

# OTKA projekt záró szakmai beszámoló

K75328

A projekt során végzett kutatómunkánkban, a munkatervnek megfelelően, a következő hat témakörben végeztünk kutatásokat: (i) Lipid membránokkal kapcsolatos problémák vizsgálata, (ii) légkörkémiával kapcsolatos problémák vizsgálata, (iii) a fluid határfelület molekuláris szerkezetének vizsgálata, (iv) polimer és tenzid víz felületén történő kompetitív adszorpciójának vizsgálata, (v) víz magnetit felületén történő adszorpciójának vizsgálata, és (vi) szuperkritikus rendszerek szerkezeti és termodinamikai tulajdonságainak vizsgálata. A munka során kapott főbb eredmények a következők voltak.

## 1. Lipid membránokkal kapcsolatos problémák vizsgálata

**A. Lipid/gangliozid elegy membrán vizsgálata.** E munkánk során DOPC foszfolipid kettős rétegbe ágyazott GM1 gangliozid molekulák tulajdonságait vizsgáltuk végtelenül híg (rétegenként csak 1-1 GM1 molekulát tartalmazó) rendszerben. Vizsgálatunk során megállapítottuk, hogy a GM1 molekula fejcsoportjának kétféle egyensúlyi orientációja van. Az első esetben a fejcsoport Glc1-Gal2-GalNAc4-Glc5 ága a membránfelszínre nagyjából merőlegesen állva kifelé mutat a membránból, míg a másik esetben a felszínnel nagyjából párhuzamosan, a membránba ágyazódva fekszik. E viselkedés vélhetőleg összefügg a GM1 molekula biológiai szerepével, megkönnyítve a molekula receptorfehérjék által történő felismerését. A GM1 molekula láncai orientációsan rendezettebbnek bizonyultak a DOPC láncoknál, mindazonáltal egy GM1 szomszéd jelenléte a DOPC láncok rendezetlenebbé válásához vezetett.

**B. Anesztetikumokat tartalmazó lipid membránok vizsgálata.** Munkánk során négy általános anesztetikumot: kloroformot, dietil-étert, halotánt illetve enfluránt tartalmazó dipalmitoil-foszfátidilkolin (DPPC) membránok szimulációját végeztük el 1 illetve 1000 bar nyomáson. Referenciarendszerként a tiszta DPPC membrán szimulációját is elvégeztük e nyomásokon.

Eredményeink arra a következtetésre vezettek, hogy azonos biológiai hatásuk ellenére a különböző anesztetikus hatású molekulák különböző módon változtatják meg a membrán molekuláris szerkezetét. Mindazonáltal két olyan szerkezeti változást is megfigyeltünk az összes anesztetikum jelenlétében, mellyel ellenkező irányú változást okozott a nyomás növelése, és így összefügghetnek az anesztetikumok hatásmechanizmusával, egyúttal

magyarázhatják e hatás nagy nyomáson való, kísérletileg megfigyelt megszűnését is. Az első ilyen hatás a membrán laterális expanziója, azaz a DPPC molekulák felületi sűrűségének csökkenése, míg a másik hatás az anesztetikumok közelében lévő lipid láncok rendezettségének, nyújtottságának lokális csökkenése anesztetikumok jelenlétében. Eredményeink egyértelműen cáfolták azt a korábbi hipotézist, mi szerint az anesztetikumok nagy nyomáson asszociálódnának a membránban, azonban összhangban vannak a hatásmechanizmus lehetséges magyarázataul szolgáló, közel fél évszázados „kritikus térfogat” hipotézissel.

## 2. Légkörkémiával kapcsolatos problémák vizsgálata

E témakörben vizsgáltuk benzaldehid, acetaldehid, oxálsav, illetve hidroxiaceton jégen, valamint víz koromszemcséken illetve oxálsav és különböző hidrofil és hidrofób önszerveződő monorétegeket tartalmazó aeroszol részecskék felületén történő adszorpcióját. Kis molekulák jégen történő adszorpciójára vonatkozó kutatásaink során vizsgáltuk a molekulán belüli többféle, esetleg különböző funkciós csoport hatását az adszorpcióra, illetve e csoportok versengését az adszorpció során. A víz adszorpciójára vonatkozó vizsgálataink során koromszemcse adszorbens esetén vizsgáltuk a koromszemcsékben található üregek, pórusok méretének, alakjának, illetve viszonylag hidrofil részletek jelenlétének hatását az adszorpcióra az irodalomban eddig használatosnál lényegesen pontosabb korom modellek segítségével. Oxálsav aeroszolok esetében vizsgáltuk az oxálsav aggregátumok méretét, valamint az adszorpció hőmérséklet- összetétel-, és nyomásfüggését, illetve a rendszer fázisdiagramját, míg az önszerveződő monorétegek esetén vizsgáltuk a hidrofil és hidrofób felületi csoportok arányának, illetve az önszerveződő monorétegek hidrofilitásának és felületi érdességének hatását az adszorpciók képességükre.

Benzaldehid jégen történő adszorpciója során kapott eredményeink igen jó egyezést mutattak a számításainkkal egyidejűleg végzett mérések eredményeivel mind az adszorpció izoterma, mind pedig az adszorpcióhő tekintetében. Kis borítottság esetén a benzaldehid molekulák a felülettel párhuzamosan rendeződnek, helyzetüket a jégfelszín és az aldehidcsoport között kialakuló hidrogénkötés, illetve a felszíni vízmolekulák szabad H atomjai és az aromás gyűrű  $\pi$  elektronjai közötti kölcsönhatás stabilizálja. Nagyobb nyomások esetén, a felületi borítottság növekedésével egyidejűleg megjelenik a molekulák felületre merőleges beállásának preferenciája is, melyben a benzaldehid molekula még mindig egy hidrogénkötéssel tud kapcsolódni a jég felületéhez. A stabil adszorpció rétegben ezen kívül jelen vannak olyan, a felületre merőleges állású benzaldehid molekulák is, melyek

poláros csoportja a gázfázis felé mutat, illetve a második molekuláris rétegben a felülettel párhuzamosan álló, e csoportokkal  $\pi$  elektronjaikkal elektrontranszfer jellegű kölcsönhatásban lévő benzaldehid molekulák is. Acetaldehid adszorpciójára vonatkozó eredményeink szintén kitűnő egyezést mutattak a számításainkkal párhuzamosan végzett IR spektroszkópiai mérések eredményeivel. Az acetaldehid molekulák a felületi vizekkel egyetlen hidrogénkötést képesek kialakítani, ennek megfelelően a végtelen kis borítottságú felületen az adszorpcióhő  $-34$  kJ/mol-nak adódott. A jégfelszín molekuláival alkotott hidrogénkötések mellett nagy felületi borítottságoknál a szomszédos acetaldehid molekulák közötti dipoláris vonzás az adszorpció másik fontos hajtóerejének bizonyult.

Oxálsav jégen történő adszorpciójának vizsgálata során sikerült értelmezni azt a kísérleti tényt, hogy hevítés hatására az oxálsavval borított jégfelszín alól előbb távoznak vízmolekulák, minthogy az adszorpciós réteg megbomlana. A jelenség mögött az adszorbeált oxálsav molekulák közötti rendkívül erős laterális kölcsönhatások, illetve a molekulák ennek hatására bekövetkező laterális aggregációja áll, mely lehetővé teszi, hogy a felszín szabadon maradt pontjain keresztül távozhassanak a vízmolekulák, míg az oxálsav molekulákat erősen a felülethez kötik elsősorban az egymással való laterális kölcsönhatásaik. Hidroxiaceton adszorpciójának vizsgálata során számításaink nem mutattak kielégítő egyezést az egyidejűleg végzett mérések eredményeivel, így eredményeink legfeljebb kvalitatív következtetések levonására alkalmasak. Eredményeink felhívják a figyelmet arra, hogy e rendszerek érdemi szimulációs vizsgálata a használandó potenciálmodellek jelentős fejlesztését igényli.

A fordított folyamat, azaz víz oxálsav aeroszolokon történő adszorpciója esetén azt tapasztaltuk, hogy a nyomás szerepe csekély a kialakult rendszerekre vonatkozóan, míg adott összetétel esetén a rendszer fázisállapotát alapvetően a hőmérséklet határozza meg. Kellően alacsony (150-170 K-nél alacsonyabb) hőmérsékleten az oxálsav molekulák kb. 60 molekulából álló aggregátumokat alkotnak, a vízmolekulák ezen aggregátumok felületén adszorbeálódnak. 65 mol% vizet tartalmazó rendszerben, ennél magasabb hőmérsékleten az oxálsav aggregátumok szétesnek, és kisebb, oxálsavat és vizet egyaránt tartalmazó kevert aggregátumok jönnek létre. Ezen aggregátumok összetétele megegyezik a teljes rendszer összetételével, és megfelel a különlegesen stabil oxálsav-dihidrát asszociátum összetételének is; az aggregátumokat alapvetően ilyen oxálsav-dihidrát asszociátumok alkotják. Nagyobb víz felesleg esetén a rendszer fázisdiagramja a fentiekől eltérő viselkedést mutatott. 85 mol% vizet tartalmazó rendszerben 170 K felett a két komponens folyadékszerű elegyedést mutatott, míg 230 K felett újra megjelentek az egymástól elkülönült, aeroszolszerű aggregátumok, azonban az alacsony hőmérsékletű aeroszolokkal ellentétben most a vízmolekulák alkották az

aggregátumok magját, és e vízmolekulákból álló mag felületén adszorbeálódtak az oxálsav molekulák. A fázisdiagram fenti viselkedése hasonló a zárt szételegyedési hurkot tartalmazó folyadékelegyek (általában hidrogénkötéses molekulák, pl. nikotin vízzel alkotott elegyeinek) esetéhez, és hasonló okokra, nevezetesen az elegyedési és orientációs entrópia járulékok hatásának versengésére vezethetők vissza.

Víz kormon történő adszorpciójához kifejlesztettünk egy új korom modellt, melyben az egymásba ágyazott különböző méretű fullerénszerű szerkezeteken különböző méretű és térbeli eloszlású pórusokat hoztunk létre, majd a kapott szerkezeteket a reaktív AIREBO potenciál segítségével relaxáltuk. Ily módon az általunk használt korom modellek kémiaiilag is stabilnak tekinthetők voltak. Vizsgálataink azt mutatták, hogy az adszorpciót döntően két tényező befolyásolja. Az első tényező az elsőnek adszorbeálódó vízmolekulák helye: ha e molekulák energetikailag kedvező helyet találnak maguknak (pl. poláros szennyező csoportok közelében, vagy a fulleren szerkezetek közötti kisebb zsebekben), akkor az adszorpció kisebb nyomásokon zajlik le, hiszen a folyamat legfőbb hajtóereje az új víz-víz hidrogénkötések kialakításának lehetősége. A másik fontos tényező a pórusok mérete és alakja, ez azonban csak a koromszemcse adszorpciós kapacitását befolyásolja, az adszorpció megindulásához szükséges nyomást nem.

Hidrofób önszerveződő monorétegeken a felület érdességétől függetlenül nem tapasztaltunk adszorpciót, míg hidrofil rétegeken igen. Az adszorpció fő hajtóereje itt is az új víz-víz hidrogénkötések kialakításának lehetősége volt. A stabil adszorpciós réteg ez esetben 2-5 molekuláris réteg vizet tartalmazott. Megállapítottuk, hogy nem csak a felületi poláros (COOH) csoportok aránya, hanem ezek egymáshoz viszonyított helyzete is befolyásolja az adszorpciót. A felületen megkötött víz mennyisége nem lineárisan változott a COOH csoportok koncentrációjával; a közeli COOH csoportok egymás hatását felerősítették. Más szóval, egymás közelében elhelyezkedő COOH csoportok lényegesen több vizet képesek megkötni, mint ha ugyanezek a csoportok egymástól elszigetelten helyezkednének el. E jelenség oka abban keresendő, hogy a vízmolekulák felületi megkötődésének hajtóereje legalább olyan mértékben származik az új víz-víz hidrogénkötések kialakításának lehetőségéből, mint a vízmolekulák felületi COOH csoportokkal alkotott új hidrogénkötéseitől. Eredményeink atmoszférakémiai jelentőségét az a felismerés adja, hogy a fenti szinergikus hatás következtében a vizet nem adszorbeáló, apoláros felületű aeroszolak vízfelvevő képessége öregedésük (felületük részleges oxidációja) során drasztikusan megnőhet.

### 3. A fluid határfelület molekuláris szerkezetének vizsgálata

A jelen projekt közvetlen előzményeként kidolgoztunk egy új módszert fluid határfelületek vizsgálatára (Pártay et al., J. Comp. Chem. 29 (2008) 945). Az ITIM (Identification of the Truly Interfacial Molecules) módszer segítségével egyértelműen azonosíthatók a felületen lévő molekulák, melyek tulajdonságai így a tömbfázisbéli társaik zavaró hatása nélkül vizsgálhatók. Az eljárást a már felületiként azonosított molekulák nélkül ismételt elvégezve a felület alatti egymást követő molekuláris rétegek molekulái is azonosíthatóak lesznek. Munkánk során tiszta DMSO, acetonitril (AN)-víz és DMSO-víz elegyek, illetve vizet csak nyomokban tartalmazó víz-metanol folyadék/gőz határfelületét, valamint víz diklórmétánnal (DCM) és diklóretánnal (DCE) alkotott folyadék/folyadék határfelületét vizsgáltuk ilyen módon. Összehasonlító vizsgálatot végeztünk a víz különböző fluid apoláros fázisokkal alkotott határfelületeire vonatkozóan, hogy megállapítsuk, mennyire általánosak az ilyen vizes határfelületek tulajdonságai, illetve mennyire határozza meg azokat az apoláros fázis összetétele. A folyadék-folyadék határfelület tulajdonságainak hőmérséklet- és nyomásfüggését tanulmányozandó vizsgáltuk a víz-benzol rendszer határfelületét 23 termodinamikai állapotban, szobahőmérsékletű légköri nyomású körülményektől az egyfázisú rendszer kialakulásáig. Összehasonlító vizsgálatot végeztünk a valódi határfelületet detektálni képes módszerek teljesítőképességére vonatkozóan, melyben az egyes módszereket pontosság és számításigény tekintetében vetettük egymással össze. Végezetül vizsgáltuk rodanid ion oldódási szabadenergia profilját víz-1,2-dikloroetán (DCE) folyadék-folyadék határfelületen keresztül, a kényszererő (constraint force) módszer segítségével.

AN-víz elegyek felületének vizsgálata során megállapítottuk, hogy az AN molekulák erősen adszorbeálódnak a felületen, és ez az adszorpció több molekuláris rétegre is kiterjedhet: 6 mol % tömbfázisbeli AN koncentráció mellett már a felülettől számított harmadik réteg is a ennél lényegesen nagyobb koncentrációban (20 mol %) tartalmaz AN-t. A felületi molekulák orientációs preferenciáinak rendszere erősen függ a folyadék tömbfázis összetételétől. E preferenciákat alapvetően két tényező határozza meg. Egyrészt a felületi vízmolekulák igyekeznek maximalizálni az egymással, illetve a következő réteg molekuláival alkotott hidrogénkötéseik számát, másrészt a felületi AN molekulák igyekeznek a gőzfázis felé fordítani a szomszédaikkal amúgy is csak gyenge kölcsönhatásra képes metil csoportjukat. E két követelmény következményei egymással nem teljes mértékben összeegyeztethetőek. Ezért híg (kb. 2 mol % alatti tömbfázisbeli AN koncentrációjú) elegyek esetén, ahol még a felületi rétegben is a vízmolekulák vannak túlsúlyban, tipikusan az AN molekulák felületi orientációja alkalmazkodik a vízmolekulák által kialakított orientációs

rendhez, míg ennél töményebb oldatok esetén (melyek felületi rétegében már az AN molekulák dominálnak) a felületi orientációs rendet alapvetően az AN molekulák alakítják ki, és a vízmolekulák orientációja ennek megfelelően módosul.

DMSO-víz elegyek felületének vizsgálata során megállapítottuk, hogy a DMSO molekulák adszorbeálódnak a felületen, de ez az adszorpció csak az első molekuláris rétegre terjed ki. A felületi molekulák orientációs preferenciái megfelelnek a tiszta komponensek felületén tapasztaltaknak, így e két komponens együttes jelenléte nem zavarja meg az egyes komponensek lokális felületi szerkezetét. A vízfelszín molekuláinak laterális hidrogénkötéses hálója, mely tiszta víz esetén a felület egészére kiterjed, már a DMSO 3.3 mol %-os tömbfázisbeli koncentrációjánál szétesik. A DMSO molekulák a felületen, hasonlóan a tömbfázisbeli elrendezésükhöz, fej-láb állású dipól-dipól kölcsönhatással összekapcsolódó láncokba rendeződnek.

Metanolban oldott kis mennyiségű víz az elegy felületén negatív adszorpciót mutat, azaz – hasonlóan a vízben gazdag elegyekhez – a felületi réteg metanol tartalma nagyobb a tömbfázisénál. A felület alatti második réteg összetétele már nem különbözik a tömbfázisétól.

A DCM-víz folyadék/folyadék határfelület vizsgálatának legfontosabb megállapítása az volt, hogy a felület hatása gyakorlatilag minden tekintetben egyetlen molekuláris rétegre terjed ki. Így a felületi réteg szélessége, érdessége, molekuláinak átlagos kölcsönhatása, rétegbeli átlagos tartózkodási ideje, orientációs preferenciái mindkét fázis esetén markánsan különbözönek adódtak a következő rétegekre kapott értéknél, míg e tulajdonságok a második molekuláris rétegtől kezdve nem mutattak változást a felülettől való távolsággal. A másik fontos eredmény azt mutatta, hogy a két folyadékfázis felszínének alakja egymástól nagymértékben független, egyes pontokon a két fázis molekulái egymáshoz szorosan illeszkednek (ez tipikusan a vizes fázis felületének kitüremkedésein, lokálisan konvex görbületein fordul elő, ahol a vízmolekula gyenge hidrogénkötésben vehet részt donorként a szomszédos DCM molekula egyik Cl atomjával), míg a határfelület más részein a két folyadékfelszín molekulái között nagyobb, akár  $0.5\text{\AA}$  széles üres térrész található.

Víz apoláros fluid fázisokkal alkotott határfelületeinek összehasonlító vizsgálatait azt mutatták, hogy a felület közelségének hatása a vizes fázis tulajdonságaira csak a felület alatti első molekuláris rétegre terjed ki, a második rétegtől kezdve az egyes rétegek érdessége, szélessége, és egymástól való távolsága, illetve a réteget alkotó molekulák dinamikája és felülethez viszonyított orientációja már nem változik. Hasonló eredményeket kaptunk folyadék-folyadék határfelületek esetén a szerves fázis molekuláira illetve felület alatti rétegeire vonatkozóan is. Megállapítottuk, hogy az apoláros fázis dielektromos állandójának

növekedésével (i) a vízmolekulák felületi rétege egyre diffúzabbá, szélesebbé válik, és ezzel egyidejűleg (ii) a két fázis felszínén található molekulák egyre szorosabban illeszkednek egymáshoz, azaz maga a határfelületi réteg egyre vékonyodik.

Kidolgoztunk egy módszert, mellyel az ITIM analízist abban az esetben is el tudjuk végezni, ha a két fázis nem tiszta, hanem a másik fázisból is tartalmaz kis mennyiségben beoldódó molekulákat. A módszer lényege, hogy az azonos molekulák legnagyobb összefüggő klaszterét tekintjük a „fázis”-nak, míg az e klaszterhez nem tartozó molekulákat a másik fázisba beoldódott molekulákként azonosítjuk. A módszert a víz-benzol rendszer példáján alkalmaztuk, magas hőmérsékleteken és nyomásokon. Megállapítottuk, hogy a hagyományos, azaz a valódi, molekulárisan érdes határfelületet a Gibbs-féle elválasztó felülettel helyettesítő megközelítés nem csak a határfelületi illetve tömbfázisbeli molekulák azonosításában, és így a határfelület tulajdonságainak számításában vezet rendszeres hibához, hanem ez a rendszeres hiba megjelenik a rendszer számított termodinamikai tulajdonságaiban is. Esetünkben a határfelület nem megfelelő, közelítő definíciója a felső elegyedési görbe alacsonyabb hőmérsékletek felé történő szisztematikus eltolódásához vezetett. Megállapítottuk továbbá, hogy a vízmolekulák felületi rétegének perkoláló két dimenziós, hidrogénkötéses hálója jóval (200-400 K-nel) az elegyedési hőmérséklet alatt szétesik.

A valódi határfelületek vizsgálatára alkalmas módszerek összehasonlító vizsgálata során arra a következtetésre jutottunk, hogy az általunk kifejlesztett ITIM módszer kiváló kompromisszumot jelent a pontosság és a számításigény között: míg a Tarazona és munkatársai által kifejlesztett, egzaktan tekinthető ISM módszernél két nagyságrenddel gyorsabb, addig a többi, nagyjából hasonló számításigényű közelítő módszernél lényegesen pontosabban képes a határfelületi molekulák azonosítására.

Rodanid ion oldódási szabadenergia profiljának vizsgálata során megállapítottuk, hogy az ion vizes fázisból szerves fázisba való átlépésének szabadenergia költsége nagyjából 70 kJ/mol. ITIM analízis segítségével megállapítottuk továbbá, hogy a rodanid ion preferáltan a víz felületének a közelében, nagyjából a felület alatti negyedik molekuláris vízrétegben helyezkedik el, a szabadenergia profilon e helyen kb. 1-2 kJ/mol mélységű minimum található. A szerves fázisba való átlépés során a rodanid ion a vele közvetlenül szomszédos vízmolekulák alkotta hidrátburkával együtt lép át, a Gibbs féle elválasztó felület közelében a szerves fázis oldalán található ion esetében ez a vizes fázis molekuláris szintű „kitüremkedéséhez” vezet, a hidrátburkot alkotó vízmolekulák ekkor még nem veszítik el kontaktusukat a vizes fázissal. Mivel a nagyobb S atom hidratálásához több vízmolekula szükséges, mint a kisebb N atoméhoz, a felületen a rodanid ion olyan orientációt preferál,

melyben S atomja a vizes, N atomja pedig a szerves fázis felé mutat, és minél távolabb van a Gibbs féle elválasztó felülettől a szerves fázis belseje felé, annál közelebb van ez a preferált orientáció a felületre merőleges álláshoz. Amikor a hidrátburkot alkotó vízmolekulák elszakadnak a vizes fázistól, azaz az ion hidrátburkával együtt átlép a szerves fázisba, ezek az orientációs preferenciák megszűnnek. Az elvégzett számítások során a szabadenergia profilt a globális, átlagos, sík határfelülethez, és nem a valódi („intrinsic”), felületi molekulák által kifestített, molekulárisan érdes felülethez viszonyítva tudtuk csak megadni. További munkánk során az ezen valódi határfelülethez viszonyított profilt is tervezzük kiszámítani.

#### 4. Polimer és tenzid víz felületén történő kompetitív adszorpciójának vizsgálata

2010-ben e témakörben is elkezdtek vizsgálatainkat, egyelőre még a tenzidet nem, csak tiszta polietilén-oxidot (PEO) tartalmazó rendszerre, mint referenciarendszerre vonatkozóan. Eredményeink azt mutatták, hogy a PEO molekula monomer egységeinek csak kevesebb mint 20%-val kapcsolódik közvetlenül a felületre, míg a vizes tömbfázisba hosszú, a gőzfázisba pedig rövid, 1-2 monomer egység hosszú hurkokkal merül bele. A jelenség oka a rendszer kölcsönhatási energiájának csökkentésére, illetve a PEO lánc konformációs entrópiájának növelésére irányuló folyamatok kompetíciójában, illetve e két hajtóerő eredő hatásában rejlik.

Korábbi kutatásaink folytatásaként 2011-ben vizsgáltuk polietilén-oxid (PEO) és nátrium dodecil-szulfát (NaDS) együttes adszorpcióját szabad vízfelszínen. Ismert kísérleti tény, hogy a PEO molekulák erősen adszorbeálódnak a víz-levegő határfelületen, ám NaDS jelenlétében onnan leszorulnak. Korábbi, a szabad víz felületén csak PEO-t tartalmazó rendszerünk szimulációja során megállapítottuk, hogy a PEO molekula monomer egységeinek csak kevesebb mint 20%-val kapcsolódik közvetlenül a felületre, míg a vizes tömbfázisba hosszú, a gőzfázisba pedig rövid, 1-2 monomer egység hosszú hurkokkal merül bele. A felületen elhelyezkedő monomer egységeket az ITIM analízis segítségével azonosítottuk. 2011-ben vizsgálatunk folytatásaként a víz felületén fokozatosan, a felületi koncentrációt  $1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ -enként emelve NaDS-t adtunk a rendszerhez, és a szimulációkat a NaDS-t különböző felületi koncentrációkban tartalmazó rendszerekre végeztük.

Eredményeink azt mutatták, hogy kis ( $1-3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) felületi koncentrációjú NaDS jelenlétében a PEO adszorpciója erősebbé válik, a monomer egységek kb. 80%-a ekkor a felületen helyezkedik el. E meglepő jelenségnek az az oka, hogy a NaDS-mentes rendszer felületét a PEO monomer egységek csak igen lazán fedték be, sok helyet hagyva további adszorbeálódó részecskéknek. A PEO monomer egységek felületi affinitását nagyban



megnövelte a DS ionok jelenléte, alapvetően megváltoztatva a monomer egységek kölcsönhatási energiájának csökkentésére, illetve a PEO lánc konformációs energiájának növelésére irányuló folyamatok kompetíciója során NaDS távollétében kialakult egyensúlyt. A NaDS és a PEO között a felületen is kialakultak a tömbfázisból ismert polimer-tenzid komplexek, e komplexek kialakulása bizonyult a megnövekedett PEO adszorpció hajtóerejének.

A NaDS felületi koncentráció további növelésével a felület egyre inkább telítetté vált, és megkezdődött a versengés a DS ionok illetve PEO monomer egységek között a felületi helyekért. E versengés során a PEO monomer egységek fokozatosan kiszorúlnak a felületről, eleinte a gőz- és folyadék fázis felé egyaránt, majd a NaDS felületi koncentráció telítési értéke közelében a PEO láncok a vizes fázis belsejébe távoznak.

#### 5. Víz magnetit felületén történő adszorpciójának vizsgálata

Kiszámítottuk a víz adszorpció izotermáját kristályos magnetit felületén. A magnetit atomjaihoz rendelt parciális töltések alkalmas megválasztásával olyan modell rendszert sikerült alkotnunk, melyen a számított izoterma illetve izosztér adszorpció hő kitűnően egyezik a kísérletileg meghatározott adatokkal. Az adszorpció mechanizmusát tekintve megállapítottuk, hogy az első, a felülethez kemisorpcióval kötődő vízréteg után az adszorpció mechanizmusa a göcképződés jelenségével mutat rokon vonásokat. Ezek szerint új vízmolekulák viszonylag nagy valószínűséggel a már adszorbeálódott vizekhez kötődnek, így a felület egyes pontjain adszorpció gócok alakulnak ki, ahol a vízmolekulák több molekuláris rétegbe rendeződhetnek, míg más pontokon ilyen gócok hiányában az adszorpció jóval kevesebb molekuláris rétegre terjed ki. Ez a mechanizmus az adszorpció réteg külső felületének nagy egyenetlenségéhez vezet. A víz ilyen göcképződés-szerű adszorpció mechanizmusa határozottan eltér a más, apoláros felületeken (pl. koromszemcséken) tapasztaltaktól.

#### 6. Szuperkritikus rendszerek szerkezeti és termodinamikai tulajdonságainak vizsgálata

Munkánk során vizsgáltuk több kritikus pont fölötti rendszer, így szuperkritikus ammónia, illetve a CO<sub>2</sub> kritikus pontja fölötti CO<sub>2</sub>-aceton és CO<sub>2</sub>-etanol elegyek tulajdonságait is. Szuperkritikus ammónia lokális szerkezetét széles hőmérséklet tartományban vizsgáltuk a 135 bar izobár mentén Voronj analízis segítségével. Eredményeink azt mutatták, hogy a molekulák körüli lokális sűrűség fluktuációjának maximuma egybeesik a hőtágulási együttható maximumával. Korrelációt találtunk a

diffúzióállandó hőmérsékletfüggése és a lokális szerkezet változása között is. CO<sub>2</sub>-aceton és CO<sub>2</sub>-etanol elegyek vizsgálata során azt az eredményt kaptuk, hogy nagy (90-95 mol%) CO<sub>2</sub> felesleg mellett az oldott molekulák aggregálódnak, ami a moláris térfogat ilyen összetételek mellett jelentkező éles maximumának megjelenését okozza.