text{normála}} = 14 \pm 4^\circ$; Zn atomy v polovině mezivrství $11,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$; molekuly vody u vrstev; vzdálenost hostů: $5 - 6 \text{ \AA}$



Nebazální reflexe interkalátu Zn_2Al LDH-ZnTPPS

Maximální odchylka mřížových parametrů a poloh vrstev:
 $\alpha = \beta = 90 \pm 0,3^\circ$; max. posun vrstev do 0,5 Å.

Eva Káfuňková, Christine Taviot-Guého, Petr Bezdička, Mariana Klementová, Petr Kovář, Pavel Kubát, Jiří Mosinger, Miroslav Pospíšil, and Kamil Lang **Porphyrins Intercalated in Zn/Al and Mg/Al Layered Double Hydroxides: Properties and Structural Arrangement.** *Chemistry of Materials*, 2010, 22, 2481-2490.

Závěr

- Molekulární simulace jsou vhodnou a silnou metodou pro strukturní analýzu interkalovaných jílců. S pomocí experimentálních výsledků lze vyřešit mezivrstevné i povrchové uspořádání.
- Výhodou je rychlost výpočtu pravděpodobné struktury pro řádově desetitisíce atomů.
- Správnost výsledků závisí na volbě vhodného silového pole a je třeba porovnat vypočtenou a experimentálně určenou strukturu.
- Se vzrůstající složitostí řešených neuspořádaných struktur budou i nadále molekulární simulace vhodným nástrojem pro stále přesnější parametrický popis modelů.

Děkuji za pozornost :-)