

# PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Kémia Doktori Iskola

## **Anilin származékok és egyfalú szén nanocsövek kölsönhatásának fluoreszcenciás és elméleti kémiai vizsgálata**

PhD értekezés

**Peles-Lemli Beáta**

Témavezető:

**Dr Kunsági-Máté Sándor**

egyetemi docens



**PÉCS, 2010**

# Tartalomjegyzék

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>4</b>
<b>KIVONAT.....</b>	<b>5</b>
<b>BEVEZETÉS .....</b>	<b>6</b>
<b>I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....</b>	<b>7</b>
I.1 A SZÉN NANOCŐVEK ÁLTALÁNOS JELLEMZÉSE .....	7
I.2 SZÉN NANOCŐVEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS TISZTÍTÁSA .....	9
I.3 A SZÉN NANOCŐVEK LEHETSÉGES ALKALMAZÁSAI.....	12
I.4 A SZÉN NANOCŐVEK OLDHATÓSÁGA.....	13
I.4.1 Funkciós csoportok alkalmazása.....	13
I.4.2 Csomagoló molekulák alkalmazása.....	15
I.5 JELEN VIZSGÁLATOK ELŐZMÉNYEI.....	16
I.5.1 A szén nanocsövek oldhatósága anilinben .....	16
I.5.2 Aromás molekulák között kialakuló $\pi$ - $\pi$ kölcsönhatások előzetes vizsgálata kalixarén - benzolszármazék komplexeken.....	18
<b>II. CÉLKITŰZÉS.....</b>	<b>21</b>
<b>III. A VIZSGÁLT ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK .....</b>	<b>22</b>
III.1 ANILIN – SZÉN NANOCŐ RENDSZEREK .....	22
III.1.1 Az egyfalú szén nanocsövek .....	22
III.1.2 Az oldószerek, anilin származékok.....	24
III.1.3 A hígítás során alkalmazott oldószerek kiválasztása .....	24
III.1.4 Oldatkészítés.....	25
III.2 KÍSÉRLETES MÓDSZEREK.....	26
III.2.1 Fluorimetriás mérések.....	26
III.2.2 RAMAN spektroszkópia .....	26
III.3 ELMÉLETI SZÁMÍTÁSOK.....	26
III.3.1 Sztatikus számítások.....	27
III.3.2 Molekuladinamikai szimulációk.....	27
III.3.3 Alkalmazott programcsomagok .....	28
<b>IV. EREDMÉNYEK .....</b>	<b>29</b>
IV.1 SWCNT-K OLDHATÓSÁGA KÜLÖNBÖZŐ ANILIN SZÁRMAZÉKOKBAN .....	29
IV.1.1 Az anilin – SWCNT oldatok eltarthatósága .....	30
IV.1.2 A különböző helyről származó szén nanocsövek összehasonlítása .....	31

IV.2 A MOLEKULAKÖRNYEZET PERMITTIVITÁSÁNAK HATÁSA SZÉN NANOCSSÖVEK ÉS AROMÁS MOLEKULÁK GYENGE KÖLCSÖNHATÁSÁRA.....	32
IV.2.1 Spektrofluorimetriás mérések .....	33
IV.2.1.1 Emissziós spektrumok .....	33
IV.2.1.2 Gerjesztési spektrumok.....	36
IV.2.1.3 Az oldószer permittivitásának hatása szén nanocsövek anilinszármazékokban történő oldhatóságára.....	37
IV.2.2 Szén nanocsövek és anilin származékok molekuláris rezgéseinek szerepe a szolvatáció folyamatában.....	39
IV.3 SZÉN NANOCSSÖVEK ADSZORPCIÓS KÉPESSÉGÉNEK VIZSGÁLATA .....	41
IV.3.1 Az oldódási folyamatot kísérő egyensúlyi állandó meghatározása Langmuir izoterma illesztéssel.....	42
IV.3.2 Termodinamikai paraméterek meghatározása.....	47
IV.4 A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK MOLEKULÁRIS SZINTŰ MAGYARÁZATA ELMÉLETI ÉS SZÁMÍTÓGÉPES KÉMIAI MÓDSZEREKKEL.....	51
IV.4.1 Az anilin – SWCNT kölcsönhatás vizsgálatának lehetőségei.....	51
IV.4.1.1 Vizsgálati módszerek.....	51
IV.4.1.2 Az adszorpciós energia függése az alkalmazott bázistól.....	54
IV.4.1.3 Az adszorpciós energia függése a fragmens nagyságától.....	56
IV.4.1.4 Az adszorpciós energia függése a nanocső görbületétől.....	57
IV.4.2 Az anilin – SWCNT szerkezet lehetséges konformációi.....	59
IV.4.3 Az oldószerhatás vizsgálata .....	63
IV.4.3.1 Az anilin – (30,0) SWCNT fragmens + 2 MeOH komplex.....	65
IV.4.3.2 A HOMO és LUMO pályák elemzése .....	67
IV.4.4 UV-látható spektrumok számítása .....	69
IV.4.4.1 Összehasonlító vizsgálatok PAHs vegyületekkel.....	69
IV.4.4.2 A számított spektrumok alakja és elhelyezkedése .....	70
IV.4.4.3 Az oldószer hatása a számított spektrumokra .....	79
IV.4.4.4 A kísérleti és számított spektrumok összehasonlítása.....	82
IV.5 SZÉN NANOCSSÖVEK KARAKTERISZTIKUS REZGÉSEI.....	83
IV.5.1 A rezgések hatása szén nanocsövek és aromás molekulák között kialakuló $\pi$ - $\pi$ kölcsönhatásra.....	84
IV.5.2 A rezgések hatása a szén nanocsövekben megvalósuló ion- és molekulatranszportra.....	87
<b>ÖSSZEFOGLALÁS.....</b>	<b>89</b>
<b>IRODALOM.....</b>	<b>91</b>
<b>TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK, ELŐADÁSOK .....</b>	<b>99</b>
I. A PHD ÉRTEKEZÉS ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ REFERÁLT TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK.....	99
II. A PHD ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN KÉSZÜLT NEM REFERÁLT KÖZLEMÉNYEK, KONFERENCIA ABSZTRAKTOK, ELŐADÁSOK ÉS POSZTEREK .....	100

<i>II.a Teljes terjedelemben megjelent nem referált közlemények és konferencia absztraktok .....</i>	<i>100</i>
<i>II.b Nemzetközi konferencia absztraktok, előadások és poszterek.....</i>	<i>100</i>
<i>II.c Hazai konferencia absztraktok, előadások és poszterek.....</i>	<i>103</i>
<b>III. A PHD ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉN KÍVÜL KÉSZÜLT EGYÉB REFERÁLT TUDOMÁNYOS</b>	
<b>KÖZLEMÉNYEK.....</b>	<b>104</b>
<b>IV. A PHD ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉN KÍVÜL KÉSZÜLT NEM REFERÁLT KÖZLEMÉNYEK, KONFERENCIA</b>	
<b>ABSZTRAKTOK, ELŐADÁSOK ÉS POSZTEREK .....</b>	<b>105</b>
<i>IV.a Teljes terjedelemben megjelent nem referált közlemények és konferencia absztraktok....</i>	<i>105</i>
<i>IV.b Nemzetközi konferencia absztraktok, előadások és poszterek.....</i>	<i>106</i>
<i>IV.c Hazai konferencia absztraktok, előadások és poszterek.....</i>	<i>109</i>
<b>KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS .....</b>	<b>111</b>

## ABSTRACT

Although the amazing physical and chemical properties of carbon nanotubes preserve their importance in wide scale of chemical applications, their wide availability is accompanied with their difficult solubilization in aqueous or most organic media. Parent aniline and its several derivatives were found to be successful solvents in the solubilization of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). However, the solubilization mechanisms of SWCNTs in aniline have not been completely clarified yet. Therefore, in this work we examined the aniline – SWCNT interactions either to clarify the mechanism of the adsorption of three derivatives of aniline (aniline, 2,6-dimethyl-aniline and *N,N*-dimethyl-aniline) or examine the carrier property of aniline derivatives towards solubilization of SWCNTs in primary alcohols (MeOH, EtOH, *n*-PrOH, *n*-BuOH) and carbon tetrachloride. Photoluminescence (PL) method was applied for the experimental studies. Results show, that aniline can be used as carrier molecule preferably towards solvents with lower permittivity. The PL spectra also highlighted the complexity of the solvation mechanisms of aniline – SWCNT in alcoholic solvents. In addition, our experiments revealed much less solubility of SWCNT in aniline than the preparation procedure published earlier is suggested. The thermodynamic parameters indicated very weak adsorption of aniline onto the SWCNTs surface in alcoholic solutions. The permittivity dependence of the Gibbs free energy associated to the adsorption process supports weak  $\pi$ - $\pi$  interaction as the most pronounced effect played role in the solvation mechanism. Result indicates change of the structure of the aniline – SWCNT system in the presence of different alcoholic molecules. Since this structural change itself could highly affect the solubility, quantum chemical calculations were performed to determine interaction between one aniline molecule and a fragment of rolled graphene surfaces with varied curvatures. The influence of MeOH solvent molecules on the electronic structure and on the UV/vis optical properties of the aniline – SWCNT complexes were also investigated. The results show MeOH molecule-induced structural changes of the aniline – SWCNT complex as it is predicted by the experiments. The TDDFT calculations of UV/vis spectra highlight two electronic transitions associated to the nanotube excitations in the visible spectra ( $>500$  nm) and one imperceptible aniline  $\rightarrow$  SWCNT excitation at ca. 1200 nm. The solvent effects were modelled by explicit consideration of the MeOH molecules. Although several vertical transition energies are significantly influenced by the solvent, the shape of the calculated UV/vis spectra barely changes which are in good agreement with the experimentally observed absorption bands of aniline – SWCNT in methanol solvent. Finally, the vibration dynamics properties of SWCNTs were investigated by Molecular Dynamics calculations. Periodical changes of diameters of nanotube's cross-section ellipsoid indicated that packer molecules with more flexible structure could be more useful by the solubilisation procedure based on weak  $\pi$ - $\pi$  interaction between the SWCNT and aromatic packer molecule.

## KIVONAT

Kedvező mechanikai, elektromos és kémiai tulajdonságaik ellenére a szén nanocsövek gyakorlati alkalmazhatóságát nagymértékben csökkenti az a körülmény, hogy ezen anyagok a legtöbb szerves és vizes oldószerben gyakorlatilag oldhatatlanok. Ugyanakkor az anilin és néhány egyszerű származéka alkalmas egyfalú szén nanocsövek (SWCNT-k) oldására. E gyakorlati szempontból igen fontos tulajdonság ellenére az SWCNT-k anilinben történő oldódásának mechanizmusa máig nem tisztázott. Ezért jelen munkában az anilin – SWCNT kölcsönhatást és az anilin származékoknak (anilin, 2,6-dimetil-anilin és *N,N*-dimetil-anilin) az SWCNT-k különböző oldószerekben (MeOH, EtOH, *n*-PrOH, *n*-BuOH és CCl<sub>4</sub>) történő oldása során betöltött szerepét vizsgáltuk fotolumineszcenciás (PL) és elméleti kémiai módszerekkel. Eredményeink szerint az anilin elsősorban alacsonyabb permittivitású oldószerekben segíti elő a nanocsövek oldódását. A PL spektrumok elemzése rámutatott az anilin – SWCNT alkoholos oldószerben történő oldódásának összetettségére. Kísérleti eredményeink az SWCNT-k jóval kisebb mértékű oldódását jelzik, mint azt egy korábban kidolgozott oldatkészítési eljárás eredményeként publikáltak. Az anilin származékok transzporter szerepének permittivitás függése és az adszorpciós folyamat szabadentalpia változása alapján az oldódási folyamatban a nanocső és anilin közti gyenge  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatás a meghatározó. A kísérleti eredmények az anilin – SWCNT rendszer szerkezetének alkoholos oldószer hatására bekövetkező szignifikáns megváltozására utalnak. Mivel ez a szerkezeti változás önmagában hatást gyakorolhat az oldhatóságra, az anilin – SWCNT kölcsönhatást molekuláris szinten is tanulmányoztuk. A kvantumkémiai számítások egy anilin molekula és különböző átmérőjű nanocsövekből adaptált fragmens között történtek. E vizsgálatok során a MeOH oldószernek az anilin – SWCNT komplex UV-látható spektroszkópiai tulajdonságaira gyakorolt hatását tanulmányoztuk. Az oldószerhatást a MeOH molekulák explicit figyelembe vételével modelleztük. A TDDFT számítások a látható tartományban (>500 nm) a nanocső gerjesztéseiből származó két elektron átmenet jeleznek, találtunk továbbá 1200 nm-nél egy alig észlelhető anilin  $\rightarrow$  SWCNT átmenetet is. A metanol oldószer hatására a számított UV-látható spektrum alakja nem változik, ami összhangban van az anilin – SWCNT metanol oldószerben mutatott abszorpciós tulajdonságaival. Végezetül az SWCNT-k rezgési tulajdonságait molekula dinamikai számításokkal tanulmányoztuk. Eredményeink szerint a nanocső keresztmetszete periodikusan változó ellipszis. Ez a tulajdonság előrejelzi, hogy a flexibilis részlettel rendelkező molekulák alkalmasabbak lehetnek az SWCNT-k és aromás molekulák között gyenge  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatáson alapuló oldási eljárások során.

## BEVEZETÉS

A mechanikai, elektromos és kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően a szén nanocsövek napjainkban a nanotechnológiai fejlesztések középpontjába kerültek. A szén nanocsövek a gyakorlati szempontból legfontosabb, magas permittivitású oldószerekben oldhatatlanok, ami széleskörű felhasználhatóságukat nagymértékben csökkenti. A szén nanocsövek vízoldhatóságának növelésére két módszer terjedt el: az egyik hidrophil funkció csoportok alkalmazása kovalens funkcionálizációval, a másik vízoldható szerves molekulák molekuláris csomagolóanyagként történő felhasználása.

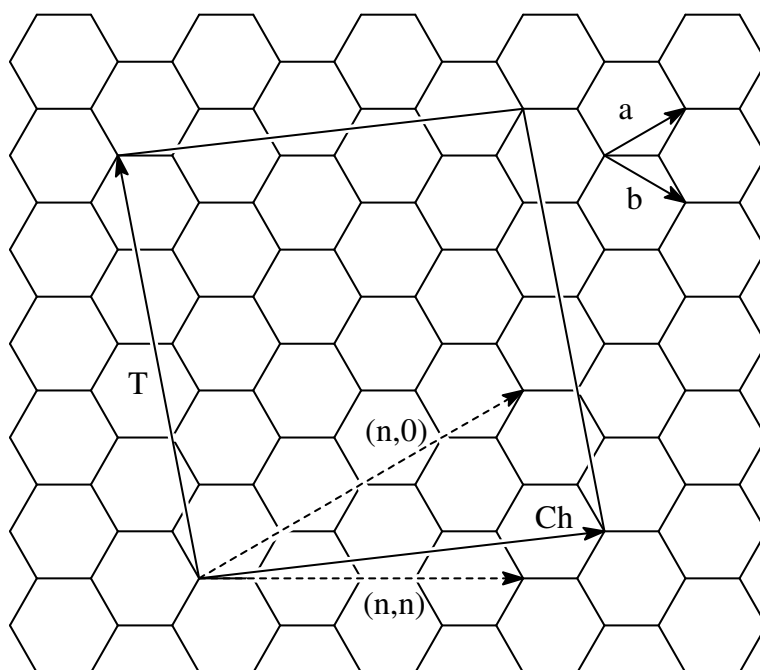
Amerikai kutatók eredményei alapján lehetőség van egyfalú szén nanocsövek (SWCNT-k) anilinben történő oldására [1]. E munka alapján feltételezhető volt, hogy az oldódás folyamatában az anilin és a nanocső aromás elektronrendszere közötti  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatás is szerepet játszik. Aromás szegmenssel rendelkező molekulák esetében a köztük fellépő  $\pi$ - $\pi$  kölcsönhatáshoz kapcsolódóan sikerült egyértelműen meghatározni az oldószer permittivitásának a komplexek stabilitására gyakorolt hatását [2].

Ezen előzmények után jelen munkánk során az SWCNT-k egyes anilin származékokban (anilin, 2,6-dimetil-anilin és *N,N*-dimetil-anilin) történő solvatációját, ezen belül az anilin – SWCNT kölcsönhatás permittivitástól való függését tanulmányoztuk. A permittivitást egyenes láncú alkoholok egy csoportjával úgy, mint metanol, etanol, *n*-propanol és *n*-butanol modelleztük. Ezt követően meghatároztuk az anilin SWCNT-kre alkoholos oldatban történő adszorpcióját kísérő termodinamikai paramétereket. Végezetül az adszorpció folyamat molekuláris szintű tanulmányozása céljából DFT számításokat végeztünk.

# I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

## I.1 A szén nanocsövek általános jellemzése

A szénvegyületek a legsokoldalúbb anyagcsaládot alkotják, az élő anyag is szénvegyületeken alapul. A szén klasszikus allotrópjai a gyémánt és a grafit, melyeknek elektromos tulajdonságai és keménysége is jelentősen eltérnek. Kroto és munkatársainak a  $C_{60}$  fullerén történelmi felfedezése [3] óta a szén nanoszerkezetek kutatása a tudományos érdeklődés fókuszába került. Napjainkban a nanotechnológiai fejlesztések középpontjában már a szén nanocsövek (Carbon NanoTube – CNT) állnak köszönhetően kedvező mechanikai, elektromos és kémiai tulajdonságaiknak. A CNT-k ezen kedvező tulajdonságaik egyrészt a grafének és CNT-k közötti közeli kapcsolatból, másrészt ezen anyagok egy-dimenziós szerkezetéből származnak.



**1. ábra** A szén nanocsövek származtatása grafit síkból.

Az egyfalú szén nanocsövek (Single-Walled Carbon NanoTube – SWCNT) egyetlen grafénrétegből épülnek fel. Jellemző átlagos átmérőjük 1,2-1,4 nm között van, de ez lehet sokkal kisebb is, akár 0,7 nm. Tekintve, hogy hosszuk elérheti a több tíz mikront, ezek az anyagok az egy-dimenziós kvantum szálak prototípusának is



tekinthetők. Mindazonáltal a szén nanocsövek nem keverendők össze az ún. szénszálakkal, mivel a CNT-k valóban csövek, ezért a belsejükbe kisebb ionok vagy akár kis molekulák is tölthetők [4,5]. A többfalú szén nanocsöveket (Multi-Walled Carbon NanoTube – MWCNT) úgy képzelhetjük el, mint több, koncentrikusan egymásba helyezett SWCNT-ket. Átlagos átmérőjük néhányszor tíz nanométer. Az egyes rétegek közötti távolság 0,34 nm körül van, ami szinte megegyezik a grafit párhuzamos rétegei között mért távolsággal. Szokás még megkülönböztetni a kétfalú vagy duplafalú szén nanocsöveket (Double-Walled Carbon NanoTube – DWCNT) és az ún. rendezett vagy összehangolt kötegekből álló szén nanocsöveket is (Aligned Single-Walled Carbon NanoTube – ASWCNT).

Egy 'ideális' SWCNT-t szén atomok hatos gyűrűinek hálózatából képzelhetjük el úgy, mintha egy grafén síkot tekernénk fel a szén-szén kötések tökéletes zárásával egy hengerfelületté [6,7]. Attól függően, hogy e képzeletbeli felcsavarás során a grafit sík melyik két szénatomja kerül fedésbe, különböző típusú nanocsöveket kapunk. A nanocsövek típusait a fenti származtatás alapján az ún. kiralitási („felcsavarási” vagy „feltekerési”) vektorral jellemezzük (1. ábra). A  $Ch$  kiralitási vektor a feltekerés után fedésbe kerülő szénatompárt összekötő vektor az eredeti grafit rácson. A  $Ch$  vektor felírható az  $a$  és  $b$  rácsvektorok (egységvektorok) segítségével

$$(1) \quad Ch = na + mb$$

ahol  $n$  és  $m$  egész számok. Így bármely egyfalú szén nanocső egyértelműen jellemezhető az  $n$  és  $m$  kiralitási indexekkel, mely tulajdonképpen megadja a csövet felépítő hatos gyűrűk elhelyezkedését a henger falán. Ha  $n=m$ , akkor minden hatszögben két C-C kötés merőleges a cső hossz tengelyére. Az ilyen típusú csöveket karosszék (armchair) csöveknek nevezzük. Ha  $m=0$ , akkor minden hatszögben két C-C kötés párhuzamos a cső hossz tengelyével, ezek az ún. cikkcakk (zigzag) csövek. Ezekben az esetekben léteznek a csőnek tükörsíkjai és akirális csöveknek nevezzük őket. Az akirális csövekre láthatunk 1-1 példát a 2. ábrán. A királis csövek esetén  $n \neq m \neq 0$  és nincs tükörsík sem.

A rácsszerkezet, sűrűség és több egyéb tulajdonság mellett a kiralitási indexek meghatározzák az adott nanocső elektromos tulajdonságait is. Ha az  $n-m$  osztható 3-mal, akkor a nanocső fémes tulajdonságú, míg az összes többi esetben félvezető.

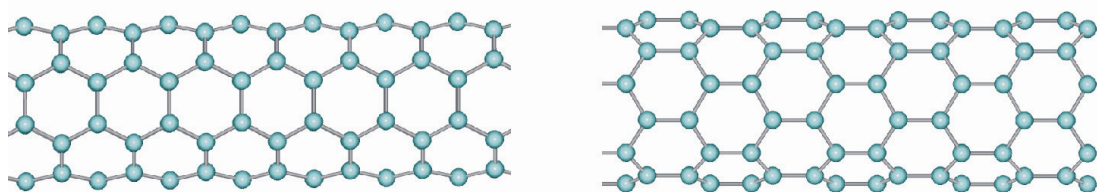
Látható tehát, hogy az összes karosszék típusú nanocső fémes jellegű, míg a cikkcakk csövek között csak minden harmadik fémes, a többi félvezető tulajdonságú. A kiralitási indexek segítségével megbecsülhetjük a cső  $D$  átmérőjét is

$$(2) \quad D = \frac{A[3(n^2 + nm + m^2)]^{\frac{1}{2}}}{\pi} = \frac{Ch}{\pi}$$

ahol  $A$  a C-C távolság, azaz 1,42 Å. Továbbá kiszámíthatjuk a cső  $\theta$  királis („feltekerési”) szögét is

$$(3) \quad \theta = \tan^{-1} \frac{m\sqrt{3}}{m + 2n}$$

A nanocsövek típusai így a királis szöggel is megadhatóak. Eszerint ha  $\theta=0^\circ$  akkor cikkcakk, ha  $\theta=30^\circ$  akkor karosszék típusú a cső, a királis csövek esetén pedig  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  összefüggés igaz.



**2. ábra** Akirális szén nanocsövek két típusa: cikkcakk (balra) és karosszék (jobbra)

## I.2 Szén nanocsövek előállítása és tisztítása

A szén nanocsöveket Iijama fedezte fel 1991-ben fullerén koromban, melyet hélium atmoszférában létrehozott egyenáramú elektromos ívben állított elő [8]. Ekkor MWCNT-t sikerült észlelni, de két év sem telt el, amíg a kutatócsoportnak sikerült kísérleti úton SWCNT-eket is kimutatnia [9]. Ma már számtalan előállítási módszerről beszámoltak. Gyakran valamilyen széntartalmú gáz katalitikus elbontásával (Catalytic Chemical Vapor Deposition – CCVD) növesztik a csöveket, mivel az eljárás nagy előnye, hogy a csövek átmérője a katalizátor szemcseméretétől nagyban függ, ezáltal az előállított csövek átlagos átmérője szabályozható [10,11]. A módszer további előnye, hogy az így előállított nanocsövek viszonylag könnyen tisztíthatóak, és lehetséges a folyamatos szintézis is, azaz ipari mennyiségű (több kilogramm) tömegű nanocső előállítása. Ugyanakkor ezen előállítási mód nagy

hátránya, hogy az eddigi tapasztalatok szerint viszonylag sok hiba keletkezik a szerkezetben. Ezideig a CNT-k előállítására ismert leghatékonyabb eljárás az, amikor a szintézis CO diszproporcionálódása során vas-pentakarbonil katalizátor jelenlétében nagy nyomáson (High-Pressure CO method – HiPco) történik. Így az előbbieknél jobb minőségű, tisztább nanocsövek állíthatók elő. Lehetőség van akár 0,7 nm átmérőjű CNT-k létrehozására is, valamint a csövek átlagos átmérője a hőmérséklet megválasztásával szabályozható [12].

Az előállítás során nem csak szén nanocsövek, hanem egyéb szénformák, legtöbbször amorf szén, vagy szénszálak, illetve grafit is keletkeznek. Továbbá a végtermékben a szintézistől függően megtalálható az alkalmazott katalizátor vagy egyéb, az eljárás során alkalmazott hordozó. Ezért nagyon fontos a szintézis után a tisztítás, mely történhet egy vagy több lépésben. Ma az egyik legelterjedtebb módszer az oxidációs eljárásokon alapuló tisztítás, ugyanakkor ezen folyamatok nagy hátránya, hogy az oxidáció hatására legtöbbször a csövek is sérülnek, rövidülnek illetve a bennük található szerkezeti hibák száma nő.

A CNT-k vége lehet zárt vagy nyitott. A zárt csöveket úgy képzelhetjük el, mintha a cső két végére egy-egy fél fullerén sapkát helyeznénk. Ez a sapka már nem csak hatszögeket, hanem természetesen – a fullerénekhez hasonlóan – ötszögeket is tartalmazhat. Számos eljárás ismert a zárt végű csövek felnyitására, mely során legtöbbször  $-COOH$  vagy egyéb, például  $-NH_2$  csoportok zárják le a cső végén lévő C-atomok szabad kötéseit. Ezen a módon lehetséges, hogy csak a cső egyik vége nyílik fel, de az is előfordul, hogy nem csak a cső végein, hanem egyéb helyeken is felszakadnak C-C kötések. Ha a csőben nem keletkezik hiba, akkor a végek felnyitása nem eredményez észrevehető változásokat a cső legfőbb tulajdonságaiban. Lehetővé válik továbbá a nanocsövek belsejébe molekuláknak vagy ionoknak a csövek nyitott végén történő bejuttatása. Például az ún. nanoborsók olyan szén nanocsövek, melyek a belsejükben fulleréneket tartalmaznak.

Lehetőség van a tisztítási és felnyitási eljárások összekapcsolására is. Huang és Dai plazma eljárással tisztított szén nanocsöveket és bemutatták a technika alkalmazásának lehetőségét a szén nanocsövek régió szelektív – például egyik végükön történő – felnyitására is [13]. Ezt követően az egyik végükön nyitott

csövekbe már különböző részecskék is tölthetők, amit a szerzők Ag részecskék nanocsövekbe történő bejuttatásával mutattak be.

A fent említett technikákon kívül természetesen ma már számtalan újabb eljárással próbálkoznak az előállítás és a tisztítás területén. A létrehozott és tisztított CNT-eket általában négy adattal szoktuk jellemezni azon túl, hogy SWCNT-eket, DWSCNT-eket, ASWCNT-eket vagy MWCNT-eket tartalmaz a minta:

1. Mivel az egyes előállítási és tisztítási eljárások során különböző minőségű (akirális és királis csövek aránya, szerkezeti hibák száma, típusa) nanocsövek képződhetnek, ezért meg szokták adni az előállítás módját és/vagy a beszerzés helyét. Sajnos az említett minőségbeli különbségek ma még nem vizsgálhatók és számszerűsíthetők egyértelműen. Viszont meghatározzák az anyag makroszkopikus viselkedését, ezért mindig fontos megadni, hogy az adott vizsgálat milyen módszerrel előállított CNT-kkel történt.

2. Habár a különböző előállítási módszerekkel ma már igen jól szabályozható a keletkező csövek átmérője és hossza, ennek ellenére mégis csak azt tudjuk megmondani, hogy az így létrehozott csövek méretei milyen átmérő- illetve hossztartományba esnek.

3. Fontos továbbá, hogy a tisztítás során a keletkezett melléktermékek eltávolítása milyen mértékben volt sikeres. A mai módszerekkel már legalább 95 %-os tisztaságú CNT-k állíthatók elő.

4. Természetesen a nyílt vagy zárt végű csöveket is megkülönböztetjük. Előbbieknél fontos lehet a csövek végén található funkciós csoportok minősége is.

Mivel lehetőség van a CNT-k különböző funkciós csoportokkal történő kémiai módosítására is (ld. I.4 fejezet), adott esetben fontos megadni a funkciós csoportok minőségét is.

A CNT-khez kapcsolódó kutatások során így találkozunk makroszkopikus nanocsőmintákhoz tartozó vizsgálatokon túl olyan módszerekkel is, amelyek az egyedülálló, egy adott nanocső tulajdonságainak, például elektronszerkezetének vagy rezgési tulajdonságainak a leírására törekednek.

### I.3 A szén nanocsövek lehetséges alkalmazásai

A szén nanocsövek széleskörű ipari alkalmazhatóságának útjában jelenleg még több akadály is áll. Ezek közül az egyik problémát az jelenti, hogy a mai napig nem tudunk nagy mennyiségben igen nagy tisztaságú CNT-eket előállítani. Ugyanakkor napjainkban két módszer, a plazmatechnológia és a CCVD eljárás eredményei igen biztatóak ezen a területen. Azonban a fentebb említettek alapján továbbra is problémát jelent az, hogy az előállítás során különböző típusú, átmérőjű és hosszúságú, azaz különböző tulajdonságú csövek keletkeznek.

Mindezek ellenére a CNT-k potenciális alkalmazhatósága különleges tulajdonságaiknak köszönhetően igen széleskörű lehet. A szén nanocsövek Young modulusa minden eddig megismert anyagénál nagyobb [14], szakítószilárdságuk nagyságrendekkel nagyobb az azonos méretű acélszálaknál, de még a szénszálaknál is [15]. Ugyanakkor rendkívül hajlékonyak is, ezért alkalmazhatók például különböző kompozitok erősítőanyagaként [16]. Így nem meglepő, hogy széleskörű kísérletek folynak különféle kedvező tulajdonságú polimer kompozitok előállítására [15]. Hidrogéntárolásra [17,18] valamint elektrokémiai alkalmazásokra vonatkozó törekvések is jelentősek [19,20,21].

Érdekességként megemlítem, hogy például az amerikai Nantero cég kísérletezik szén nanocső alapú számítógépes memória chip gyártásával, amely a cég szerint helyettesítheti mind a dinamikus és a statikus memóriát, a flash memóriát csakúgy, mint a merevlemezes háttértárat is [22]. Itt is a fejlesztés központi kérdései közé tartozik a csövek tisztasága, mert a fémes szennyezések, mint a vas, kobalt vagy nikkal, jelenléte igen kedvezőtlen hatású. Problémát jelent továbbá, hogy a fémes és félvezető típusú csövek különböző elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, így meg kell találni a kezelésük módját vagy a szétválogatásuk lehetséges útját.

A szintén amerikai Motorola Labs kutatói olyan újfajta ultra vékony kijelző típust fejlesztettek ki, amely szintén szén nanocsöveken alapul. A cég ún. NED (Nano Emissive Display) technológiájával készült első színes videó kijelző prototípusát 2005. május 9-én mutatták be [23]. A fejlesztések során az egyik áttörést az jelentette, hogy megoldották a szén nanocsövek alacsony hőmérsékletű növesztését, ami lehetővé teszi a közvetlen munkát a hőérzékeny üvegen is.

A fenti ígéretes eredmények ellenére mindennapos alkalmazás elterjedését az említett, megoldásra váró problémák továbbra is akadályozzák: ipari méretekben történő előállíthatóság, különböző típusú, átmérőjű valamint hosszúságú csövek szétválaszthatósága, szerkezeti hibák minimálisra csökkentése. Szükséges továbbá ezen anyagok toxikusságának részletesebb tanulmányozása is, hiszen jelenleg a CNT-k emberi szervezetre gyakorolt hatásáról rendelkezésre álló tanulmányok és egereken végzet kísérletek még ugyancsak ellentmondásosak [24,25].

#### **I.4 A szén nanocsövek oldhatósága**

Az előző fejezet példái alapján kijelenthető, hogy a szén nanocsövek valószínűleg jól alkalmazhatóvá válnak majd az energia, az elektronika, az IT valamint az anyagtudományok területén. Ennek ellenére ezen anyagok kémiai, biokémiai és biológiai valamint orvosi felhasználhatósága jelenleg mégis korlátozott, melynek legfőbb oka, hogy a szén nanocsövek a legtöbb szerves és szervetlen oldószerben csakúgy, mint a vízben gyakorlatilag oldhatatlanok. Ezen anyagok csak alacsony permittivitású oldószerek nagyon szűk csoportjában oldódnak, mely az elektrokémiai tulajdonságaik, pl. a bennük megvalósuló iontranszport vizsgálatát is nehezíté teszi. Emiatt a vizes és szerves rendszerekben oldható szén nanocsövek utáni érdeklődés igen nagy, hiszen ezek számos új utat nyithatnának a fentebb felsorolt területeken.

A nanocsövek előállítása során kötegek képződnek, melyek eltérő átmérőjű és hosszúságú csövekből állnak. A köteget összetartó van der Waals erők miatt a szén nanocsövek a legtöbb oldószerben oldhatatlanok. A CNT-k oldhatóságának a növelése céljából stratégiai fontosságú a nanocső kötegek szétszedésének a megoldása.

A CNT-k oldására illetve diszpergálására alapvetően két módszer ismeretes: az egyik lehetőség a CNT-k kémiai módosítása funkciós csoportok kovalens addíciójával, a másik lehetőség a fizikai módosítás nem-kovalens kötésekkel.

##### **I.4.1 Funkciós csoportok alkalmazása**

A szén nanocsövekre kovalens kötéssel különböző funkciós csoportok elhelyezése lehetséges. A funkcionizálás történhet a csövek végein vagy hibahelyeken illetve

az „ép” oldalfalon is. Eleinte a funkcionizálás egyik legfőbb célja a CNT-k oldásának vagy diszpergálásának elősegítése volt. A funkciós csoportok taszítása egyrészt gyengíti a csöveket összetartó erőket, másrészt a CNT oldódását a funkciós csoporton található hidrophil vagy hidrophób rész elősegíti ill. lehetővé teszi. E kedvező sajátság ellenére a szén nanocsövek különböző tulajdonságú kémiai csoportokkal történő összekapcsolása befolyásolhatja a CNT-k tulajdonságait is, mivel a nanocső falát alkotó szén atomokhoz kapcsolódó csoport a cső konjugált C-C kötésének felszakítását feltételezi. Ez annál is inkább káros lehet, mert ezek a kötések képezik a nanocsövek stabilitásának és rendkívül kedvező tulajdonságainak az alapját.

Az egyik legegyszerűbb eljárás nanocsövek funkcionizálására a tömény savakban történő főzés. A módszer előnye, hogy a művelet – a tisztítási módoknál említettek szerint – a szennyezőket is oxidálja és felnyitja a csöveket, helyet adva a további funkciós csoportoknak [26,27]. Komoly hátrányt jelent viszont, hogy magukat a csöveket is roncsolja a folyamat, ami így komoly anyagvesztéssel illetve a csövek rövidülésével jár. Hasonlóan egyszerű technika, ha a szén nanocsövek golyós malmokban történő őrlése során a dobba különböző gázokat, mint például CO, Cl<sub>2</sub> vagy NH<sub>3</sub> vezetünk be. Így az őrlés során a csövek felületére –CO, –Cl valamint –NH<sub>2</sub> csoportok kapcsolódnak [28]. Nanocsövek halogénezése során a CNT-k fluorozása történhet a grafitnál alkalmazott módon elemi fluorral [29] is. Ekkor azonban - nem meglepő módon - a kémiailag módosított cső elektromos tulajdonsága is megváltozik, a CNT szigetelővé válik. Ennél fontosabb, hogy hasonlóan a fullerénekhez, a halogénezett CNT-k is kiváló alapot biztosítanak a további kémiai csoportokkal történő módosításhoz. Lehetséges ezenkívül a nanocsövek hidrogénezése is [30], mely hasonlóan tovább módosítható származékot eredményez. A széleskörű vizsgálatok kiterjednek nagyobb csoportok, mint például nitril iminek [31] vagy porfirin [32] CNT-khez történő kötésére valamint a funkcionizált nanocsövek defunkcionizálására [33] is.

Funkcionizált szén nanocsövek esetében a legnagyobb előrelépést talán az anyagtudományok területén, különböző kompozitok előállításánál kapták. A felületmódosításra elsősorban a polimer mátrixba történő megfelelő elosztatás miatt

van szükség. Ha a módosítás nem roncsolja túlságosan a nanocső szerkezetét, akkor kiváló erősítői lehetnek a különböző kompozit anyagoknak [34].

#### **I.4.2 Csomagoló molekulák alkalmazása**

CNT-k fizikai módosítása nem-kovalens kötéseken keresztül lehetséges. A cél az, hogy a nanocsövek oldhatóságát oly módon növeljük, hogy közben a lényeges tulajdonságaik nem vagy csak alig módosuljanak. A nem-kovalens kötéseken alapuló eljárásoknak kétségtelenül nagy előnye, hogy mivel nem jön létre kovalens kötés a nanocsővel, ezért a benne található C-C kötések sem sérülnek. Az elképzelések szerint CNT-vel kölcsönható molekula egy aromás és egy nem aromás részből áll [35]. Az aromás rész és a CNT aromás gyűrűi között gyenge, általában  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatás jön létre, míg a CNT-k oldódását az oldó anyagon található hidrophil rész teszi lehetővé dipoláris oldószerekben, például a vízben vagy az alkoholokban, illetve hidrofób rész az apoláris oldószerekben. Ezen elképzelések kiterjeszthetők polikondenzált aromás részeket tartalmazó polimerekre is. A polimerbe csomagolás hatékony technikája a CNT – polimer kompozitok létrehozásnak. Néhány amfipatikus homopolimer [36] illetve kopolimer [37] megfelelő előkezelés után, felületaktív anyagok használatával alkalmas CNT-k diszpergálására.

A legtöbb kémiai és biokémiai területen nagy jelentőséggel bírnak a CNT-k és biológiai vegyületek kombinációi. A nukleotidok kiválóan elősegítik szén nanocsövek vízben történő oldását [38]. Az oldhatóság mértéke függ az alkalmazott bázistól és a foszfát csoport számától is. Ezek után nem meglepő, hogy a DNS vizes oldatban oldja a CNT-ket. Az oldási mechanizmus tekintetében azonban két elképzeléssel is találkozhatunk. Nakashima és munkatársai szerint [39] a nukleinsav és a nanocső fala között létrejövő  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatás a CNT-k oldásának a hajtóereje. Tehát a DNS kettősszála és az SWCNT-k között létrejövő gyenge kölcsönhatás segítheti elő az oldódást. Zheng és munkatársainak [40,41] eredményei ugyanakkor a CNT-k helikális becsomagolását feltételezik, ahol a  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatás a nanocső és a DNS egy szála között jön létre. Ezért szükségessé vált a folyamat molekuláris szintű értelmezése, melynek során például a citozin – szén nanocső kölcsönhatást részletesen tanulmányozták elméleti kémiai módszerekkel [42,43].

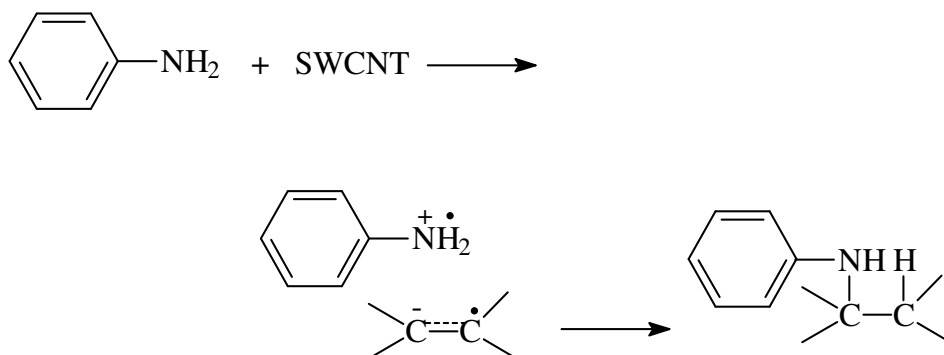


Szükségessé vált tehát annak vizsgálata is, hogy miként befolyásolja a nanocső szerkezetét az oldószer molekula aromás gyűrűjével létrejövő kölcsönhatás. Kézenfekvőnek tűnt a benzol illetve különböző egyszerű benzolszármazékok és szén nanocsövek közt létrejövő gyenge kölcsönhatások molekuláris szintű tanulmányozása [44,45]. Az eddigi eredmények szerint egyszerű benzolszármazékok és szén nanocsövek között létrejövő fiziszorpció szignifikánsan nem befolyásolja a nanocső elektronszerkezetét, ezért a nanocső tulajdonságainak csak kicsiny változása várható. Ezzel szemben Voggu és munkatársai eredményei alapján az elektron donor és elektron akceptor molekulák ellentétesen módosítják a szén nanocsövek elektromos szerkezetét és ezáltal a cső eredeti tulajdonságait is [46].

## I.5 Jelen vizsgálatok előzményei

### I.5.1 A szén nanocsövek oldhatósága anilinben

Amerikai kutatók eredményei alapján lehetőség van egyfalú szén nanocsövek anilinben történő oldására [1]. A feltételezett reakció alapjául a szén nanocsövekhez szerkezetileg hasonló fullerének anilin származékokban történő oldhatósága szolgál. Az elképzelések szerint az anilin szén nanocsövekkel töltés-átadáson alapuló komplexet képez (3. ábra), melynek során az anilin elektron-donorként, míg a CNT elektron-akceptorként viselkedik. Paloniemi és munkatársai is rámutattak az aminocsoport és SWCNT között létrejövő töltésátmenet nanocsövek oldása során játszott fontos szerepére, amikor aminocsoportot tartalmazó naftalin származékkal oldottak egyfalú szén nanocsöveket [47].



**3. ábra** Töltésátviteli komplex anilin – SWCNT rendszerben [1] alapján

Szükségessé vált tehát annak vizsgálata, hogyan befolyásolja az anilin a nanocső tulajdonságait. Anilinnel kezelt szén nanocsövek tulajdonságainak tanulmányozása során megállapították, hogy az anilin mind félvezető mind fémes nanocsövekkel kölcsönhatásba lép, melynek hatására megváltozik a nanocső elektronszerkezete [48]. Voggu és munkatársai eredményei szerint az egyfalú szén nanocsövek érzékenyek a töltés-átmenettel járó reakciókra és elektron-donor molekulák hatására, mint például az anilin, a félvezető csövek egy része fémes tulajdonságúvá válik [46]. Ezzel szemben más eredmények arra utalnak, hogy az anilin nem befolyásolja szignifikánsan a nanocső tulajdonságait [45].

Annak ellenére, hogy a Sun és munkatársai által leírt eljárást a mai napig alkalmazzák anilin – nanocső oldat készítésére [49,50], a kutatócsoport 2004-ben felülbíráta korábbi elképzeléseit [51]. Újabb közleményükben már arról számoltak be, hogy a leírt reakció során a nanocső csak katalizálja az anilin polimerizációját, illetve oxidatív/bomlási reakcióját és újabb elképzelésük szerint valójában nem oldódik a nanocső az anilinben. Zhang és munkatársai ezzel csaknem egy időben folytatták anilinben oldott nanocsövek és Au valamint kis molekulák kölcsönhatására vonatkozó vizsgálataikat [52]. Munkájuk során az anilin – SWCNT rendszert részleteiben tanulmányozták  $^1\text{H}$  NMR és FTIR módszerekkel. A folyadékfázisban felvett spektrumok alátámasztják mind az anilin mind a nanocső jelenlétét az oldatban. Ezen eredmények az anilin – nanocső töltés-átadáson alapuló komplexképződését valószínűsítik az anilin oxidatív/bomlási reakciójával szemben. Nem zárható ki ugyanakkor az anilin és a nanocső aromás gyűrűi között létrejövő gyenge  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatás sem. Magas szintű kvantumkémiai számítások támasztják alá ezen utóbbi elképzeléseket [45,44].

Végezetül érdekességként megemlítem, hogy oxidáció hatására a cső felületén karboxil csoportot tartalmazó szén nanocső ultracentrifugával rendkívül jól diszpergálható etanol – anilin elegyben is [53]. Ebben az esetben feltételezhetően a karboxil és amin csoportok közti proton-transzfer lehet a folyamat hajtóereje.

## I.5.2 Aromás molekulák között kialakuló $\pi$ - $\pi$ kölcsönhatások előzetes vizsgálata kalixarén - benzolszármazék komplexeken

A  $\pi$ -elektron-rendszereket tartalmazó molekulák között létrejövő kölcsönhatások közismerten fontos szerepet játszanak a biológiai folyamatokban, valamint a kémia számos területén. A kalixarének kosár alakú befogadó molekulák, melyek például a gyógyszerkémiaiában molekuláris csomagolóanyagként, a környezeti kémia területén pedig érzékeny detektorként játszhat fontos szerepet.

Tanszékünkön a kalixarének, mint gazda molekulák semleges aromás vendégmolekulákkal alkotott ún. gazda-vendég komplexek tulajdonságainak felderítésére irányuló vizsgálatsorozat közel egy évtizede kezdődött. Először a kalix[4]arén és 4-*tercier*-butil-kalix[4]arén, mint gazda molekuláknak a semleges, elektronhiányos benzotrifluorid származékokkal (vendég-molekulák) létrejövő komplexképző sajátságait tanulmányozták kloroform és dimetilformamid oldószerekben [54,55]. Ezt követően sikerült például kimutatni oktakarboxil-rezorcinarén esetében a molekula vas ionok iránt mutatott redoxi-érzékenységét [56], mely eredmények felhasználhatók fenol származékok magas permittivitású oldószerben történő komplexálására is [57]. A kalix[6]arén-hexaszulfonát – *p*-nitrofenol komplexre irányuló vizsgálataink alapján várható volt, hogy az aromás vendégmolekula elektronsűrűsége is jelentős hatást gyakorolhat a gazda-vendég komplexek stabilitására [58]. Ezért fenolszármazékok egyszerű, szelektív és érzékeny kimutatására irányuló vizsgálatokhoz kapcsolódóan az aromás vendégmolekulák elektrofil karakterének a komplexképződésre gyakorolt hatását részleteiben tanulmányozták: két független – fluoreszcenciás (PL) és kalorimetriás – módszerrel meghatározták a kalix[6]arén egyes eltérő elektronsűrűségű fenolokkal (*p*-nitro-fenol, *p*-klór-fenol, fenol, *p*-metil-fenol) történő komplexképződésének termodinamikai paramétereit [59,60]. A kalixarén konformációjának, valamint az oldószer permittivitásának a komplexek stabilitására gyakorolt hatását sikerült egyértelműen meghatározni [2]. A különböző permittivitású oldószerekben (kloroform, metil-, etil-, *n*-propil-, *n*-butil-alkohol, dimetilformamid és víz) végzett mérésekkel megállapítható, hogy nagyobb permittivitású oldószerekben a stabilitás csökken, ami a gazda-vendég kölcsönhatásban kulcsszerepet játszó aromás  $\pi$ -elektronoknak az oldószer molekulák által történő részleges blokkolására vezethető

vissza. Nagyobb permittivitású oldószerben ugyanis az oldószer molekulái valószínűleg erősebb kölcsönhatást hoznak létre a kalixarén gyűrűinek azon  $\pi$ -elektronjaival, melyek meghatározóak a semleges aromás vendégmolekulákkal kialakuló kölcsönhatásban is.

Kalixarén molekulák molekuláris csomagolóanyagként történő gyakorlati felhasználhatósága céljából molekuláris szinten vizsgáltuk a komplexképződési, valamint disszociációs folyamatokat. Molekuladinamikai módszerrel nyert eredményeink szerint a versengő termodinamikai és kinetikai folyamatok azt eredményezik, hogy alacsony hőmérsékleten, ahol a termodinamikai folyamatok meghatározóak, a kalixarén komplexet alkot a vendégmolekulával, majd a hőmérséklet hirtelen növekedésekor a felgyorsult molekuláris mozgások képessé teszik a gazda molekulát arra, hogy hosszabb ideig bezárva tartsa a vendégmolekulát [61,62].

A fullerének is közismerten vízben oldhatatlan vegyületek. Ez a tulajdonságuk kedvezőtlen számos gyakorlati felhasználás során, ami a fullerének vízdoldhatóságának növelését indokolja. Az oldhatósági problémák megoldásának egyik legígéretesebb módja a fullerének vízdoldható vegyületekkel történő gazdavendég típusú komplexálása. Korábbi munkákban különböző kalixarén származékok és  $C_{60}$  fullerén kölcsönhatását vizsgálták fluoreszcenciás és kvantumkémiaili módszerekkel [63]. Gyógyszerkémiaili célok esetében azonban a fullerének hidrofil csoportokkal történő funkcionálizálását is elterjedten alkalmazzák, ezért szükségessé vált annak vizsgálata, hogy a kovalens funkcionálizáció milyen mértékben segíti elő, vagy gyengíti a másik típusú, vízdoldható molekulákkal történő komplexképződést [64].

Figyelembe véve a fullerének oldhatóságához kapcsolódó eredményeket, ezek segítségével a CNT-k is magasabb permittivitású közegbe extrahálhatók, továbbá a kölcsönhatás optikai és elektrokémiaili módszerekkel nyomon követhető.

A jelen pontban röviden bemutatott, kalixarének aromás molekulákkal létrejövő  $\pi$ - $\pi$  kölcsönhatásához kapcsolódó korábbi vizsgálatok a szén-nanocsövek jelen dolgozatban bemutatandó vizsgálatának alapját képezték. E munka során részt vettem a termodinamikai és kinetikai folyamatok elméleti és kísérleti tanulmányozásában [43,61,62]. E tapasztalatok felhasználásával jelen dolgozatban a

CNT-k és aromás semleges molekulák kölcsönhatásának egy, a jelenleginél sokkal részletesebb leírását szeretném adni. A továbbiakban - ha azt máshol külön nem említjük - az egyfalú szén nanocsövekkel (röviden nanocsövekkel vagy SWCNT-kkel) foglalkozunk.

## II. CÉLKITŰZÉS

A szén nanocsövek valószínűleg jól alkalmazhatóvá válnak majd az energia, az elektronika és ehhez kapcsolódóan az információtechnika valamint az anyagtudományok területén is. Jelenleg ezen anyagok kémiai, biokémiai és biológiai valamint orvosi felhasználhatósága azért korlátozott, mert a legtöbb szerves és szervetlen oldószerben csakúgy, mint a vízben gyakorlatilag oldhatatlanok. A szén nanocsövek oldására csak alacsony permittivitású oldószerek nagyon szűk csoportja képes, ez viszont elektrokémiai tulajdonságaik, pl. a bennük megvalósuló iontranszport vizsgálatát is nehezéssé teszi. A felsorolt okok miatt a vizes és szerves rendszerekben oldható szén nanocsövek utáni érdeklődés igen nagy. A CNT-k oldására illetve diszpergálására vonatkozóan hatékony módszer ismert: az egyik a CNT-k kémiai módosítása kovalens kötés létrehozásával, a másik a fizikai módosítás nem-kovalens kötésekkel.

Korábbi,  $\pi$ - $\pi$  kölcsönhatásokra vonatkozó tanulmányaink felhasználásával célul tűztük ki egyfalú szén nanocsövek és anilin közti kölcsönhatás részletes vizsgálatát a szén nanocsövek oldhatóságának nem kovalens kölcsönhatáson alapuló növelése céljából. Az oldódási mechanizmus részletesebb felderítése érdekében kísérleteink egy részét kiterjesztettük az SWCNT egyes anilin származékokban (anilin, 2,6-dimetil-anilin és *N,N*-dimetil-anilin) történő szolvatációjára is. Elemeztük a molekulakörnyezet permittivitásának hatását szén nanocsövek és anilin származékok között létrejövő gyenge kölcsönhatásokra, valamint meghatároztuk az adszorpció folyamatot kísérő termodinamikai paramétereket. Az oldási és szolvatációs folyamat molekuláris szintű értelmezése céljából kvantumkémiai számításokat végeztünk, melynek során egyrészt az oldószer hatását vizsgáltuk az anilin – SWCNT kölcsönhatásra, valamint az optikai és szerkezeti tulajdonságok közti összefüggéseket tanulmányoztuk.

### **III. A VIZSGÁLT ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK**

#### **III.1 Anilin – szén nanocső rendszerek**

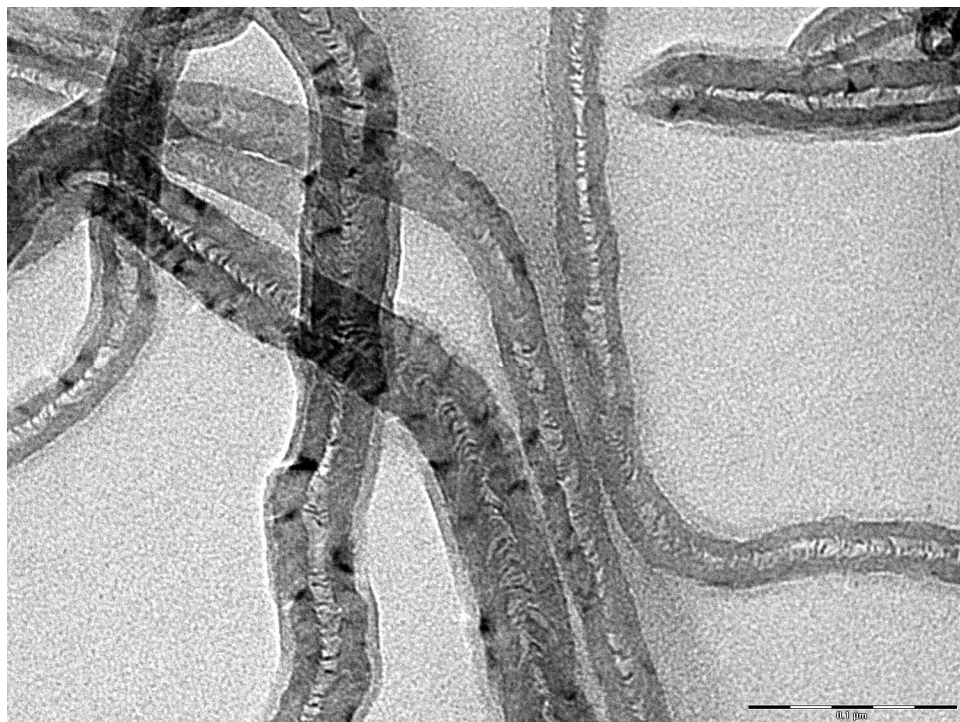
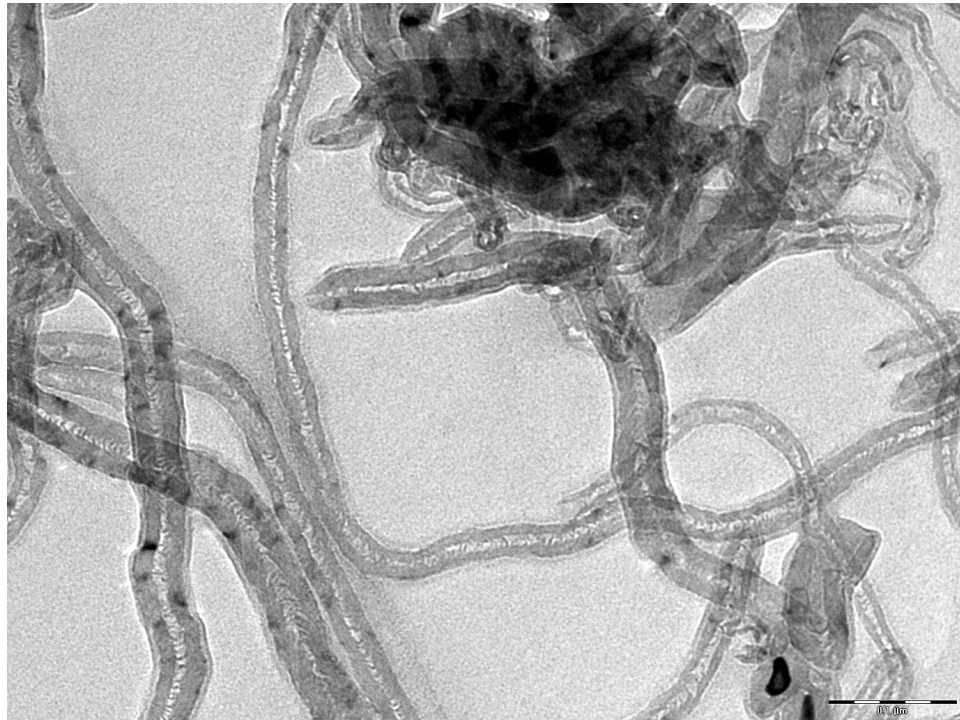
Amióta lehetőség van amerikai kutatók eredményei alapján egyfalú szén nanocsövek anilinben történő oldására [1] az anilinben oldott nanocsövek után az érdeklődés megnőtt [52,50]. Ennek ellenére az oldódás során lejátszódó folyamatok tisztázása még nem történt meg. A fentebb említett elképzelés szerint, az anilin az SWCNT-ekkel töltés-átadáson alapuló komplexet képez, ugyanakkor valószínűsíthető, hogy az anilin – SWCNT kölcsönhatásban szerepet játszik az anilin és a nanocső aromás elektronrendszere között létrejövő  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatás is. Korábbi, a C<sub>60</sub> fullerén molekulákhoz kapcsolódó vizsgálatok alapján [63], melynek során a fullerénnel kölcsönhatásba lépő vízdoldható kalixarén molekulák segítségével sikerült a fulleréneket vizes oldószerbe extrahálni, feltételezhető, hogy az anilin molekula alkalmas lehet szén nanocsövek más szerves oldószerekben történő oldása során a hordozó, vagy transzfer molekula szerepének betöltésére is.

##### **III.1.1 Az egyfalú szén nanocsövek**

A munkánk során alkalmazott egyfalú szén nanocsöveket két helyről szereztük be. Az első mérések alatt felhasznált SWCNT-k a [65] közleményben leírtak alapján készültek. A zárt végű csövek átmérői a 1,0-1,5 nanométeres tartományba esnek, hosszuk 5-15 mikron között változik, míg tisztaságuk 95 % feletti. Ezt követően a Guangzhou Heji Trade Co. (China) cégtől vásárolt SWCNT-eket használtuk. Az így beszerzett szintén zárt végű csövek átlagos átmérője 2,0 nanométer, hosszuk szintén 5-15 mikron között változik, míg tisztaságuk 95 % feletti. Erről a mintáról készült transzmissziós elektron-mikroszkóp (Transversal Electron Microscope – TEM) képek a 4. ábrán láthatók.

Habár a különböző módszerekkel előállított és a kereskedelmi forgalomban beszerezhető szén nanocsöveket a fenti három adattal, azaz az átmérő, hossz és tisztaság megadásával szoktuk jellemezni, minőségüket és ezáltal viselkedésüket más, az előállítás során alkalmazott eljárástól függő tulajdonság is befolyásolja. A szintézis során a csövekben általában különböző hibák keletkeznek. A nanocsövek fémes vagy félvezető illetve királis vagy akirális tulajdonságaik alapján történő

szétválasztása még nem megoldott, így a különféle helyről származó, eltérő összetételű nanocsövek tulajdonságai különbözhetnek. Jelen vizsgálatok során ugyanakkor a két helyről beszerzett csövek között a vizsgált tulajdonságok szempontjából jelentős eltérést nem tapasztaltunk.



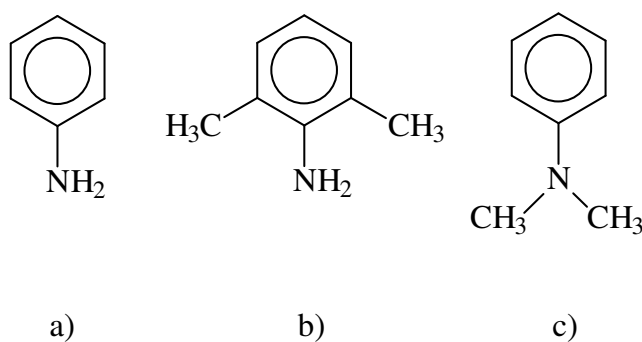
**4. ábra** Egyfalú szén nanocsövek TEM képei



### III.1.2 Az oldószerek, anilin származékok

Munkánk során először a [1] közleményben leírtak alapján anilinben oldottuk a nanocsöveket. Eszerint az anilin – nanocső oldatok készítése során 8 mg SWCNT-höz 1 ml anilint adtunk, majd az oldatot (keveréket) 3 órán keresztül visszafolyós golyós hűtő alkalmazása mellett sötétben melegítettük. Ezt követően a szobahőmérsékletre hűtött sötét színű, szűrt oldattal dolgoztunk tovább. Az oldódási folyamat tisztázása céljából 2 másik anilin származékban is megismételtük az eljárást. A vegyületek kiválasztása során célunk az volt, hogy az alapvegyülettől a lehető legkevésbé eltérő molekulákat válasszunk, ugyanakkor az alkalmazott funkciós csoportok sztérikus gátlásával a töltés-átvitelen alapuló komplexképződést háttérbe szorítsuk. Ez lehetőség nyit azon elgondolásunk ellenőrzésére, miszerint az oldódási folyamatban szerepet játszik az anilin és a nanocső aromás gyűrűi között létrejövő  $\pi$ - $\pi$  típusú gyenge kölcsönhatás is. Így esett a választásunk az anilin 2-2 metil csoportot tartalmazó származékaira, a 2,6-dimetil-anilinre és az *N,N*-dimetil-anilinre (5. ábra).

A kísérletek során alkalmazott anilin származékokat vásároltuk (Aldrich) és felhasználásuk előtt vákuum desztillációval tisztítottuk.



**5. ábra** A kísérletek során alkalmazott anilin származékok: a) anilin, b) 2,6-dimetil-anilin és c) *N,N*-dimetil-anilin.

### III.1.3 A hígítás során alkalmazott oldószerek kiválasztása

Az anilinek, mint potenciális hordozómolekula szerepének felderítése céljából az anilin – SWCNT oldatokat olyan oldószerral kívántuk hígítani, amiben az anilin

oldódik, de a nanocső nem. Ezért a normál alkoholok homológ sorának első négy tagját (metanol, etanol, *n*-propanol és *n*-butanol) választottuk a kísérleteinkhez, melyek egymástól sorban mindösszesen egy CH<sub>2</sub> csoporttal különböznek. Ugyanakkor e vegyületek permittivitásai jelentősen különböznek, ezért egyúttal lehetőségünk nyílik a permittivitás anilin – nanocső kölcsönhatásra gyakorolt szerepének tanulmányozására is. A hatás pontosabb tanulmányozása céljából még egy szerves oldószert, a szén-tetrakloridot is teszteltük, melynek permittivitása és szerkezete is eltér a vizsgált alkoholokétól, továbbá az alkoholokkal szemben nemprotikus oldószer.

A kísérletek során alkalmazott HPLC-tisztaságú oldószereket (MeOH, EtOH, *n*-PrOH, *n*-BuOH és CCl<sub>4</sub>) vásároltuk (Panreac) és további tisztítás nélkül használtuk fel.

### III.1.4 Oldatkészítés

Az anilin – SWCNT (**1**), 2,6-dimetil-anilin – SWCNT (**2**) és *N,N*-dimetil-anilin – SWCNT (**3**) törzsoldatokat a [1] közleményben leírtak alapján készítettük. Az anilin molekula hordozó karakterének szerepét, valamint a környezet permittivitásának az anilin – nanocső kölcsönhatásra gyakorolt hatását a törzsoldatok tízszeres hígításával emeltük ki: Az **1**, **2** és **3** törzsoldatok hígítása során 60 µl törzsoldathoz 540 µl szerves oldószert (a törzsoldat készítése során alkalmazott anilin származékot, alkoholt vagy szén-tetrakloridot) adtunk és az oldatokat 30 másodperces intenzív rázással homogenizáltuk.

A szén nanocsövek adszorpció képességének felderítésére irányuló vizsgálatainkhoz az **1** törzsoldatból olyan oldatsorozatot készítettünk, melynek során a hígítást anilin és alkohol oldószerek különböző arányú elegyével végeztük oly módon, hogy az így kapott minták alkoholtartalma 0 és 90 % között változzon 10 %-os lépésként. A hígítás után kapott oldatokat 30 másodperces intenzív rázással homogenizáltuk.

A vizsgálatokat minden esetben a hígított oldatokkal végeztük.

## **III.2 Kísérletes módszerek**

### **III.2.1 Fluorimetriás mérések**

A fluorimetriás vizsgálatok során a méréseket Fluorolog  $\tau 3$  spektrofluoriméterrel (Jobin-Yvon/Spex) végeztük. A műszer gerjesztési, emissziós, polarizációs és anizotrópia-lecsengési görbék felvételéhez, valamint fluoreszcencia élettartam mérésére alkalmas. Adatgyűjtési integrációs időnek 0,1 másodpercet választottunk. A monokromátorokon a gerjesztési, illetve az emissziós oldalon a sávszélességet 5, illetve 2 nm-re állítottuk. A mérésekhez 2 mm rétegvastagságú küvettát és – a belső szűrő hatás kiküszöbölésére – elülső oldali detektálást alkalmaztunk. A mérések 293,2 K-en, illetve az adszorpciós mérések 5 különböző hőmérsékleten: 288,2 K, 293,2 K, 298,2 K 303,2 K és 308,2 K-en történtek.

### **III.2.2 RAMAN spektroszkópia**

A Raman spektrumok felvételéhez Nicolet NXR 5700 FT-IR-Raman (UNICAM) fotométert használtunk. A gerjesztés 633 nm-es vörös (He-Ne) lézerral szobahőmérsékleten történt.

## **III.3 Elméleti számítások**

Az elméleti számítások során az a célunk, hogy a kísérletek folyamán megfigyelt jelenségeket molekuláris szinten írjuk le és értelmezzük a lejátszódó folyamatokat. Amikor elméleti kémiai módszerek alkalmazásáról beszélünk, akkor nem csak a kvantumkémia eszközeire és a Schrödinger egyenlet megoldásából kapható eredményekre, mint például az elektron- vagy molekulaszervezetre, különböző spektrumokra, reakció utak számítására kell gondolnunk. Az elméleti kémia eszköztára ennél sokkal szélesebb. Lehetőség van például molekulamechanikai számításokra is, melyek során a Newton törvények alapján ún. force field-ek, azaz erőterek alkalmazásával nyerhetünk információkat az általunk modellezett rendszerről.

A kvantumkémia az atomi szintű szerkezetanalízis egyik leghatékonyabb eszköze, a molekuladinamikai módszerek pedig adott hőmérsékleten a dinamikai tulajdonságok molekuláris tanulmányozására adnak lehetőséget. Emiatt érthető, hogy a

szakirodalomban számos, a szén nanocsövekkel foglalkozó elméleti számításokon alapuló munkával találkozunk [42,43,44,45,66].

### **III.3.1 Sztatikus számítások**

Vizsgálataink során első lépésként sztatikus számításokat végeztünk. Ennek segítségével annak a potenciális energia felületnek a kitüntetett pontjait határoztuk meg, melyek az általunk tanulmányozott folyamatok szempontjából fontosak voltak. Ilyenek az energiafelület lokális szélsőértékei, az ehhez tartozó konformációk, valamint a stabil konformációk energiaminimumai közötti nyeregpontok és az ezekhez tartozó átmeneti állapotok konformációi.

A szén nanocsövek egyensúlyi konformációit szemempirikus PM3 módszerrel [67,68,69] számítottuk, majd az így kapott eredményeket DFT (Density Functional Theory – sűrűségfunkcionál-elmélet) módszerrel B3LYP/6-31G\* [70,71,72] vagy MPWB1K/3-21G [73,74] és PW91LYP/3-21G [75,76] szinten pontosítottuk. Így a nanocsövekre jellemző, kísérletileg is meghatározott C-C kötéshosszat, 1,42 Å kaptuk. Az egyensúlyi konformáció számítása során a vizsgált nanocső egy 15,62 Å hosszú darabját optimalizáltuk, ahol a cső végein a szabad kötéseket –H-nel zártuk le. A fragmens adaptációt illetve szükség esetén az ennél hosszabb csöveket az így kapott eredmények felhasználásával kaptuk. Ezt követően az anilin – nanocső komplexek egyensúlyi konformációit DFT módszerekkel határoztuk meg, mely számítások során az MPWB1K [73,74], a PW91LYP [75,76] valamint a BP86-D [77,78,79] funkcionálokat alkalmaztuk.

### **III.3.2 Molekuladinamikai szimulációk**

A molekuladinamikai számítások során a rendszerünket mozgás közben vizsgáljuk. Az atomi mozgások modellezése során többnyire a klasszikus mechanikára, Newton törvényeire támaszkodunk, az elmozdulások kvantumkémiai követésére a korlátozott számítási kapacitások miatt csak ritkán nyílik lehetőség.

A molekuladinamikai szimulációkhoz szükséges kiindulási geometriák megállapításához hőmérsékletfüggő molekuladinamikai számításokat végeztünk MM+ erőteret [80] alkalmazva. A lehetséges kezdeti feltételek megtalálásához a sztatikus, 0 K-re számított szerkezetből kiindulva a szimulációs hőmérséklet

eléréséhez a HyperChem csomag 'fűtési' algoritmusát alkalmaztuk. Az így kapott kezdeti geometriákat szemiempirikus PM3 módszerrel [67,68,69] pontosítottuk. Így, az adott hőmérsékletre jellemző egyensúlyi állapot közeléből indítottuk a molekuladinamikai számításokat. A szén nanocsövek rezgési folyamatainak hőmérsékletfüggését figyelembe vevő szimulációit molekuladinamikai-módszerrel, MM+ erőter [80] alkalmazásával végeztük. A molekuladinamikai szimulációkat 11 különböző hőmérsékleten, 278 K és 388 K közötti tartományban végeztük 10 K-es lépésekben. Minden adott hőmérsékleten 5 ps-os periódusban, 0,1 fs-os időfelbontásban összesen 50 000 adatot gyűjtöttünk.

### III.3.3 Alkalmazott programcsomagok

Munkánk során a kvantumkémiai számításokat a GAUSSIAN 03 Rev.B.05. [81] valamint a TURBOMOLE 5.7.1. [82] programokkal végeztük.<sup>a</sup> A koordináta fájlok elkészítése, módosítása és megjelenítése a MOLDEN [83] és a HyperChem Professional 7 [84] szoftverekkel történtek. A molekulaorbitálok megrajzolása a GaussView [85] program segítségével valósult meg, míg az UV/Vis spektrumok számítása az ORCA [86] programmal történt. Ezt követően a molekuladinamika szimulációkhoz a HyperChem Professional 7 [84] programcsomagot használtuk.

---

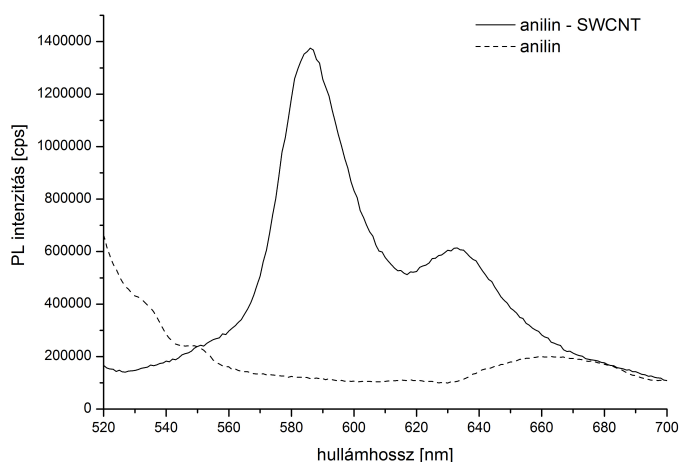
<sup>a</sup> A GAUSSIAN programcsomaggal végzett kvantumkémiai számítások a budapesti NIIF SunFire15000 számítógépén valamint a garzi Karl-Franzens Egyetem számítógépein, míg a TURBOMOLE programcsomaggal végzett kvantumkémiai számítások a grazi Műszaki Egyetem számítógépein történtek.

## IV. EREDMÉNYEK

Az anilin adszorpciós tulajdonságainak tanulmányozása céljából az anilin származék – szén nanocső törzsoldatot hígítottunk anilin és alkohol oldószerek különböző arányú elegyével és mértük az így kapott oldatok fluoreszcencia intenzitását. Ezt követően az eredmények molekuláris szintű értelmezése céljából elméleti kémiai számításokat végeztünk.

### IV.1 SWCNT-k oldhatósága különböző anilin származékokban

Első lépésként a [1] közleményben leírtak alapján anilin – SWCNT oldatot készítettünk és felvettük az oldat fluoreszcencia spektrumát. 500 nm-es gerjesztés mellett az 586 és 633 nm-es emissziós csúcsokat figyeltünk meg. E csúcsok a [1] közlemény alapján alkalmasak az anilin – SWCNT kölcsönhatás jellemzésére (6. ábra).

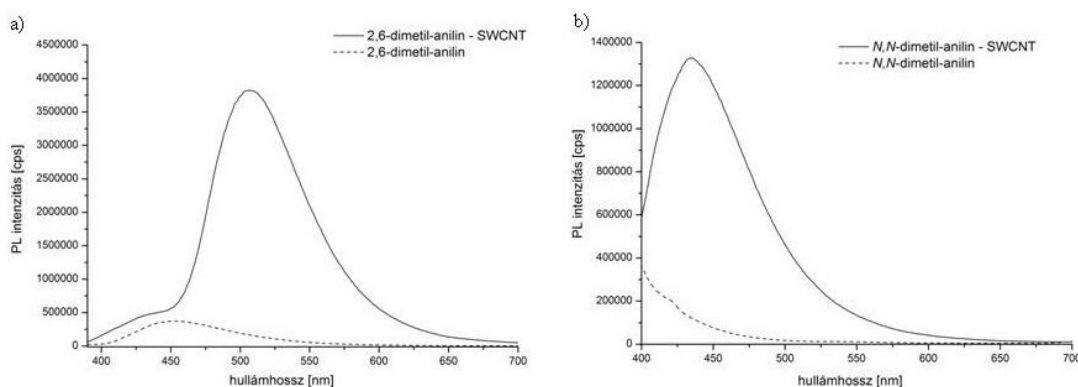


**6. ábra** Az anilin és anilin – SWCNT oldatok emissziós spektrumai 500 nm-es gerjesztés mellett.

Ezt követően az SWCNT-k oldását megismételtük a két anilin származékban is és az így kapott homogén, barnásvörös, átlátszó oldatok esetében is megkerestük az anilin – SWCNT kölcsönhatásra jellemző sávokat a fluoreszcencia spektrumokban. A 2,6-dimetil-anilin – SWCNT kölcsönhatása 369 nm-es gerjesztés mellett az 506 nm-es emissziós csúccsal (7.a ábra), míg az *N,N*-dimetil-anilin – SWCNT kölcsönhatása

380 nm-es gerjesztés mellett az 434 nm-es emissziós csúccsal jellemezhető (7.b ábra).

A vizsgált anilin származékok esetében a metil szubsztituensek sztérikusan gátolhatják az anilin – nanocső között létrejövő töltésátviteli komplex kialakulását. Különösen igaz ez az *N,N*-dimetil-anilin származék esetében, ahol a nitrogénen található funkciós csoportok teljesen megakadályozzák a fent említett reakciót. Ha elfogadjuk, hogy az anilin nitrogén atomja és az SWCNT közötti töltésátvitel meghatározó az alapmolekulában történő oldás során, akkor ez utóbbi származék esetén mindenképpen másféle lehetséges oldódási mechanizmust kell feltételeznünk. Kézenfekvőnek látszik, hogy ekkor az anilin származék valamint a nanocső aromás gyűrűi között jön létre egy gyenge  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatás. Ugyanakkor az sem zárható ki, hogy a másik két esetben is szerepet játszik az aromás gyűrűk között létrejövő kölcsönhatás az oldódás során a töltésátviteli komplex kialakulása mellett.

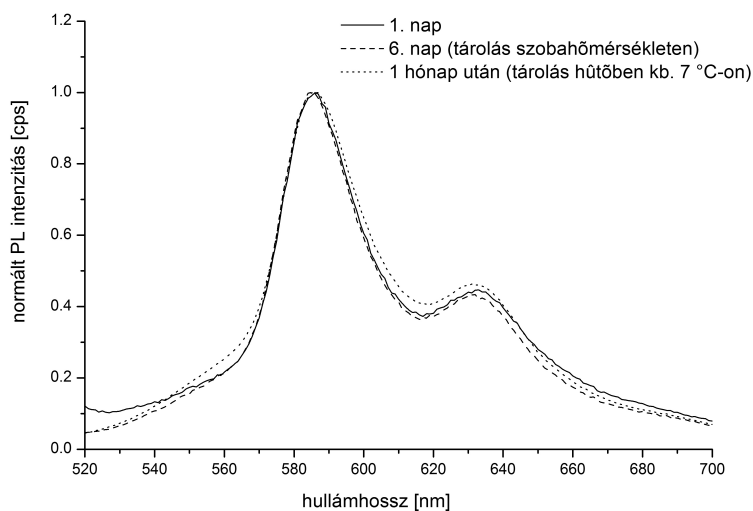


**7. ábra** a) A 2,6-dimetil-anilin és 2,6-dimetil-anilin – SWCNT oldatok emissziós spektrumai 369 nm-es gerjesztés mellett. b) Az *N,N*-dimetil-anilin és *N,N*-dimetil-anilin – SWCNT oldatok emissziós spektrumai 380 nm-es gerjesztés mellett.

#### IV.1.1 Az anilin – SWCNT oldatok eltarthatósága

Természetesen szükségessé vált az így elkészített oldatok eltarthatóságának a vizsgálata is. Munkánk során összehasonlítottuk az oldat elkészítését követően a szobahőmérsékleten valamint egyszerű háztartási hűtőben tárolt oldatok esetében hogyan változnak az emissziós spektrumok a tárolás során. Tapasztalataink szerint mind a törzsoldatok, mind a belőlük készített hígított oldatok viszonylag jól

tárolhatók akár szobahőmérsékleten is, ugyanakkor hosszabb távon eltartásuk inkább hűtve ajánlott (8. ábra).



**8. ábra** Az anilin – SWCNT oldatok eltarthatóságának vizsgálata az emissziós spektrum változásának követésével.

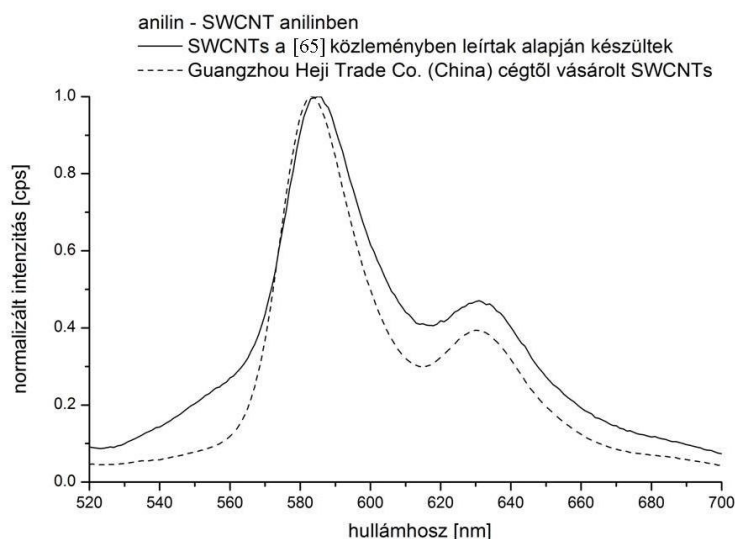
#### IV.1.2 A különböző helyről származó szén nanocsövek összehasonlítása

A munkánk során alkalmazott egyfalú szén nanocsövek egy része a [65] közleményben leírtak alapján készültek, míg néhány vizsgálat során a Guangzhou Heji Trade Co. (China) cégtől beszerzett nanocsöveket használtuk fel. Így feltételezhető volt, hogy a különböző helyről származó egyfalú szén nanocsövek bizonyos tulajdonságai eltérnek. Szükségessé vált tehát a munkánk során alkalmazott SWCNT minták összehasonlítása a vizsgált tulajdonság szempontjából.

A 9. ábrán jól látható, hogy az eltérő származású nanocsövek anilinben oldott mintáinak emissziós spektrumai lényegesen nem térnek el. Az anilin – SWCNT kölcsönhatás jelen esetben is 500 nm-es gerjesztés mellett az 586 és 633 nm-es emissziós csúcsokkal jellemezhető. A vizsgált emissziós spektrumok között tapasztalt minimális különbség származhat az eltérő nanocsöveken kívül a módszer



érzékenységéből fakadóan, például a mérés során alkalmazott új küvetták használatából is.<sup>b</sup>



**9. ábra** A két különböző helyről beszerzett szén nanocsövek anilinben oldott oldatainak emissziós spektrumainak összehasonlítása.

#### **IV.2 A molekulakörnyezet permittivitásának hatása szén nanocsövek és aromás molekulák gyenge kölcsönhatására**

Az oldószer permittivitásának aromás molekulák között kialakuló komplexekre gyakorolt hatására vonatkozó vizsgálatok [2] alapján feltételezhető, hogy a molekulakörnyezet befolyásolja az anilin – SWCNT között létrejövő kölcsönhatást is, módosítva annak erősséget. Ezért az anilinnak, mint a nanocsövek más oldószerekben történő oldása során hordozó molekula szerepet betöltő molekulának, tanulmányoztuk az alkalmazott oldószer permittivitásának az anilin – SWCNT komplexre gyakorolt hatását.

---

<sup>b</sup> Azonos anilin – SWCNT minta küvetta párokban végzett mérése során is tapasztaltunk hasonló minimális eltéréseket a különböző küvettákban mért spektrumok esetében.

## IV.2.1 Spektrofluorimetriás mérések

A spektrofluorimetriás módszerrel végzett méréseket különböző permittivitású oldószerekben (rel. permittivitások 293,2 K-en: MeOH ( $\epsilon_r=33,0$ ), EtOH ( $\epsilon_r=25,3$ ), *n*-PrOH ( $\epsilon_r=20,8$ ), *n*-BuOH ( $\epsilon_r=17,84$ ), CCl<sub>4</sub> ( $\epsilon_r=2,24$ )) végeztük. Az SWCNT-ket tartalmazó anilines törzsoldatok **1**, **2** és **3** tízszeres alkoholos és szén-tetrakloridos hígításával felvettük az egyes oldatok emissziós- és gerjesztési-spektrumait.

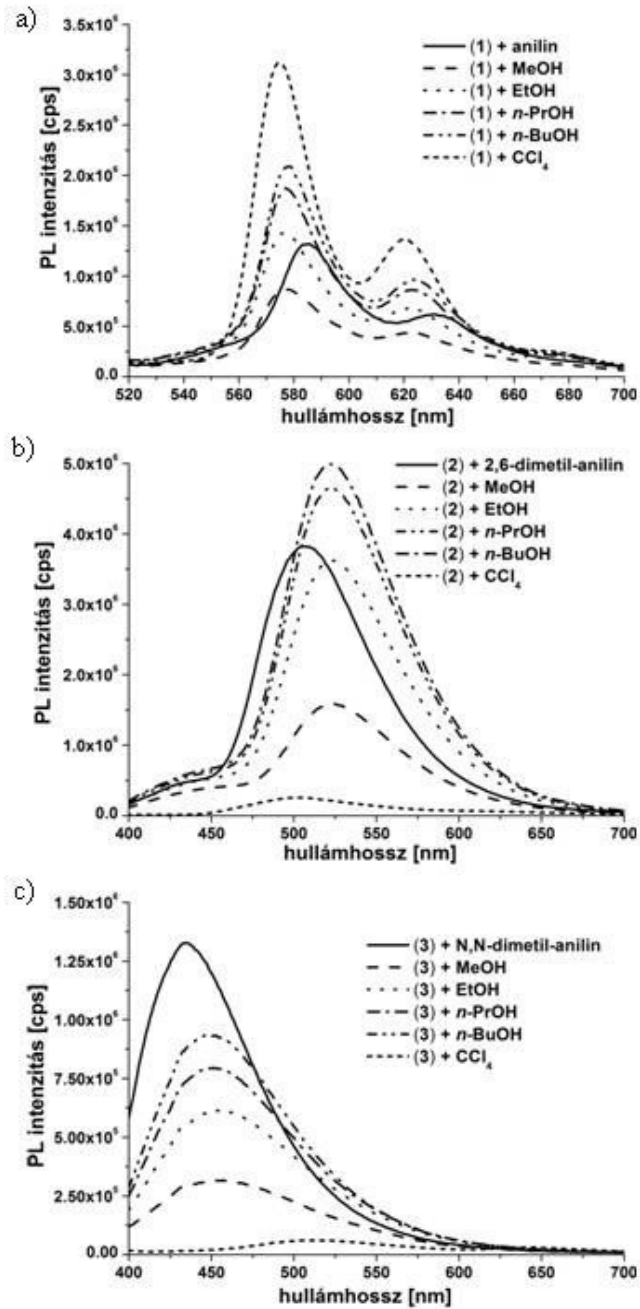
### IV.2.1.1 Emissziós spektrumok

A fluoreszcencia spektrumokban – az oldószertől függően – 400-660 nm-es tartományban megjelenő sávok az anilin – SWCNT kölcsönhatásra utalnak (6-7. ábrák). A PL csúcsok alakja és helye mindkét anilin származék esetében eltér az anilin – SWCNT oldatnál találtaktól. Ugyanakkor a vizsgált törzsoldat (**1**, **2** vagy **3**) valamint a készítése során alkalmazott anilin származékkal történt hígítás során kapott oldat (**1** tízszeres hígítása anilinnel, **2** tízszeres hígítása 2,6-dimetil-anilinnel vagy **3** tízszeres hígítása *N,N*-dimetil-anilinnel – a továbbiakban ezekre a hígított oldatokra, mint alapoldatokra hivatkozunk) emissziós spektrumaiban ugyanolyan alakú és elhelyezkedésű PL csúcsok találhatók. Ezért a további vizsgálatok során minden esetben a hígított oldatokat hasonlítottuk össze. A hígítások során tapasztalt spektrális változásokat a különböző anilin származékokban oldott nanocső tartalmú oldatok esetében a következőképpen foglalhatjuk össze:

Az anilin – SWCNT kölcsönhatása 500 nm-es gerjesztés mellett az 586 és 633 nm-es emissziós csúcsokkal jellemezhető. A 10.a ábrán jól látható, hogy ezek a csúcsok a különböző permittivitású oldószerekkel történt hígítás után mintegy 10-12 nm-rel anti-Stokes-i irányba eltolódnak. Eközben az anilin – SWCNT kölcsönhatással arányos intenzitás megváltozik. A 2,6-dimetil-anilin – SWCNT kölcsönhatása 369 nm-es gerjesztés mellett az 506 nm-es emissziós csúccsal jellemezhető (10.b ábra). Ez a csúcs a különböző permittivitású oldószerekkel történt hígítás után Stokes-i irányba tolódik el mintegy 16-19 nm-rel, miközben a 2,6-dimetil-anilin – SWCNT kölcsönhatással arányos intenzitás itt is megváltozik. Emellett a 10.b ábrán az is jól látható, hogy a kis permittivitású CCl<sub>4</sub> oldószerral történő hígítás hatására a vizsgált emissziós csúcs 506 nm-nél maradt és intenzitása jelentősen lecsökkent. Az *N,N*-dimetil-anilin – SWCNT kölcsönhatása 380 nm-es gerjesztés mellett az 434 nm-es

emissziós csúccsal jellemezhető (10.c ábra). Ez a csúcs a különböző permittivitású oldószerrel történt hígítás után Stokes-i irányba tolódik el mintegy 20-24 nm-rel, miközben jelen esetben az *N,N*-dimetil-anilin – SWCNT kölcsönhatással arányos intenzitása csökken. A kis permittivitású CCl<sub>4</sub> oldószerben történő hígítás hatására a vizsgált emissziós csúcs viselkedése itt is eltér az alkoholos oldószerrel történő hígítás során tapasztaltakkal.

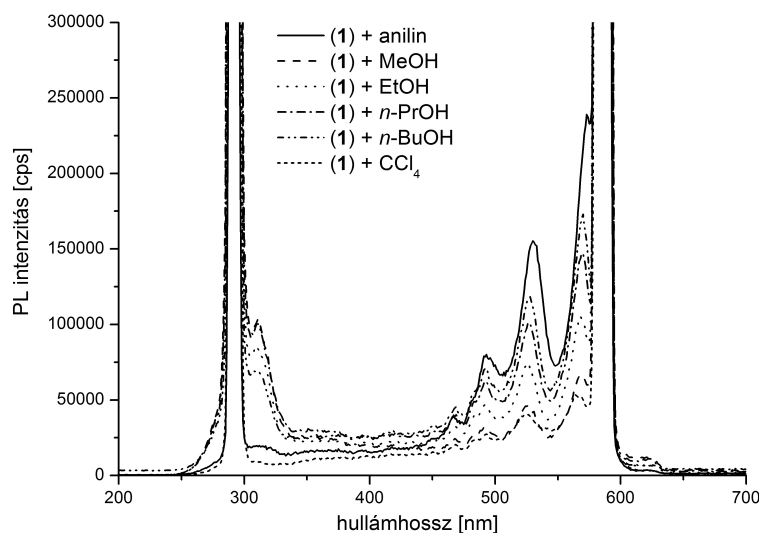
Jól látható a 10. ábrán, hogy az alkoholos oldatok PL spektrumait összehasonlítva az alapoldatokhoz tartozó spektrumokkal, az alkoholos hígítás nem okozott észrevehető változást az anilin származék – nanocső kölcsönhatásra utaló sávok alakjában. Mindemellett a hígítás során alkalmazott alkoholos oldószertől függetlenül a PL csúcsok maximuma minden esetben eltolódott. Feltehetőleg ez az eltolódás az anilin – nanocső komplex szerkezetének és/vagy a kölcsönhatásban résztvevő anilin konformáció változásának az eredménye, mely a molekuláris környezet megváltozásának hatására következett be.



**10. ábra** a) Az anilin – SWCNT törzsoldat (1) hígított oldatainak fluoreszcencia-spektrumai. b) A 2,6-dimetil-anilin – SWCNT törzsoldat (2) hígított oldatainak fluoreszcencia-spektrumai. c) Az *N,N*-dimetil-anilin – SWCNT törzsoldat (3) hígított oldatainak fluoreszcencia-spektrumai. A hígítás során 60  $\mu\text{l}$  (1), (2) vagy (3) törzsoldathoz 540  $\mu\text{l}$  szerves oldószert (a törzsoldat készítése során alkalmazott anilin származékot, metanolt, etanolt, *n*-propanolt, *n*-butanolt vagy széntetrakloridot) adtunk.

#### IV.2.1.2 Gerjesztési spektrumok

Az anilin – SWCNT tartalmú oldatok gerjesztési spektrumait 586 nm-es emissziós hullámhosszon vettük fel. A 11. ábrán az 530 nm-es gerjesztési hullámhossz környezetében jól látható egy széles sáv, melyre 3 éles csúcs ül. Az 530 nm-nél található széles sáv megjelenik az abszorpciós spektrumokban is és Sun és munkatársai szerint ez az anilin – nanocső töltésátviteli komplexre utal [1].

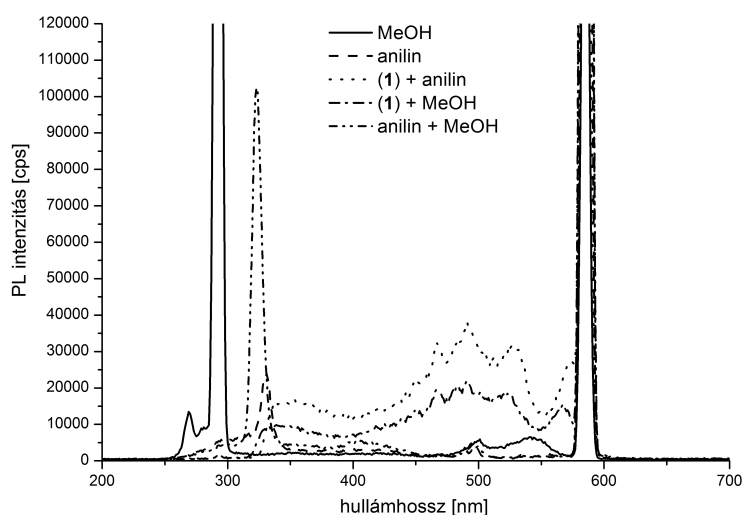


**11. ábra** Az anilin – SWCNT törzsoldat (1) hígított oldatainak gerjesztési-spektrumai. A hígítás során 60  $\mu$ l anilin – SWCNT törzsoldathoz 540  $\mu$ l szerves oldószert (anilint, metanolt, etanolt, *n*-propanolt, *n*-butanolt vagy szén-tetrakloridot) adtunk.

A részletesebb elemzés céljából megvizsgáltuk és összehasonlítottuk az 586 nm-es emisszió mellett az anilin, a MeOH, az anilin tízszeres hígítása MeOH-lal, valamint az anilin – SWCNT alapoldat és az anilin – SWCNT oldat tízszeres hígítását MeOH oldószerral készített minták gerjesztési spektrumait is (12. ábra). Az értékelésnél az 586 nm-en jelentkező Rayleigh-csúcsokat és ennek felharmonikusait nem vettük figyelembe. Nem foglalkoztunk továbbá a spektrum 300 nm-nél rövidebb hullámhosszú részével sem, mivel az anilin nagy abszorpciója a belső szűrő hatás révén a gerjesztési spektrumot meghamisítja.

Az anilinhez tartozó 330 nm-es csúcs az alkoholt tartalmazó oldatban 320 nm-nél, kissé eltolódva és jelentősen felerősödve jelenik meg, ami utalhat az anilin molekula

konformációjának megváltozására az alkoholos oldószerben. A jelen vizsgálatok szempontjából a legfontosabb észrevétel, hogy a nanocsövet is tartalmazó oldatokban két széles csúcs jelenik meg 350 és 500 nm-nél, amely a többi oldatban nem található meg. Ez a megfigyelés összhangban van a már említett, Sun és munkatársai által az abszorpciós spektrumokban található, az anilin – nanocső kölcsönhatásra utaló sávokkal.



**12. ábra** Az anilin – SWCNT törzsoldat (1) anilinnel valamint metanollal hígított oldatainak, valamint a hígítás során alkalmazott anilin és MeOH oldószereknek gerjesztési-spektrumai 586 nm emisszió mellett.

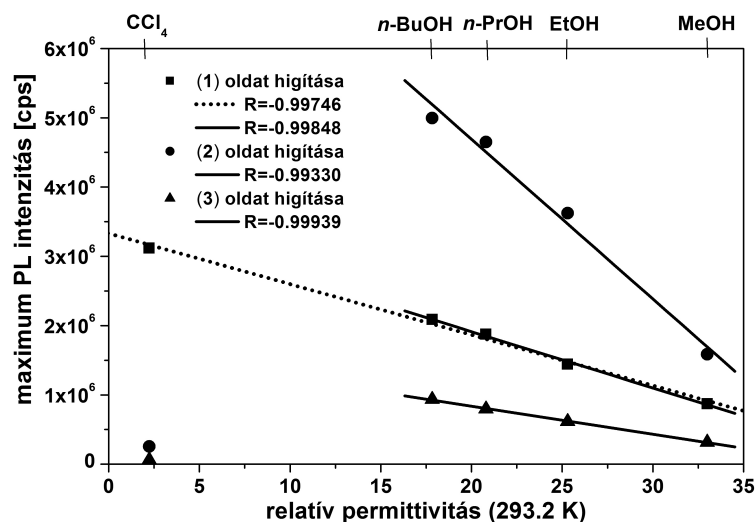
Az alkoholos hígítás nem okozott észrevehető változást az anilin – nanocső kölcsönhatásra utaló 350 és 500 nm-es széles sávok alakjában, de, eltérően az emissziós spektrumoktól, jelen esetben a helyében sem. Ugyanakkor a vizsgált PL csúcsok intenzitása az alkalmazott oldószer hatására a gerjesztési spektrumokban is megváltozott, mely a molekulakörnyezetnek a kölcsönhatás erősségére gyakorolt hatására utal.

#### **IV.2.1.3 Az oldószer permittivitásának hatása szén nanocsövek anilinszármazékokban történő oldhatóságára**

Ezután a fluoreszcenciás spektrumok emissziós spektrumainak maximumához tartozó intenzitás értékeket vizsgáltuk az alapoldatok hígítása során alkalmazott

különböző oldószerek figyelembevételével. Az alapoldatok készítése során alkalmazott mindhárom anilinszármazék hígított oldatainak emissziós maximumokhoz tartozó intenzitásait ábrázoltuk az alkoholok permittivitásának függvényében (13. ábra). Szem előtt tartva, hogy az oldatok permittivitása némileg különbözik a készítésük során alkalmazott oldószer, azaz jelen esetben az alkoholok illetve a szén-tetraklorid permittivitásától, az anilin – SWCNT komplex kölcsönhatásával arányos emissziós maximumokhoz tartozó intenzitásokat az alkoholok permittivitásának függvényében ábrázolva egyértelműen lineáris korrelációt kapunk (13. ábra). Az illesztett egyenesekhez tartozó korrelációs együttható ( $R$ ) igen jó illeszkedést, kis szórást mutat. A  $\text{CCl}_4$ -os hígításhoz tartozó érték viszont csak az **1** törzsoldat hígítása esetén illeszkedik az alkoholos oldatok által meghatározott egyenesre, a 2,6-dimetil-anilin illetve  $N,N$ -dimetil-anilin tartalmú oldatok esetében  $\text{CCl}_4$  tartalmú minták PL intenzitásának változása az oldódás eltérő karakterére utal.

A fenti lineáris összefüggés az anilin – SWCNT kölcsönhatás permittivásfüggését egyértelműen mutatja. Mivel az emissziós spektrumok vizsgált csúcsaihoz tartozó intenzitások az irodalom szerint [1] alkalmasak az anilin és a nanocső között létrejövő kölcsönhatás jellemzésére, ezért az alkoholos oldatok mérése során tapasztalt eredmények az oldószer permittivitása és az anilin – SWCNT molekuláris kölcsönhatása között egyenes összefüggésre utalnak. Eszerint az SWCNT-knek a vizsgált anilin származékokban történő oldhatósága a permittivitás növekedésével lineárisan csökken. Az, hogy az oldószer permittivitása az oldódásra hatást gyakorol, összhangban van korábbi,  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatásokon alapuló komplexképződéshez kapcsolódó vizsgálatokkal [2] is. Nem szabad figyelmen kívül hagyni azonban, hogy az anilin származékok esetében ez a hatás csak egy szűkebb tartományra, a vizsgált alkoholokat tartalmazó oldatokra korlátozódik. A spektrális eltolódások vizsgálata alapján nem zárható ki, hogy ezt a hatást az anilin konformációjának az oldódás során történő megváltozása okozhatja. Eszerint a  $\text{CCl}_4$  esetében a szerves oldószer az anilin származékok egy olyan speciális konformációját eredményezheti, ami képes blokkolni az anilin – SWCNT kölcsönhatást és ezáltal az oldhatóságot drasztikusan csökkenti.



**13. ábra** A fluoreszcenciás spektrumok emissziós csúcsainak maximumai a hígítás során alkalmazott oldószer permittivitásának a függvényében. Az anilin – SWCNT törzsoldat hígított oldatai (■), a 2,6-dimetil-anilin – SWCNT törzsoldat hígított oldatai (●) és az *N,N*-dimetil-anilin – SWCNT törzsoldat hígított oldatai (▲). A hígítás során 60 µl törzsoldathoz 540 µl szerves oldószert adtunk.

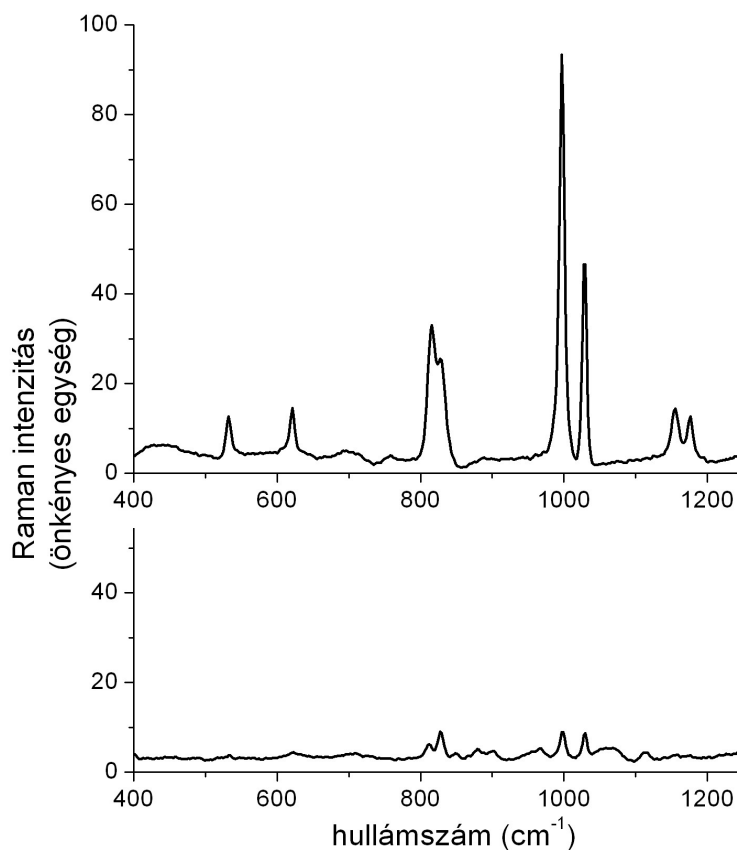
Ugyanakkor a tiszta anilin származékokban mért értékek nem mutatják a fenti hatást. Ezen eredmények az oldódás összetettségére, különösen az alacsony permittivású alkoholos oldószerekben [87] a nanocső mikro környezetének más oldószerral történő hígítás során bekövetkező átrendeződésére utalnak.

#### IV.2.2 Szén nanocsövek és anilin származékok molekuláris rezgéseinek szerepe a solvatáció folyamatában

A fluoreszcenciás spektrum eredete, pontosabban az, hogy az anilin – nanocső rendszer melyik szegmense nyeli el a gerjesztő fényt, teljes mértékben nem tisztázott. Valószínű, hogy a méréseink során alkalmazott gerjesztési hullámhossz az SWCNT széles abszorpciós sávjába esik, ugyanakkor a mért emissziós spektrum az anilintól származik – így ez a folyamat feltételez egy nanocső – anilin energiaátadást. Ezáltal a fluoreszcencia intenzitás a nanocső – anilin kölcsönhatásra releváns információt szolgáltat. Az energiaátadásban azonban az anilin és a nanocső rezgési módusainak interferenciája is szerepet játszhat. Ennek előzetes vizsgálata céljából az alkohollal hígított oldatok spektrumait közelebbi analízisnek vetettük alá:



az SWCNT tartalmú oldatok fluoreszcencia spektrumaiban tapasztalt mintegy 600, illetve  $1000\text{ cm}^{-1}$  vörös, valamint  $240\text{ cm}^{-1}$  kék eltolódás okának felderítése céljából Raman-spektroszkópiás méréseket végeztünk.



**14. ábra** Anilin – SWCNT anilin (fent) és anilin – SWCNT *n*-BuOH (lent) oldószerben felvett Raman-spektrumai a  $400\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  tartományban:

A mérések eredményei szerint az anilin  $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  tartományba eső sík rezgései közül többet az alkohol kiolt (14. ábra), ezzel megszüntethet egy-egy olyan modust, ami a tiszta anilines oldatok esetében az energiatranszferben szerepet játszhat. A vizsgálatok során négy Raman csúcsot vizsgáltunk és hasonlítottunk össze az anilinnel illetve *n*-BuOH-lal hígított anilin – SWCNT oldatok esetén. Az **1** + anilin minta esetén a  $997$  valamint a  $1029\text{ cm}^{-1}$ -nél található csúcsok sokkal intenzívebbek, mint a  $815$  és  $825\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő két csúcs. Ezzel szemben az **1** + *n*-BuOH oldat esetében a vizsgált négy Raman csúcs intenzitása egyforma, mivel a  $997$  és  $1029\text{ cm}^{-1}$ -nél található két éles csúcs intenzitása a  $815$  és  $825\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő csúcsok intenzitására csökkent. Az alkohol tartalmú oldatban az anilin és nanocső között

erősödő kölcsönhatás eredményezheti ezeket az intenzitásváltozásokat. Elképzeléseink szerint az alkalmazott oldószer alacsony permittivitása az anilin – SWCNT közötti  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatást erősíti. A kapcsolódó kvantumkémiai számítások szerint a két csúcs 997 és 1029  $\text{cm}^{-1}$ -nél az anilin sík rezgéseivel tartoznak. Az anilin – nanocső között erősödő  $\pi$ - $\pi$  kölcsönhatás ugyanakkor csökkenti a korábban szabad anilin rezgéseit, ami a hozzájuk tartozó csúcsok intenzitáscsökkenéseként jelenik meg a Raman spektrumokban. Ez magyarázatot adhat arra, hogy a fluoreszcencia-átmenethez tartozó tiszta elektronátmenet e vibrációs szinttel alkohol jelenlétében nem kombinálódhat, így a spektrum e molekularezgésnek megfelelő értékkel eltolódik. A kapott eredmények továbbá arra is utalnak, hogy az anilin molekula aromás gyűrűje párhuzamosan fekszik a nanocső felszínével, mivel az anilin – nanocső aromás gyűrűi között így jöhet létre a fenti  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatás [87].

### **IV.3 Szén nanocsövek adszorpciós képességének vizsgálata**

Eddigi munkánk során az anilin – SWCNT kölcsönhatást, valamint a három anilin származék szén nanocsövek különböző oldószerekben történő oldása során, mint potenciális hordozó molekula szerepét fluorimetriás módszerekkel vizsgáltuk. A fent bemutatott eredmények az anilin – SWCNT alkoholos oldószerben történő hígítása alatt az oldódási mechanizmus összetettségére utalnak. Ezért is szükségessé vált az oldódási folyamatot kísérő termodinamikai paraméterek meghatározása.

A szén nanocsövek adszorpció képességének felderítésére irányuló vizsgálatainkhoz az anilin – SWCNT törzsoldatból olyan oldatsorozatot készítettünk, melynek során a hígítást anilin és alkohol oldószer különböző arányú elegyével végeztük. Az így kapott minták alkoholtartalma 0 és 90 % között változott 10 %-os lépésenként. Munkánk során 500 nm-es gerjesztés mellett felvettük az oldatok a fluoreszcencia spektrumait. Az anilin – SWCNT törzsoldat esetében a kölcsönhatás az 586 és 633 nm-es emissziós csúcsokkal jellemezhető, ugyanakkor a tanulmányozott csúcsok az alkoholos hígítás esetén a IV.2.1.1 fejezetben leírt módon eltolódnak, azonban a csúcsok arányai nem változnak. Az adszorpciós folyamatok tanulmányozása során az anilin – nanocső kölcsönhatásra utaló két sáv közül az 586 nm körül található első csúcs maximum intenzitását használtuk fel. A mérések 5 különböző hőmérsékleten:

288,2 K, 293,2 K, 298,2 K 303,2 K és 308,2 K-en történtek. E mérések kiértékelésére a Langmuir adszorpciós elméletet alkalmaztuk.

#### **IV.3.1 Az oldódási folyamatot kísérő egyensúlyi állandó meghatározása Langmuir izoterma illesztéssel**

Korábbi munkák során komplexek stabilitási állandóját a Job-módszer alkalmazásával határozták meg [59]. Jelen esetben az eljárás nem alkalmazható, hiszen az SWCNT minta moláris tömeggel pontosan nem jellemezhető, így a Job-módszerhez szükséges eltérő molarányú anilin:SWCNT oldatsorozat sem készíthető el. Kubota és munkatársai Langmuir izoterma illesztéssel vizsgálták az 1-naftol  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatáson keresztüli adszorpciójának tulajdonságait szén nanoszálakon [88]. Méréseik során, csakúgy, mint esetünkben, az egyik komponens, a nanoszálak oldatbeli moláris koncentrációja nem számítható. Figyelembe véve továbbá, hogy feltételezésünk szerint a mért fluoreszcenciás jel a monomolekuláris kölcsönhatásból származik, célszerűnek tűnt a stabilitási állandót hasonlóan Langmuir izoterma illesztéssel meghatározni.

Követve tehát Kubota és munkatársainak feltételezéseit, adszorpciós izoterma illesztés segítségével meghatározzuk az anilin – nanocső kölcsönhatás Langmuir egyensúlyi állandóját. Ennek megfelelően az SWCNT felület borítottsága leírható a betöltött és szabad helyek függvényében a következő egyenlettel:

$$(4) \quad \theta = \frac{[AS]}{[S]} = \frac{K_L [A]}{1 + K_L [A]}$$

ahol  $\theta$  a borítottság mol/mg -ban és  $[S]$  az SWCNT tömege 1 dm<sup>3</sup> oldatban mg-ban kifejezve,  $[A]$  az anilin molekula szabad koncentrációja az oldatban,  $[AS]$  az anilin molekula koncentrációja a felületen, valamint  $K_L$  a Langmuir egyensúlyi állandó dm<sup>3</sup>/mol -ban.

Az egyensúlyi állandó grafikus módszerrel történő meghatározása során az oldott anyag (ami nincs a felületen) koncentrációjának függvényében kellene ábrázolni a borítottságot. Mivel jelen esetben nem áll rendelkezésünkre semmilyen adat az oldat fázisban lévő szabad anilin koncentrációról, ezért további feltételezésekkel kell élnünk. Az anilin összkoncentrációja meghatározható az oldat fázisban lévő szabad anilin és a nanocső felületén adszorbeált anilin koncentrációjából:

$$(5) \quad c = [A] + [AS]$$

ahol  $c$  az anilin összkoncentrációja mol/dm<sup>3</sup> -ben.

Az anilin – nanocső kölcsönhatás jellemzésére használt 586 és 633 nm-nél lévő csúcsok a nanocső jelenlétében növekednek úgy, hogy ez a növekedés megfelel az oldatban lévő nanocső mennyiségének. Az anilin molekula deszorpciós sebessége (~ néhány  $\mu$ s) sokkal lassabb, mint az anilin molekula gerjesztett állapotának fluoreszcenciás élettartama (~ néhány ns), így nem meglepő, hogy a megnövekedett PL intenzitáshoz kapcsolódó emisszió a felülethez adszorbeálódott anilintól származik. A felületről leváló anilin molekula lassú diffúziója tovább gátolja az anilin felületről történő deszorpcióját, ezért a gerjesztett állapotban deszorbeálódó molekula mennyisége a kiértékelés során elhanyagolható. Ennek megfelelően az adszorbeált és szabad anilin molekula PL jeléhez tartozó hányados a következőképpen határozható meg:

$$(6) \quad R = \frac{I_{AS}}{I_A} = \alpha \frac{[AS]}{[A]}$$

ahol  $\alpha$  a nanocső felületén adszorbeált anilin és az oldatfázisban lévő szabad anilin spektroszkópiai konstansainak hányadosa, ami az  $\epsilon$  moláris extinciókoefficienssel és a  $\Phi$  kvantumhatásfok segítségével definiálható.  $R$  tehát a nanocső felületén adszorbeált anilin PL intenzitásának ( $I_{AS}$ ) az oldatfázisban lévő szabad anilin PL intenzitásához ( $I_A$ ) viszonyított arányát fejezi ki. A kiértékelés során  $I_{AS}$  meghatározása a hígított anilin – SWCNT oldathoz tartozó első csúcs segítségével történt úgy, hogy kivontuk belőle a megfelelő anilin – alkohol oldat ugyanazon hullámhosszhoz tartozó intenzitását.

$$(7) \quad \alpha = \frac{\epsilon_{AS}}{\epsilon_A} \times \frac{\Phi_{AS}}{\Phi_A} .$$

A (5) egyenlet átrendezésével  $[A]$ -t kifejezhetjük  $c$  és  $[AS]$  segítségével, így a (4) egyenlet a következő alakba írható:

$$\frac{[AS]}{[S]} = \frac{K_L(c - [AS])}{1 + K_L(c - [AS])}$$

Az egyenletet a következőképpen átrendezve egy  $[AS]$ -re másodfokú egyenlethez jutunk.

$$[AS] + K_L c [AS] - K_L [AS]^2 = [S] K_L c - [S] K_L [AS]$$

$$0 = [S]c - [S][AS] - c[AS] - \frac{1}{K_L}[AS] + [AS]^2$$

$$0 = [AS]^2 - ([S] + c + \frac{1}{K_L})[AS] + [S]c$$

Így  $[AS]$  kifejezhető a  $c$ ,  $K_L$  és  $S$  segítségével:

$$[AS]_{1,2} = \frac{\frac{1}{K_L} + c + [S] \pm \sqrt{\left(\frac{1}{K_L} + c + [S]\right)^2 - 4c[S]}}{2}$$

Az (5) egyenlet átrendezésének segítségével a (6) egyenletet a következő alakba írjuk át:

$$R = \frac{I_{AS}}{I_A} = \alpha \frac{[AS]}{[A]} = \alpha \frac{[AS]}{c - [AS]} = \alpha \frac{[AS]}{c} - \alpha$$

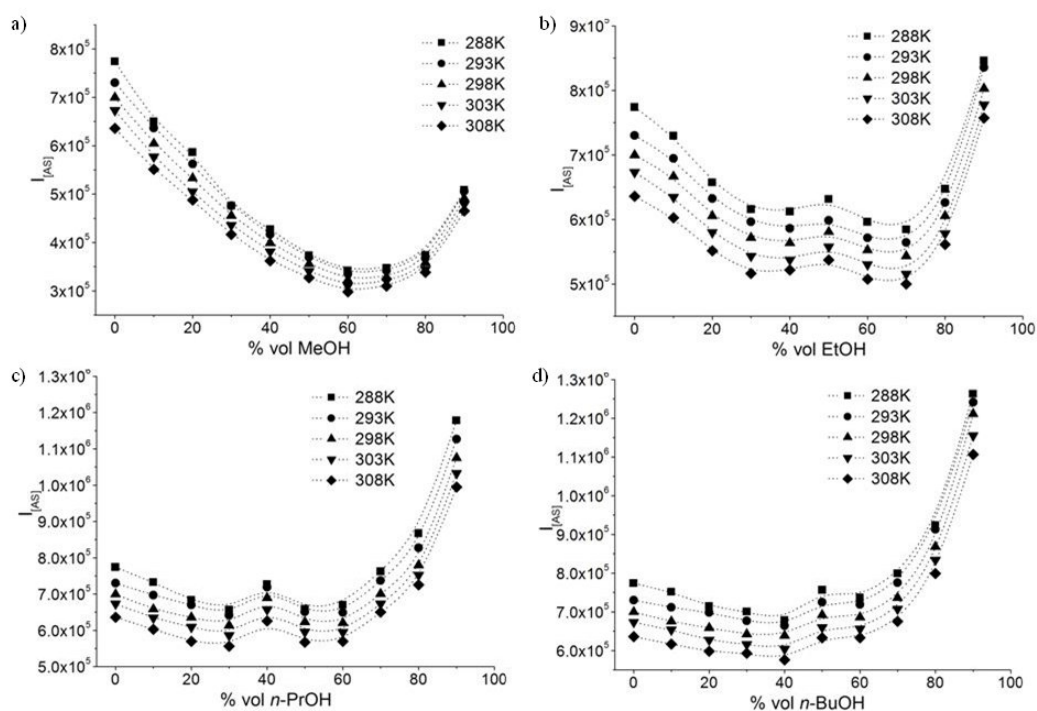
Amelybe  $[AS]_{1,2}$ -t behelyettesítve a következő egyenlethez jutunk:

$$(8) \quad R = \alpha \frac{\frac{1}{K_L} + c + [S] \pm \sqrt{\left(\frac{1}{K_L} + c + [S]\right)^2 - 4c[S]}}{2} - \alpha$$

Ekkor lehetőségünk nyílik, hogy az anilin  $c$  összkoncentrációjának függvényében ábrázolt  $R$  adszorbeált és szabad anilin PL intenzitások hányadosának kísérleti értékeire a (8) egyenletet illesszük, mégpedig az  $\alpha$  spektroszkópiai konstans,  $K_L$  Langmuir egyensúlyi (adszorpciós) állandó és  $[S]$  SWCNT koncentráció paramétereinek variálásával. Azaz a kísérletek során nyert értékek segítségével a Langmuir egyensúlyi állandó meghatározható.

A 15. ábrán az anilin – SWCNT törzsoldatból anilin és alkohol oldószerrel készített oldatsorozat alkoholtartalmának a függvényében ábrázoltuk a nanocső felületén adszorbeált anilin PL intenzitását. Az  $I_{AS}$  értékek meghatározása folyamán az az anilin – nanocső kölcsönhatásra utaló két sáv közül az 586 nm körül található első csúcs maximum intenzitás értékekből kivontuk a megfelelő, SWCNT-t nem tartalmazó anilin – alkohol oldathoz tartozó intenzitás értékeket, melyeket szintén a vizsgált 586 nm körüli hullámhosszon olvastunk le. Így a metanol tartalmú oldatsorozat kivételével kétminimumú görbéket kaptunk. Jelenlegi elképzeléseink szerint a két minimumot egyrésztől az eredményezi, hogy egy adott anilin – alkohol összetétel mellett megváltozik az oldott anyag közelében az oldat szerkezete. Ezt az

elképzelést támogatja az antracén elsőrendű alkoholok bináris elegyeiben történő oldása során megfigyelt klaszterképződés is [89]. Másrészt ismeretes, hogy az anilin dimereket stabilizáló, az aromás gyűrűk között létrejövő  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatások, illetve hidrogénkötések erőssége nagyban függ az oldat permittivitásától [90,91]. Mivel az anilines oldatok alkoholokkal történő hígítása során az oldat permittivitása szignifikánsan változik, az anilin dimerek száma az alkoholos hígított oldatokban feltételezhetően változó. Az anilin dimerek disszociációja kedvez az aromás molekula nanocső felületére történő adszorpciójának, ráadásul a mért fluoreszcenciás jel a monomolekuláris kölcsönhatásból származik.

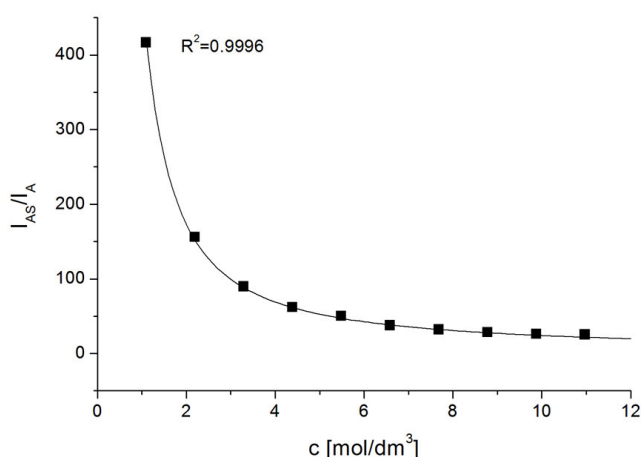


**15. ábra** Az anilin – SWCNT törzsoldat anilin és alkohol oldószerek különböző arányú elegyével hígított oldatainak AS PL intenzitása a hígítás során alkalmazott alkohol koncentrációjának a függvényében; (a) MeOH (b) EtOH (c) *n*-PrOH (d) *n*-BuOH.

A fentieknek megfelelően az itt bemutatott két effektus együttesen úgy eredményezheti a mérések alapján kapott görbe két minimumát, hogy hatásuk más-

más alkoholkoncentrációnál idézi elő azt a jelenséget mely a görbéken megjelenő minimumokhoz vezet. Nem számolhatok be ugyanakkor a jelenség ennél részletesebb, pontos kvantitatív leírásáról. Ennek egyik oka, hogy a görbék jellege nem befolyásolja a mérésor kiértékelését, így a jelenség részletesebb tanulmányozása jövőbeni terveink között szerepel.

A 16. ábrán egy a (8) egyenlet segítségével a mérési pontokra illesztett görbét ábrázoltunk. A fentebb írtak szerint  $R$  az  $AS$  PL intenzitásnak ( $I_{AS}$ ) az  $A$  PL intenzitásához ( $I_A$ ) viszonyított arányát fejezi ki. Az  $I_A$  értékét a tiszta anilin spektrumából határoztuk meg úgy, hogy az  $AS$  emissziós maximumához tartozó hullámhossznál mért intenzitását módosítottuk az anilin vizsgált oldatbeli koncentrációjával. Köszönhetően annak, hogy  $R$  hányadosban a tiszta anilin és alkohol oldatok PL intenzitását már figyelembe vettük, a hányados kiszámítása során az anilin koncentrációja függvényében ábrázolt PL intenzitás kétminimumú tulajdonsága szinte teljesen eltűnik, ezért nem befolyásolja a (8) egyenlet illesztési eljárását. Továbbá alátámasztja azon elképzelésünket, hogy ez a hatás az anilin – alkohol bináris elegyének összetételéből ered és nem tartozik az adszorpciós folyamathoz. Így a fentebb bemutatott hatással az adszorpciós folyamat termodinamikai paraméterei meghatározása során a továbbiakban nem kell számolnunk.



**16. ábra** A (8) egyenlet alapján  $n$ -BuOH-lal és anilinnel hígított anilin – SWCNT törzsolatok mért pontjaira illesztett görbe: az anilin összkoncentrációjának a függvényében ábrázolt  $R$  hányados értékek láthatóak az ábrán. Jelen mérések 293,2 K-en történtek.

Az illesztési folyamat során meghatározott  $[S]$ ,  $\alpha$  és  $K_L$  paraméterek eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze. Annak ellenére, hogy a [1] közleményben leírtak szerint az anilin – SWCNT törzsoldat készítésénél 1 ml anilinben 8 mg SWCNT-nek kellene feloldódnia, mi nem voltunk képesek ilyen koncentrációjú oldatot előállítani. A kiértékelés során alkalmazott módszer nagy előnye viszont, hogy ezzel meghatározható az oldott tényleges SWCNT mennyisége. A görbeillesztés során az  $[S]$  paramétert szabadon hagytuk változni és így azt az eredményt kaptuk, hogy körülbelül 0,001 mg SWCNT oldódott fel 1 ml anilin oldószerben.

**1. táblázat** A Langmuir izoterma illesztéssel meghatározott paraméterek.  $[S]=0,919$  mg/dm<sup>3</sup>.

Hőmérséklet [K]	MeOH			EtOH		
	$\alpha$	$K_L$ [dm <sup>3</sup> /mol]	$R^2$	$\alpha$	$K_L$ [dm <sup>3</sup> /mol]	$R^2$
288,2	127,85	1,084	0,9689	427,13	2,659	0,9914
293,2	132,66	1,148	0,9714	412,39	2,631	0,9939
298,2	138,43	1,259	0,9734	398,26	2,618	0,9938
303,2	140,41	1,330	0,9746	383,72	2,613	0,9944
308,2	143,33	1,414	0,9770	369,28	2,580	0,9954
Hőmérséklet [K]	<i>n</i> -PrOH			<i>n</i> -BuOH		
	$\alpha$	$K_L$ [dm <sup>3</sup> /mol]	$R^2$	$\alpha$	$K_L$ [dm <sup>3</sup> /mol]	$R^2$
288,2	582,16	2,679	0,9995	739,41	3,355	0,9993
293,2	555,96	2,668	0,9995	705,74	3,231	0,9996
298,2	528,51	2,662	0,9994	674,23	3,168	0,9999
303,2	506,03	2,650	0,9995	634,05	3,103	0,9998
308,2	479,21	2,646	0,9991	606,88	3,095	0,9999

#### IV.3.2 Termodinamikai paraméterek meghatározása

Az anilin – SWCNT rendszerben a komplexképződés termodinamikai paramétereit a van't Hoff egyenlet segítségével határoztuk meg:



$$(9) \quad \ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

ahol  $\Delta G$  a szabadentalpia változás,  $\Delta H$  az entalpia változás és  $\Delta S$  pedig az entrópia változás. Az eljárás során az  $\ln K_L$  értékeket ábrázoltuk a reciprok hőmérséklet függvényében és az így kapott pontokra illesztettük a (9) egyenlet által meghatározott egyenest (17. ábra), melynek segítségével a  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  és  $\Delta S$  értékek meghatározhatóak (18. ábra). A  $\Delta G$  értékeket 298,2 K-re számítottuk ki. A metanos oldatokban az entalpiaváltozás endoterm, míg a többi oldatban, ahol etanol, propanol vagy butanol oldószereket használtunk, enyhén exoterm adszorpciós folyamatot jelez. Mind a 4 alkoholos oldószer esetében pozitív entrópia változást tapasztaltunk, mely feltehetőleg az anilin – SWCNT komplexnek az anilin molekulához viszonyított megnövekedett számú rezgési állapotából fakad.

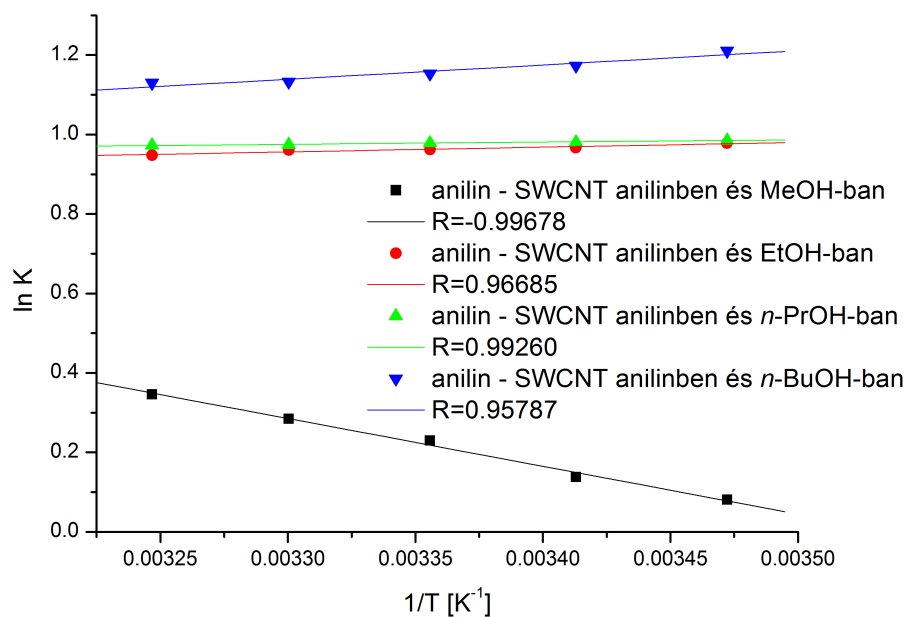
A kísérleti eredmények igen alacsony kölcsönhatást jeleznek az anilin és nanocső felszíne között (18. ábra). A szabadentalpia változás csupán 0 és -3 kJ/mol közöttinek adódott. Ezek az értékek kisebbek, mint a korábban aromás molekulák között létrejövő  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatások során tapasztaltak, hiszen korábbi mérések során a  $\Delta G$  értékek -5 és -80 kJ/mol között változtak [57]. Emellett a szabadentalpia értékek a korábban bemutatott permittivitás függést mutatnak.

Az anilin és SWCNT közti kölcsönhatást a létrejövő anilin – SWCNT komplex eltérő permittivitású oldószer hatására bekövetkező szerkezeti változása éppúgy módosíthatja, mint az anilinnek az alkoholos oldószerekben mutatott tulajdonságai. Ennek megfelelően az adszorpciós folyamat 18. ábrán ábrázolt érdekes permittivitás függése e két ellentétes folyamat eredményeként értelmezhető [92].

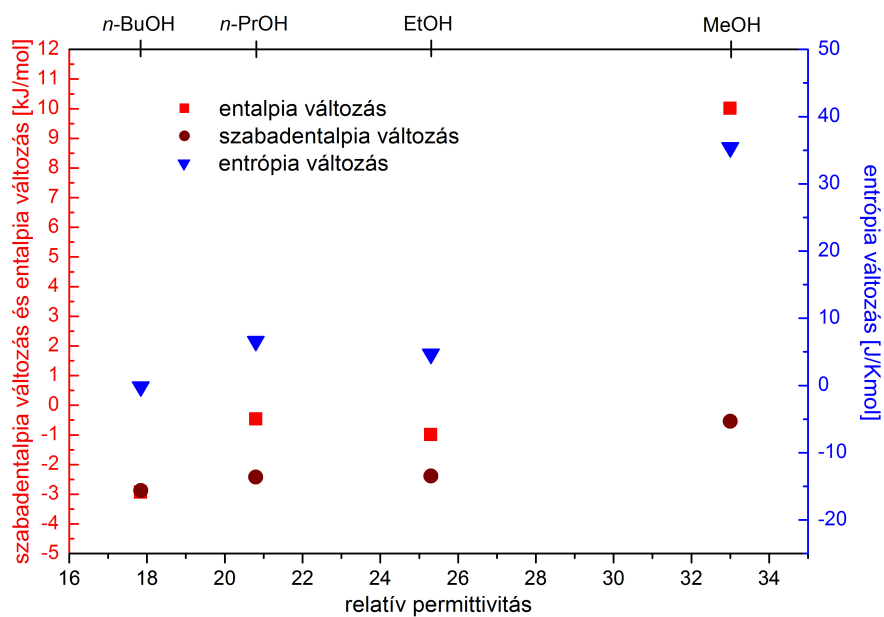
Mint azt dolgozatomban elején is említettem, Schuster és munkatársai munkájuk során két, egymást kizáró eredményre jutottak. Ennek megfelelően azon korábbi elképzeléseiket, mely szerint a szén nanocsövek anilinben történő oldása során a két vegyület között egy töltés-átadáson alapuló komplex képződik [1], felülbírálták: Újabb közleményükben a szén nanocső által katalizált anilin polimerizáció illetve oxidatív/bomlási reakció mellett érvelnek [51] annak ellenére, hogy teljesen nem sikerült bizonyítaniuk, hogy a szén nanocsövek a leírt eljárással egyáltalán nem oldhatók anilinben.

A szerzők által bemutatott problémák elkerülése egyrészt argon atmoszféra alatt, mindig frissen desztillált anilin oldószerrel végzett mérésekkel lehetségesek. Továbbá, mivel az *N,N*-dimetil-anilin oxidációra való hajlama számottevően kisebb az anilinnél, ezért e származékkal végzett kísérletek eredményei is segítenek az oldási eljárás során lejátszódó tényleges folyamatok felderítésében. Természetesen az oxidációs folyamatok jelenléte mindezek ellenére sem zárható ki teljes bizonyossággal. Az esetleges hatás vizsgálata céljából a kísérletet elvégeztük szén nanocső jelenléte nélkül is. A tiszta anilin színe a refluxot követően sötét és így feltételezhetően az oxidált forma is jelen van az oldatban. Azonban ez az oldat nem fluoreszkál, így ez nem okozhat számottevő hibát a mérések során. Az általunk végzett mérések nagy előnye tehát, hogy a fluoreszcenciás jelet nem befolyásolja az oxidált formában jelenlévő anilin.

A kísérleteink során meghatározott adszorpciós állandó (1. táblázat) értékek ugyanakkor a korábban leírtaknál [1] jóval kisebb kölcsönhatásra utalnak. Mivel az általunk használt fluoreszcencián alapuló eljárás igen érzékeny módszer, így a csekélyebb mértékű oldhatóság ellenére is alkalmas az anilin – SWCNT kölcsönhatás tanulmányozására [87]. A fent bemutatott eredményeink alapján tehát arra a következtetésre jutottunk, hogy az SWCNT-k oldódnak anilinben, de nagyságrendekkel kisebb mértékben, mint ahogy azt Schuster és munkatársai korábbi munkájukban feltételezték [92].



17. ábra Az anilin – SWCNT komplexképződés termodinamikai paraméterek meghatározása alkoholos oldószerben grafikus úton



18. ábra A termodinamikai paraméterek változása az anilin – SWCNT törzsoldat hígítása során alkalmazott alkoholos oldószer permittivitásának a függvényében

#### **IV.4 A kísérleti eredmények molekuláris szintű magyarázata elméleti és számítógépes kémiai módszerekkel**

Kísérleti eredményeink alapján feltételezhető, hogy a vizsgált anilin – SWCNT komplex különböző permittivitású alkoholokban történő oldása során az anilin konformációja, illetve az anilin – nanocső komplex szerkezete megváltozik [87,92]. Ezért célul tűztük ki az anilin szén nanocsővön történő adszorpciójának, továbbá a hígítás során alkalmazott alkoholos oldószereknek a két molekula között kialakult kölcsönhatásra gyakorolt következményének elméleti kémiai módszerekkel történő vizsgálatát.

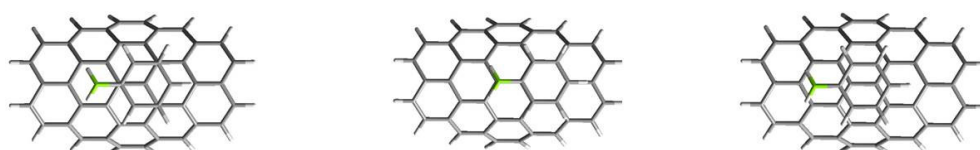
##### **IV.4.1 Az anilin – SWCNT kölcsönhatás vizsgálatának lehetőségei**

###### **IV.4.1.1 Vizsgálati módszerek**

Az anilin (8,0) SWCNT-re történő adszorpcióját Woods és munkatársai vizsgálták lokális sűrűség közelítésen (Local Density Approximation – LDA) alapuló számításokkal [45]. Egyszerű benzol származékok nanocsővekre történő adszorpciójának vizsgálata során azt találták, hogy a komplexképződés folyamatában a  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatások a meghatározóak. Eredményeik szerint a benzol gyűrűnek a nanocső felszínéhez viszonyítva három, energetikailag is különböző orientációja valósulhat meg (19. ábra), melyek közül az anilin – (8,0) SWCNT komplex esetében az ún. híd geometria a legkedvezőbb.

Az LDA módszerek alkalmasak például az alkáli fém hidridek [93] vagy átmeneti fém halogenidok [94] leírására. Ismeretes ugyanakkor, hogy ezek a módszerek a dimereket vagy gázokat tartalmazó kisebb rendszerek esetében túlbecsülik a kötési energiákat [95], míg oldatfázisban a diszperziós erők alulbecslése jellemző az eljárásra [96]. A nem-kovalens kölcsönhatások leírása a többi hagyományos DFT függvényvel, mint például a B3LYP, szintén nem lehetséges. A sűrűségfüggvények új generációja viszont már számos olyan fejlesztést tartalmaz, amelyek alkalmasak a nem-kovalens kötések leírására is. Az utóbbi években népszerű, gradienssel korrigált kicserélődési funkcionál, a PW91 [75], ami a LYP korrelációs funkcionállal [76] már alkalmas lehet a gyenge kölcsönhatások leírására, habár a PW91LYP esetében is beszámoltak az adszorpció energia alulbecsléséről [97]. A  $\pi$ - $\pi$  kölcsönhatáson

alapuló rendszerek tanulmányozására Truhlar és munkatársai számtalan módszert, mint például az MPWB1K [73,74], fejlesztettek és fejlesztenek még ma is. Szén nanocsövek és aromás molekulák között létrejövő  $\pi$ - $\pi$  típusú nem-kovalens kölcsönhatások modellezése során már sikeresen alkalmazták ezen funkciókat [42,43]. Gyenge kölcsönhatások leírására alkalmasak lehetnek továbbá a Grimme és munkatársai által fejlesztett [98,99] diszperzió korrigált DFT módszerek, mint például a BP86-D funkcionál [77,78,79]. Ez utóbbi függvényt Pankewitz és Klopper alkalmazta sikeresen szén nanocsövek és metanol molekulák nem-kovalens kölcsönhatásainak leírására [100].

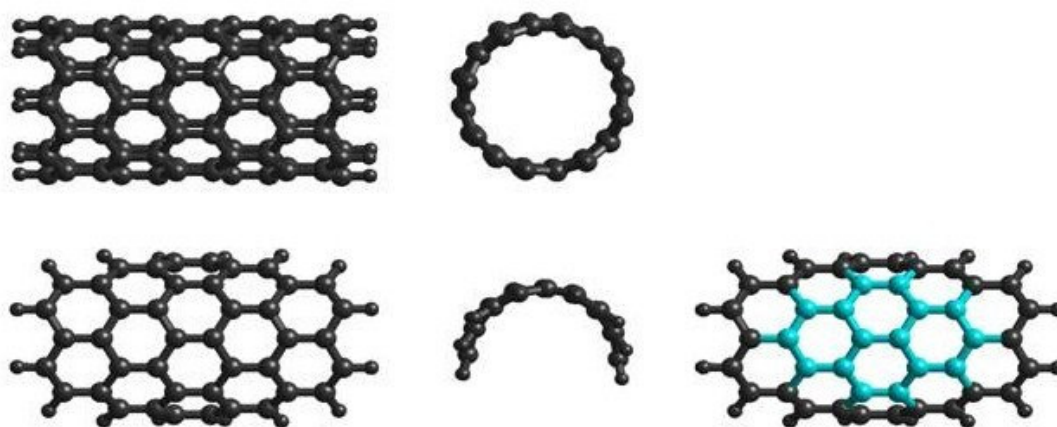


**19. ábra** Az anilin – SWCNT szerkezetben az anilin molekula három lehetséges elhelyezkedése a nanocső felszínéhez képest (balról jobbra): 'csúcs' (top), 'völgy' (hollow) és 'híd' (bridge).

Jelen munkánkban a kvantumkémiai számítások PW91LYP [75,76], MPWB1K [73,74] és BP86-D [77,78,79] funkciókkal történtek. Összehasonlítás céljából a benzol grafénre történő adszorpcióját is tanulmányoztuk. Az anilin – SWCNT kölcsönhatás vizsgálatához a következő lépések alapján létrehozott modellrendszert alkalmaztuk:

Munkánk során  $(n,0)$  cikkcakk csöveket modelleztünk, ahol  $n=8, 10$  vagy  $30$ . A nanocső görbületére vonatkozó számítások folyamán az  $n=9, 12$  és  $20$  nanocsöveket tartalmazó rendszerek adszorpciós energiáját is meghatároztuk. Az SWCNT egy  $15,62 \text{ \AA}$  hosszú darabjának egyensúlyi konformációját MPWB1K/3-21G valamint PW91LYP/3-21G módszerekkel számítottuk. A C-atomok szabad kötéseit H-atomokkal zártuk le. A  $(8,0)$  SWCNT esetében a csőrészlet  $C_{128}H_{16}$  összetételű volt. Az egyensúlyi konformáció meghatározása alatt a nanocsövekre jellemző C-C kötéshosszat,  $1,42 \text{ \AA}$  kaptuk.

$$(10) \quad E_{\text{ads}} = E_{\text{anilin}} + E_{\text{SWCNT}} - E_{\text{anilin/SWCNT}}$$



**20. ábra** Az optimalizált  $C_{128}H_{16}$  (8,0) SWCNT-ből (felső sor) kivágott  $C_{42}H_{16}$  fragmens (alsó sor). A SLDB módszer alkalmazása során a fragmensnek a jobb oldali ábrán kézzel jelölt atomjain a nagyobb, míg a többi atomján a kisebb bázis alkalmaztuk.

Ezt követően, figyelembe véve a rendelkezésünkre álló számítógépes kapacitásokat, a vizsgált anilin – nanocső rendszerek bázisfüggvényeinek a számát két lépésben csökkentettük. A további számításokhoz első lépésként az optimalizált nanocsőből egy 7 darab hattagú gyűrűből álló fragmenst vágunk ki (20. ábra). A C-atomok szabad kötéseit itt is H-atomokkal zártuk le. A fragmens ennek megfelelően  $C_{42}H_{16}$  összetételű. Az adszorpciós folyamat során az így kapott SWCNT fragmens és egy anilin molekula kölcsönhatását tanulmányoztuk. Hogy a vizsgált nanocsőre jellemző görbület ne változzék, a  $C_{42}H_{16}$  fragmens atomjait „befagyasztottuk”, ugyanakkor a számítások során az anilin molekula szabadon mozoghatott az SWCNT fragmens felszíne felett és az anilin atomjainak szabad relaxációja is megengedett volt. Kar és munkatársai sikeresen alkalmazták az ún. azonos szint különböző bázis beállítás (Same Level Different Basis Sets – SLDB) módszerét nanocsővek végén található funkciós csoportok tulajdonságainak modellezése során [101]. Ezért a munkánkhoz kapcsolódó szimulációk számítási igényének további csökkentése céljából második lépésben a SLDB módszert használtuk. Így az anilin összes és a fragmensnek a középső négy pirén szerűen elhelyezkedő gyűrűjén a 6-311+G(d) bázist [102], míg a fragmens többi atomján a kevesebb erőforrást igénylő 3-21G bázist [103] alkalmaztuk. A single point számítások során minden atomra a 6-311+G(d)

báziskészletet alkalmaztuk. Ezt követően az adszorpciós energia számítása a 10. egyenlet alapján történt. A BP86-D optimalizációk SVP [104] báziskészlettel történtek, ezt követően a single point számításokhoz egyes esetekben a TZVP [105] bázisbeállítást alkalmaztunk. Néhány kiválasztott komplex esetében a báziskészlet-szuperpozíciós hibát (Basis Set Superposition Error – BSSE) is meghatároztuk. A BSSE értékek meghatározása a Boys-Bernardi módszerrel történtek [106].

#### **IV.4.1.2 Az adszorpciós energia függése az alkalmazott bázistól**

A megfelelő funkcionál kiválasztása mellett igen fontos a számítások során alkalmazott bázis kiválasztása is. Ezért 7 különböző bázist teszteltünk a PW91LYP funkcionál mellett: 6-31G\*, 6-31+G\*, 6-311G\*, 6-311G\*\*, 6-311+G\*, 6-311+G\*\* és 6-311++G\*\*. Az adszorpciós energiát ( $E_{ads}$ ) és az anilinnak a fragmenshez mért, legkisebb energiához tartozó távolságát ( $d$ ) hasonlítottuk össze.

Az analízis során a vizsgált rendszer egyik stabil konformációján végeztük a számításokat, ahol az anilin a nanocső felszínéhez viszonyítva 'csúcs' elhelyezkedésű (19. ábra) és az  $-NH_2$  csoportján található H-atomok a felszínhez képest felfelé irányulnak, azaz a N-atom nemkötő elektronpárja fordul a nanocső felé. A további részletesebb elemzés során kiderült, hogy energetikailag nem az itt modellezett konformáció a legstabilabb. Ez a tény ugyanakkor a jelen következtetéseket nem befolyásolja.

Eredményeinket a 2. táblázatban foglaltuk össze. Az átlagos egyensúlyi távolság 3,53 Å és a vizsgált sorozatban az alkalmazott bázisok függvényében csak igen kis mértékben, 0,8%-n belül változik. Ezzel ellentétben az adszorpciós energia bázisfüggése sokkal nagyobb, a 11,68 kJ/mol átlagos adszorpciós energiától az eltérés bázistól függően akár 12 %-os is lehet. A kétszeres és háromszoros zeta báziskészlettel számított eredmények átlagát összehasonlítva látható, hogy a 6-311 bázisokkal kapott eredmények ( $E_{ads}=11,51(\pm 0,67)$  kJ/mol) erősebb kölcsönhatást írnak le, mint a 6-31 bázisokkal számított komplexek esetében ( $E_{ads}=10,11(\pm 0,06)$  kJ/mol).

A polarizációs és diffúziós függvények hatásának vizsgálata céljából a továbbiakban a 6-311 háromszoros zeta báziskészlet eredményeit tanulmányozzuk. A 2. táblázat eredményeiből jól látható, hogy ha csak a polarizációs függvények számát növeljük a

diffúziós függvények nélkül, akkor ez önmagában nem eredményez számottevő eltérést sem az adszorpciós energiában sem az egyensúlyi távolságban. Ugyanakkor a diffúziós függvények jelenléte mellett az anilin és (8,0) SWCNT fragmens között számított kölcsönhatás energiája csökken a polarizációs függvények számának növekedésével. Továbbá, ha a H atomokon található polarizációs függvények mellett növeljük a diffúziós függvények számát, akkor az adszorpciós energia szintén csökken. A legmagasabb adszorpciós energia a háromszoros zeta báziskészlettel számított eredmények között 12,56 kJ/mol, amely a 6-311+G\* bázissal került meghatározásra.

**2. táblázat** Az adszorpciós energia bázisfüggése az anilin (8,0) SWCNT fragmensre történő adszorpciója során.

PW91LYP		
bázis	d [Å]	E <sub>ads</sub> [kJ/mol]
6-31G*	3,47	10,17
6-31+G*	3,55	10,05
6-311G*	3,53	11,56
6-311G**	3,54	11,56
6-311+G*	3,51	12,56
6-311+G**	3,55	11,01
6-311++G**	3,53	10,80
MPWB1K		
6-311+G*	3,14	21,65

Citozin és SWCNT-k kölcsönhatásának vizsgálata során azt találták, hogy a bázisfüggvények számának növelésével a kölcsönhatási energia is nő [42]. Eközben eredményeink szerint a vizsgált anilin – (8,0) SWCNT fragmens rendszer esetében a



polarizációs és diffúziós függvények megfelelő kombinációjára kell a hangsúlyt fektetni és nem elég csupán a fenti függvények számának egyszerű növelése.

Az MPWB1K/6-311+G\* szinten számított adszorpciós energia 21,65 kJ/mol, az egyensúlyi távolság pedig 3,14 Å. Eszerint az MPWB1K erősebb nem-kovalens kölcsönhatást ír le az anilin és a nanocső között, mivel az MPWB1K/6-311+G\* módszerrel jelzett kötési energia 9,09 kJ/mol-lal nagyobb a PW91LYP/6-311+G\* szinten jósolt energiánál. Ez alátámasztja azon elképzeléseket, hogy a PW91LYP funkcionál némileg alábecsüli az adszorpciós energiát [97].

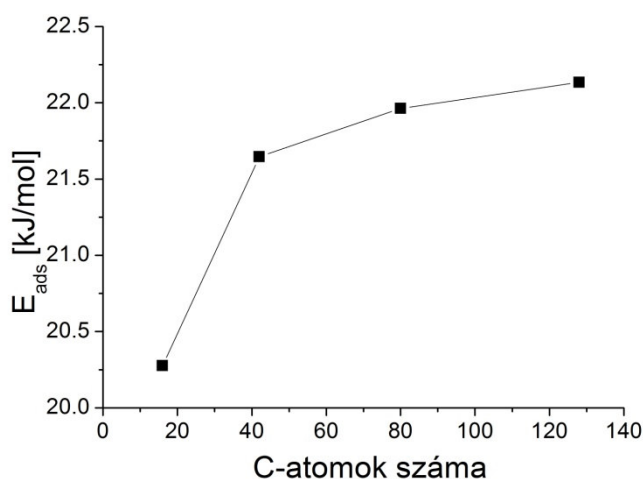
Wang és munkatársai a cc-pVDZ báziskészlet használatát javasolják az MPWB1K funkcionállal kombinálva szén nanocsövek és aromás molekulák között létrejövő kölcsönhatások tanulmányozására [43], de az általunk vizsgált anilin – nanocső rendszer esetében az MPWB1K/cc-pVDZ módszerrel végzett számítások során konvergencia-problémákba ütköztünk. Az adszorpciós szimulációk során az anilin 3,15 Å távolságban helyezkedett el a fragmens felszíne felett, ugyanakkor a lokális minimumot az alkalmazott feltételek mellett nem sikerült megtalálni.

Figyelembe véve a fenti eredményeket az MPWB1K funkcionál mellett a 6-311+G\* háromszoros zeta báziskészletet választottuk a további előkészítő számításokhoz, mely kombináció reális számítási idő alatt lehetővé teszi a vizsgált gyenge kölcsönhatások megfelelő leírását.

#### **IV.4.1.3 Az adszorpciós energia függése a fragmens nagyságától**

Modellrendszerünkben az adszorpciós energiát egy anilin és egy (8,0) SWCNT-ből kivágott és befagyasztott fragmens között számítottuk. Így a számítások során a (8,0) egyfalú szén nanocsövet egy hajlított grafén felülettel modelleztük, melynek szélén a C-atomok szabad kötéseit H-atomokkal zártuk le. Felmerül a kérdés, hogy vajon a nanocső vizsgált darabja és a nanocső sajátosságai mennyire térnek el egymástól az általunk tanulmányozott tulajdonság szempontjából. Ezért megvizsgáltuk, hogy a nanocsövet reprezentáló fragmens nagysága miként befolyásolja az anilin – nanocső kölcsönhatást. A kapcsolódó MPWB1K/6-311+G\* szintű analízis során meghatároztuk az adszorpciós energiát az anilin valamint a (8,0) SWCNT-ből adaptált C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>42</sub>H<sub>16</sub> és C<sub>80</sub>H<sub>22</sub> fragmensek illetve a C<sub>128</sub>H<sub>16</sub> összetételű nanocső között. Eredményeinket a 21. ábrán foglaltuk össze. Összességében megállapítható,

hogy a fragmens méretének növelésével a kölcsönhatási energia is nő. Mindazonáltal a számított energia csak némileg emelkedik, miután a fragmens elérte a  $C_{42}H_{16}$  méretet. Az ábrán jól látható, hogy ezen kiterjedés felett a számított kölcsönhatási energia értékek 2 %-on belül változnak. Az eredmények alapján elmondható, hogy jelen esetben a kiválasztott  $C_{42}H_{16}$  fragmens alkalmas a nanocső felszínének a megfelelő reprezentációjára a további elemzések során.



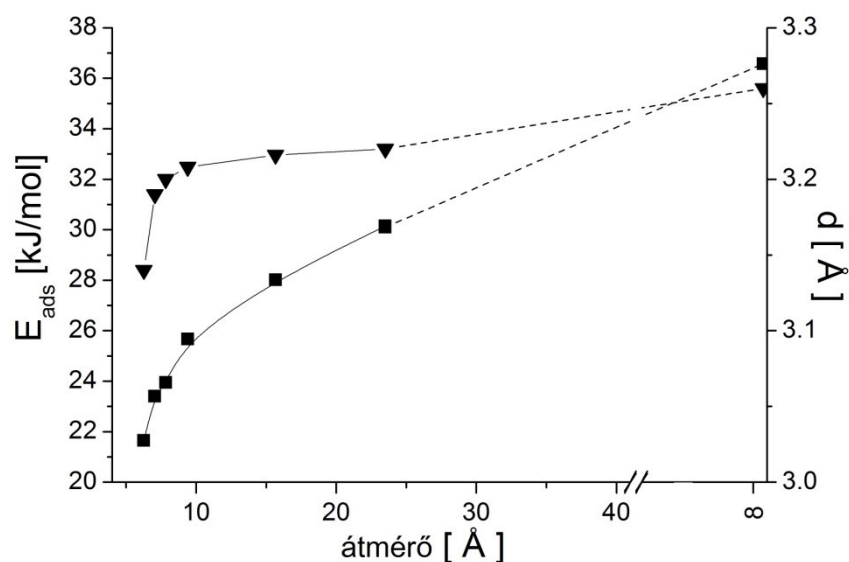
**21. ábra** Az adszorpciós energia változása a (8,0) SWCNT fragmens C-atomjainak számának függvényében (Az adszorpciós energia változása a (8,0) SWCNT-ből adaptált fragmens nagyságának a függvényében.)

#### IV.4.1.4 Az adszorpciós energia függése a nanocső görbületétől

Mint ismeretes, a nanocsövek átmérője széles tartományban változhat. Egy adott minta esetében ez a tartomány már jóval kisebb – az általunk végzett első mérésekhez használt nanocsövek átmérője például 10-15 Å között változott. Ezért célszerűnek látszott megvizsgálni hogyan változik az anilin nanocsőre történő adszorpciójának energiája, ha a cső átmérőjét növeljük.

A különböző átmérőjű ciklcakk típusú [(n,0) (n= 8, 9, 10, 12, 20 és 30)] SWCNT-ből származó  $C_{42}H_{16}$  fragmens és anilin közötti kölcsönhatás számítása MPWB1K/6-311+G\* szinten történt. Eredményeink szerint minél nagyobb a nanocső átmérője, annál nagyobb a számított adszorpciós energia (22. ábra). Az erősödő kölcsönhatás oka az lehet, hogy a laposodó nanocső felületére egyre jobban képes rásimulni az

anilin aromás gyűrűje. Ezen elképzeléseket támasztja alá, hogy az adszorpciós energia sokkal intenzívebben növekszik az (n,0) SWCNT kisebb átmérőjű régiójában, ahol  $n < 12$ . Itt a görbület növekedésével sokkal jobban csökken a távolság az anilinen található H-atomok és a nanocső C-atomjai között, ami jelen eredmények szerint a két molekula kölcsönhatása szempontjából nem elhanyagolható hatás. A felület görbületének változása feltehetőleg ennél még jelentősebb hatást gyakorol az egy síkban több aromás gyűrűt tartalmazó adszorbeálódó molekula és nanocső közti kölcsönhatás során, ahol a cső átmérőjének növekedése akár több aromás gyűrű kölcsönhatását is elősegítheti.



**22. ábra** Az adszorpciós energia (■) és egyensúlyi távolság (▼) változása az átmérő függvényében

Az átmérő növelésével az adszorpciós energia egy meghatározott értékhez, az anilin grafénre történő adszorpciója által meghatározott 32,63 kJ/mol-hoz konvergál. A grafén felfogható egy végtelen átmérőjű nanocsőből adaptált fragmensként is. Nem meglepő tehát, hogy a legerősebb kölcsönhatás ezen lapos felület és anilin között van.

#### IV.4.2 Az anilin – SWCNT szerkezet lehetséges konformációi

Munkánk során a fentebb bemutatott előzetes számítások a PW91LYP és MPWB1K funkcióval történtek. Célunk az volt, hogy megvizsgáljuk hogyan függ az adszorpciós energia az alkalmazott bázistól, a fragmens nagyságától illetve a nanocső görbületétől. Ezen eredmények felhasználásával következő lépésként az anilin – SWCNT rendszer lehetséges konformációinak részletes leírása volt a célunk.

**3. táblázat** Az anilin – (8,0) SWCNT fragmens BP86/SVP, PW91LYP/6-311+G\* és MPWB1K/6-311+G\* szinten számított adszorpciós energiái [kJ/mol]. Zárójelben a BSSE korrigált eredményeket adtuk meg.

	BP86-D	MPWB1K	PW91LYP	LDA <sup>a</sup>
csúcs lefelé irányuló	57,8 (40,6) 47,3 (41,0) <sup>b</sup>	26,0	14,7	27,2
csúcs felfelé irányuló	— <sup>c</sup>	21,8 (5,9)	12,6 (2,1)	—
völgy lefelé irányuló	44,4	— <sup>c</sup>	12,1 <sup>d</sup>	23,4
híd lefelé irányuló	— <sup>c</sup>	— <sup>c</sup>	— <sup>c</sup>	29,3
párhuzamos T-alak	26,0	11,7	11,7 (5,9)	—
merőleges T-alak	51,5	—	10,1 (6,3)	—

<sup>a</sup>Adatok [45] közlemény alapján.

<sup>b</sup>BP86-D/TZVP eredmény.

<sup>c</sup>Az optimalizáció a csúcs lefelé irányuló szerkezetbe konvergál.

<sup>d</sup>Jelentősen eltér a tiszta völgy szerkezettől.

Woods és munkatársai az anilin – SWCNT szerkezetben az anilin molekula három lehetséges pozícióját írták le (19. ábra). Eredményeik szerint [45] az anilin molekula mindig a nanocső felszínével párhuzamosan helyezkedik el, az anilin – nanocső kölcsönhatásban a  $\pi$ -típusú kötőerők a meghatározóak. Miután eredményeinket össze kívántuk hasonlítani Woods kutatócsoportja által leírtakkal, ezért az anilin – (8,0) SWCNT kölcsönhatás tanulmányozása során első lépésként az általuk leírt ún. csúcs, híd és völgy szerkezeteket modelleztük. Mivel az anilin molekula  $-NH_2$  csoportján lévő H-atomok mutathatnak a nanocső felszíne felé („lefelé irányuló” szerkezet), vagy elhelyezkedhetnek a nanocső felszínétől távolabb mutatva is

(„felfelé irányuló” szerkezet), mindkét esetet megvizsgáltuk. Figyelembe véve, hogy a nukleinsav – nanocső kölcsönhatás mellett az aromás molekula T-alakú elhelyezkedése szintén kedvező energetikailag [43,107], elemeztük azt a lehetőséget is, amikor az anilin molekula a nanocső felszínére merőlegesen vagy azzal párhuzamosan T-alakban helyezkedik el.

Pankewitz és Klopper munkája alapján [100] az MPWB1K/6-311+G(d) és PW91LYP/6-311+G(d) számításokat kiegészítettük BP86-D/SVP analízissel is. A BP86-D optimalizációk a korábban leírtak szerint történtek: A számítások során a nanocsőből adaptált fragmenssel modelleztük az SWCNT-t. Annak érdekében, hogy a vizsgált nanocsőre jellemző görbület ne változzék, a fragmens atomjait itt is „befagyasztottuk”. Az anilin molekula szabad relaxációja viszont megengedett volt az optimalizáció során. Az általunk kapott eredményeket, valamint a Woods és munkatársai által meghatározott adatokat [45] a 3. táblázatban foglaltuk össze. A korábbi LDA eredményekkel [45] szemben a híd szerkezetet sem a BP86-D sem az MPWB1K számításokkal nem találhatók. Továbbá az MPWB1K módszerrel a völgy konformáció sem írható le, találtunk ugyanakkor egy a híd és völgy közti „torzult” konformációt. Az  $-NH_2$  csoport hidrogénjeit tekintve a felfelé és lefelé irányuló konformációk csak az MPWB1K és PW91LYP számításokban voltak megkülönböztethetők, a BP86-D eljárás mindig lefelé irányuló szerkezetet eredményezett. Összhangban Woods és munkatársainak eredményeivel [45], a T-alakú elrendeződés sokkal kevésbé stabil, mint a  $\pi$ -típusú kölcsönhatáson alapuló komplexek. Az LDA számításokkal kapott híd lefelé irányuló konformációval ellentétben azonban az általunk alkalmazott mindhárom funkcionál esetében a csúcs típus lefelé irányuló  $-NH_2$ -csoport elrendeződés eredményezi a legstabilabb komplexet.

Az LDA analízissel meghatározott adszorpciós értékeknél BP86-D/SVP szinten nagyobb, míg MPWB1K/6-311+G(d) szinten kisebb adszorpciós energia értékek adódtak. Felmerült tehát az igény, hogy a további következtetésekhez összehasonlító számításokat végezzünk a három sűrűségfüggő funkcionállal (PW91LYP, MPWB1K és BP86-D). Az összehasonlításhoz a benzol grafitról történő termikus deszorpciója során meghatározott kötési energia értékét használtuk, mely  $-48,15$  kJ/mol [108]. Jelen esetben is a  $C_{42}H_{16}$  modellrendszert használtuk, az adszorpciós energiákat a

BP86-D/SVP geometriákra számítottuk és a [108] közlemény alapján az  $E_{\text{ads}}=48,15$  kJ/mol értékkel vetettük össze (Zárójelben a BSSE korrigált eredmények találhatóak.): PW91LYP: 18,4 (30,6); MPWB1K: 20,9 (-); BP86-D/SVP: 57,8 kJ/mol (45,6). Az MPWB1K szintű optimalizáció nem okoz szignifikáns változást a kapott geometriában, valamint az adszorpciós energiában ( $E_{\text{ads}}=23,5$  kJ/mol). Figyelembe véve továbbá, hogy feltehetőleg az anilin – SWCNT komplexre vonatkozó LDA eredmények alulbecsültek [96], az anilin – SWCNT kölcsönhatásra vonatkozó adszorpciós eredmények az BP86-D számítások esetében tűnnek a legmegbízhatóbbnak.

A 23. ábrán a BP86-D szinten meghatározott szerkezeteket mutatjuk be. Az anilin – SWCNT csúcs geometriájában az anilin ipso és két meta szénatomja pontosan az SWCNT fragmens C-atomjai felett helyezkedik el. A völgy szerkezet esetében az anilin összes szénatomja az SWCNT egyik benzol gyűrűjének szénatomjai felett található. Mindkét elrendeződés esetében az anilin ipso-C, az alatta található SWCNT-C valamint az SWCNT hosszanti tengelyén lévő *p*-C-atomok által bezárt szög körülbelül  $90^\circ$ . Ezen  $\pi$ -alapú elrendeződések mellett a T-alakú szerkezeteket is feltüntettük az ábrán. A T-alakú elrendeződések kiinduló geometriáiban az SWCNT hosszanti tengelye és az anilin N- és *p*-C-atomjai által meghatározott tengely által bezárt szög  $90^\circ$ . A párhuzamos T-alakú szerkezetben az anilin tengelye a nanocső tengelye mentén, míg a merőleges T-alakban az anilin tengelye a nanocsőre merőlegesen helyezkedik el. A BP86-D/SVP optimalizáció úgy csökkenti párhuzamos esetben  $\sim 60^\circ$ -ra, míg a merőleges szerkezetnél  $\sim 0^\circ$ -ra ezeket a szögeket, hogy a két tengely közti orientáció nem változik. Így a merőleges T-alakú szerkezet tulajdonképpen egy  $\pi$ -alapú elrendeződést eredményezett úgy, hogy az anilin molekula merőleges maradt az SWCNT hosszanti tengelyére. Ez utóbbi geometria adszorpciós energiája mindössze 6,3 kJ/mol-lal kisebb a csúcs lefelé irányuló elrendeződésnél.

Mint már említettem, a számításaink során a 'csúcs, lefelé irányuló  $-\text{NH}_2$ ' geometria adódott a legstabilabbnak. A BP86-D/SVP szinten számított adszorpciós energia igen magas,  $E_{\text{ads}}=57,8$  kJ/mol (40,6 a BSSE korrekcióval). A TZVP báziskészlettel történt számítások eredményei ( $E_{\text{ads}}=47,3$  kJ/mol (41,0 a BSSE korrekcióval)) lényegesen nem tértek el a kisebb bázissal számított értékeknél.

**4. táblázat** Az anilin – SWCNT komplex adszorpciós energia függése a nanocső átmérőjétől. (Az  $E_{\text{ads}}$  értékek kJ/mol-ban vannak megadva.)

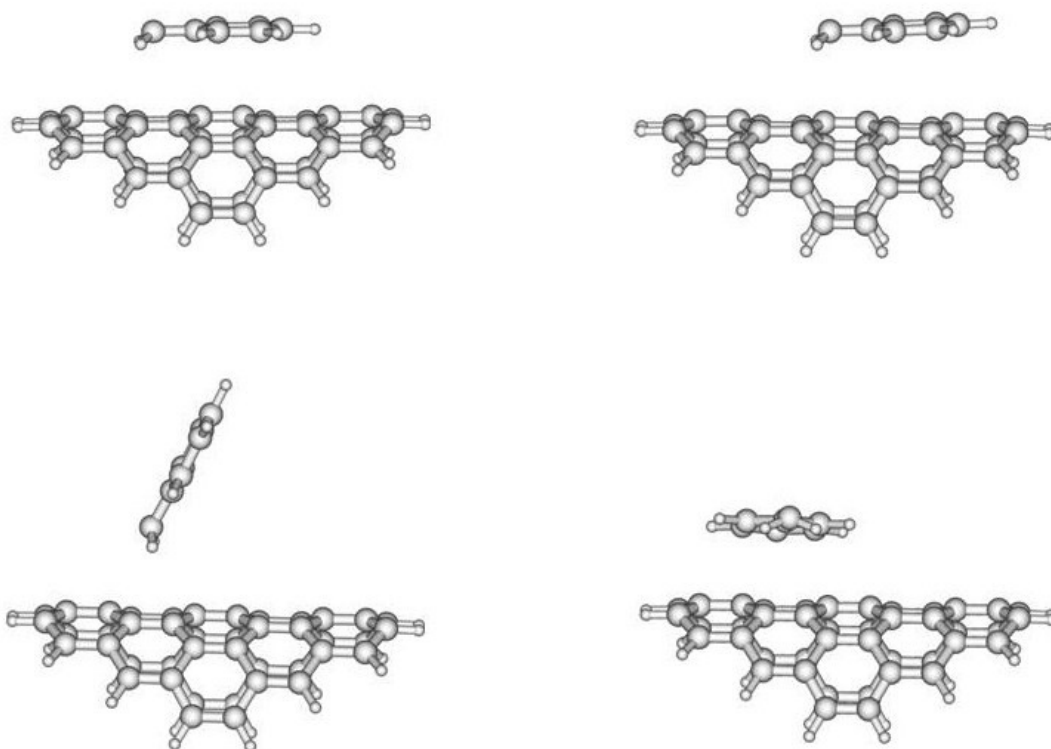
	MPWB1K/6-311+G(d)		BP86-D/SVP	
	$E_{\text{ads}}$	$R^a$	$E_{\text{ads}}$	$R^a$
(8,0) SWCNT	26,0	3,173	57,8 (40,6) <sup>b</sup>	2,971
(10,0) SWCNT	27,6	3,178	60,3 (43,5) <sup>b</sup>	2,982
(30,0) SWCNT	33,9	3,184	70,3 <sup>c</sup>	3,002
grafén	36,4 (18,4) <sup>b</sup>	3,152	80,0 (61,5) <sup>b</sup>	3,034

<sup>a</sup>Az anilin ipso-C-atomja és az alatta lévő SWCNT-C-atom közti távolság (Å).

<sup>b</sup>Zárójelben a BSSE korrigált eredmények.

<sup>c</sup> $E_{\text{ads}} = 72,4$  kJ/mol az anilin –  $C_{64}H_{20}$  (30,0) SWCNT fragmens esetében.

Ismételten számítottuk az adszorpciós energia függését a nanocső átmérőjétől. Az újabb analízisre azért van szükség, hogy a továbbiakban alkalmazandó MPWB1K és BP86-D eredményeket összevethessük. A legstabilabb 'csúcs lefelé irányuló  $-NH_2$ ' geometria esetében az MPWB1K és BP86-D számítások közötti különbségeket tanulmányoztuk. Az elemzés során a  $C_{42}H_{16}$  fragmenseket a cikkcakk típusú [(n,0) (n= 8, 10, és 30)] SWCNT-kből valamint síkbeli grafénből adaptáltuk. A vonatkozó anilin – SWCNT komplexek adszorpciós energiáit a 4. táblázatban gyűjtöttük össze. A BP86-D számítások során az anilin – SWCNT távolság kisebb, mint az MPWB1K szinten meghatározott egyensúlyi geometriáknál tapasztaltak. Mindazonáltal mindkét módszer, hasonlóan a korábbi számításokhoz, a nanocső átmérőjének növelésével az adszorpciós energia növekedését jelzi. Ezen eredmények összhangban vannak egyrészt a  $\pi$ - $\pi$  típusú citozin – SWCNT kölcsönhatás során tapasztalt növekvő kölcsönhatási energiával [42,43,109]. Másrészt a nanocső átmérője és a fizisorpciós energia közti szoros összefüggést alátámasztják az acetone – SWCNT kölcsönhatásra vonatkozó kísérleti és elméleti eredmények is [110]. Ez utóbbi esetben ráadásul a diszperziós erőket találták meghatározónak a tanulmányozott kölcsönhatás során. Összességében elmondhatjuk tehát, hogy a kapott eredmények azon elképzeléseket támogatják, miszerint az aromás molekulák szén nanocsövekre történő adszorpciója során a  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatások a meghatározó erők.



**23. ábra** A BP86/SVP szinten optimalizált anilin – (8,0) SWCNT szerkezetek: csúcs lefelé irányuló és völgy lefelé irányuló (felső sor balról jobbra) valamint párhuzamos T-alak és merőleges T-alak (alsó sor balról jobbra).

A 3. és 4. táblázatban összegyűjtött adatokat elemezve látható továbbá, hogy a bázis szuperpozíciós hiba szignifikánsan csökkenti az  $E_{\text{ads}}$  értékeket (a csúcs szerkezetek esetében mintegy 16,7 kJ/mol-lal). Annak ellenére, hogy a kísérletek alapján igen gyenge anilin – nanocső kölcsönhatás valószínűsíthető ( $\Delta G \approx 0$  kJ/mol) [92], a grafén – benzol rendszerre vonatkozó összehasonlító számolásaink alapján jelen esetben mégis a nagyobb adszorpciós energiát leíró BP86-D eredmények tűnnek megbízhatóbbnak. Az aceton – SWCNT kölcsönhatás vizsgálata a diszperziós erők meghatározó szerepét egyértelműen jelzi [110], mely megerősíti az általunk alkalmazott diszperzió korrigált DFT funkcionál alkalmasságát.

#### IV.4.3 Az oldószerhatás vizsgálata

A kvantumkémiai módszerekhez számos hatékony oldószermodellt fejlesztettek ki és fejlesztenek még ma is. Ez azért is igen fontos, hiszen a reakciók legtöbbször



kondenzált fázisban zajlik le, így a molekuláris szintű vizsgálatok során egyre nagyobb az igény az oldószerhatás figyelembe vételére is. Ma már számtalan kontinuum modell érhető el az oldószerhatás modellezésére. Számításaink során a tömbfázisú oldószernek a reakcióra gyakorolt hatását MPWB1K/6-311+G(d) szinten a polarizálható kontinuum-modell (Polarizable Continuum Model – PCM) [111] alkalmazásával vettük figyelembe. A PCM módszer esetében az oldószer egy végtelen dielektromos háttérrel van reprezentálva, melynek alapja a tömbfázis relatív dielektromos állandója vagy permittivitása ( $\epsilon_{\text{metanol}}=32,63$ ). A reakcióter pedig a molekula üreg felszínén lévő ponttöltésekkel van reprezentálva. A molekulát tartalmazó üreg számítása az UAHF atom sugár módszerrel [112] történt. A PCM módszer CPCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model – CPCM) [113] változatát használtuk a számításaink során, mely modell alkalmazása elsősorban poláris molekulák esetén célravezető.

Az oldószerhatás számításakor CPCM/MPWB1K/6-311+G\* szinten újra optimalizáltuk a vákuumban optimalizált anilin – SWCNT fragmens rendszert metanolban. A vonatkozó számítások során a fragmens atomjait befagyasztottuk, hogy a nanocsőre jellemző görbület ne változzon, csak az anilin molekula szabad relaxációja volt megengedett. Az optimalizáció során itt is a SLDB módszert alkalmaztuk. Összehasonlítva az oldószer nélkül meghatározott geometriákkal, a tömbfázisú oldószer hatására az anilin – nanocső komplex vizsgált szögeiben kevesebb min 1 fok, a vizsgált távolságokban pedig kevesebb, mint 0,1 Å változást tapasztaltunk. A tömbfázisú oldószer hatására az anilin – SWCNT fragmens komplexet leíró geometriai paraméterek csekély mértékű változása egyértelműen jelezte, hogy a PCM modell nem alkalmas a vizsgált jelenség leírására.

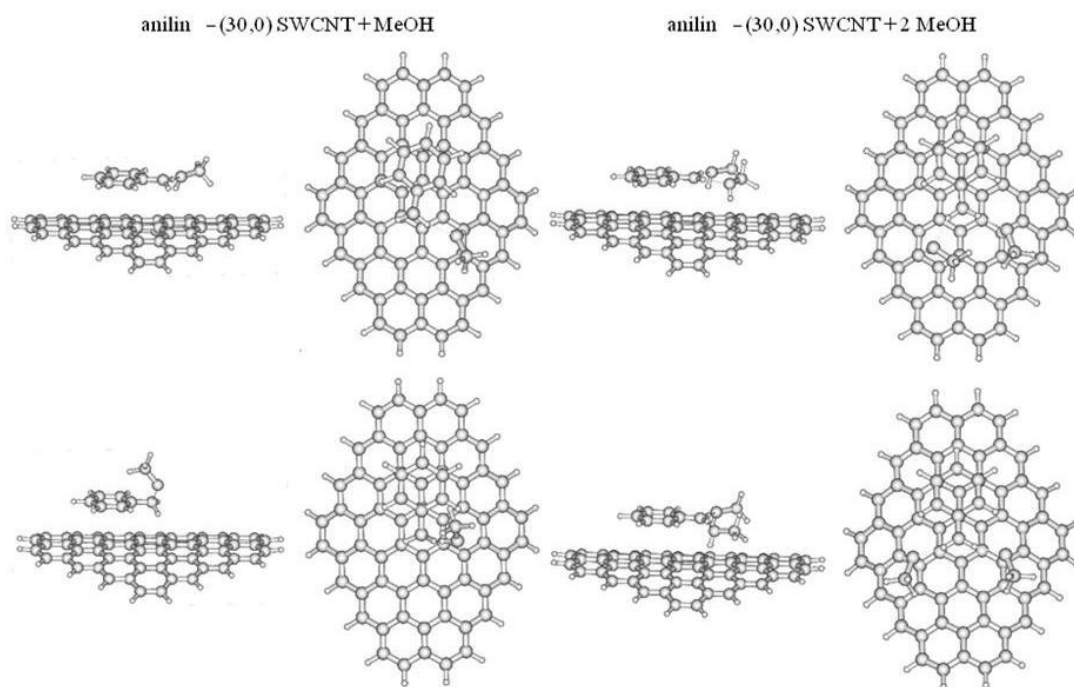
D'Amore és munkatársai nitroxid-aminosav származékok vizes oldatban lévő konformáció analíziséből tudjuk, hogy az oldószer molekulák első solvatációs burokból történő explicit figyelembe vétele igen fontos lehet az oldószerhatás számítása során [114]. Mivel CPCM elemzés közben a komplex szerkezetében számottevő változást nem tapasztaltunk, a továbbiakban a metanol oldószer hatását az első solvatációs burokból figyelembe vett oldószer molekulákkal próbáltuk modellezni. Ezért az anilin molekula és a metanol oldószer molekulák közötti kölcsönhatás modellezését tűztük ki célul. A kiindulási geometriák elkészítése során

figyelembe vettük az anilin – metanol klaszterre vonatkozó eredményeket [115]. Jelen munkánkban továbbá nem számítottuk anilin nélkül az SWCNT és MeOH közötti kölcsönhatást, mivel a vonatkozó eredmények rendelkezésünkre állnak [100].

#### IV.4.3.1 Az anilin – (30,0) SWCNT fragmens + 2 MeOH komplex

A metanol molekula hatásának modellezése céljából BP86-D/SVP szinten újra optimalizáltuk az anilin – (30,0) SWCNT csúcs lefelé irányuló szerkezetet egy illetve két MeOH molekulával. Annak érdekében, hogy az egész anilin – metanol klaszter a nanocső felszíne felett helyezkedjen el, a jelen analízishez egy nagyobb fragmenst ( $C_{64}H_{20}$ ) alkalmaztunk. A MeOH molekulákat az anilin – metanol klaszter két publikált szerkezetére [115] alapján helyeztük el. A tiszta anilin – metanol klaszterekhez képest az SWCNT fragmenssel történő kölcsönhatás mintegy 19,7 kJ/mol-lal csökkenti az anilin aminocsoportja felett MeOH molekulát tartalmazó rendszer stabilitását. Ez a szerkezet a 24. ábra bal alsó ábráján látható oldal és felülnézetből. A metanol –OH csoport egy hidrogénkötést alakít ki az anilin N-atomjával ( $r(N...H-O) = 1,904 \text{ \AA}$ ), a metil csoport pedig az anilin irányába helyezkedik el. Ennél a szerkezetnél stabilabb a második klasztert tartalmazó rendszer, amelyben a hidrogénkötés a metanol O-atom és az anilin –NH között jön létre ( $r(N-H...O) = 1,879 \text{ \AA}$ ), és a MeOH metil csoportja az anilin aromás gyűrűjétől el mutat (24. ábra bal felső szerkezet). Ez utóbbi esetben az anilin molekula kimozdult a tiszta csúcs elhelyezkedésből. Továbbá a Pankewitz és Klopper által a MeOH – SWCNT kölcsönhatás vizsgálatánál leírtakhoz hasonlóan a MeOH molekula –OH csoportja a nanocső felszíne felé irányul egy  $OH...π$  kölcsönhatást jelezve. Ehhez a stabilabb szerkezethez adtunk még egy metanol molekulát. Az anilinhez viszonyítva egy szimmetrikus és egy 2,5 kJ/mol-lal stabilabb aszimmetrikus anilin – (30,0) SWCNT fragmens + 2 MeOH komplexet találtunk (22. ábra jobb alsó és felső). Mindkét esetben mindkét –OH csoport a nanocső felszíne felé irányul. Az aminocsoport atomjainak gúla alakú elrendeződése eközben lecsökkent, sőt a stabilabb aszimmetrikus esetben az –NH<sub>2</sub> csoport H-atomjai a nanocső felszínéhez viszonyítva felfelé irányulnak. Ezzel egy időben a 2 MeOH molekula, mint az oldószerhatás részbeni letéteményeseinek figyelembevételével az anilin és nanocső közti távolság 3,01 Å-ről 3,04 Å-ra nőtt.

Pankewitz és Klopper az SWCNT – MeOH kölcsönhatás egyensúlyi geometriájának és kötési energiájának tanulmányozása során megállapították, hogy annak a szerkezetnek nagyobb a kötési energiája, amelyben a MeOH molekula C-O kötése a nanocső felszínével párhuzamosan fekszik [100]. Ehhez képest energetikailag kevésbé stabil struktúrát kaptak, amikor a vizsgált C-O kötés merőleges a felszínre és az –OH csoport a felszíntől távolabb helyezkedik el. Számításaink során a MeOH molekulák a Pankewitz és Klopper által leírt tiszta párhuzamos szerkezetből mintegy 20°-kal kimozdulnak úgy, hogy az –OH csoportok a nanocső felszínéhez közelebb helyezkednek el. Az alkoholos H-atomok távolsága a nanocső legközelebb eső C-atomjához 2,10 illetve 2,41 Å. Ennek megfelelően az anilin – (30,0) SWCNT fragmens + 2 MeOH komplexre vonatkozó BP86-D számításaink összehasonlíthatóak a Pankewitz és Klopper által meghatározott szerkezetekkel.

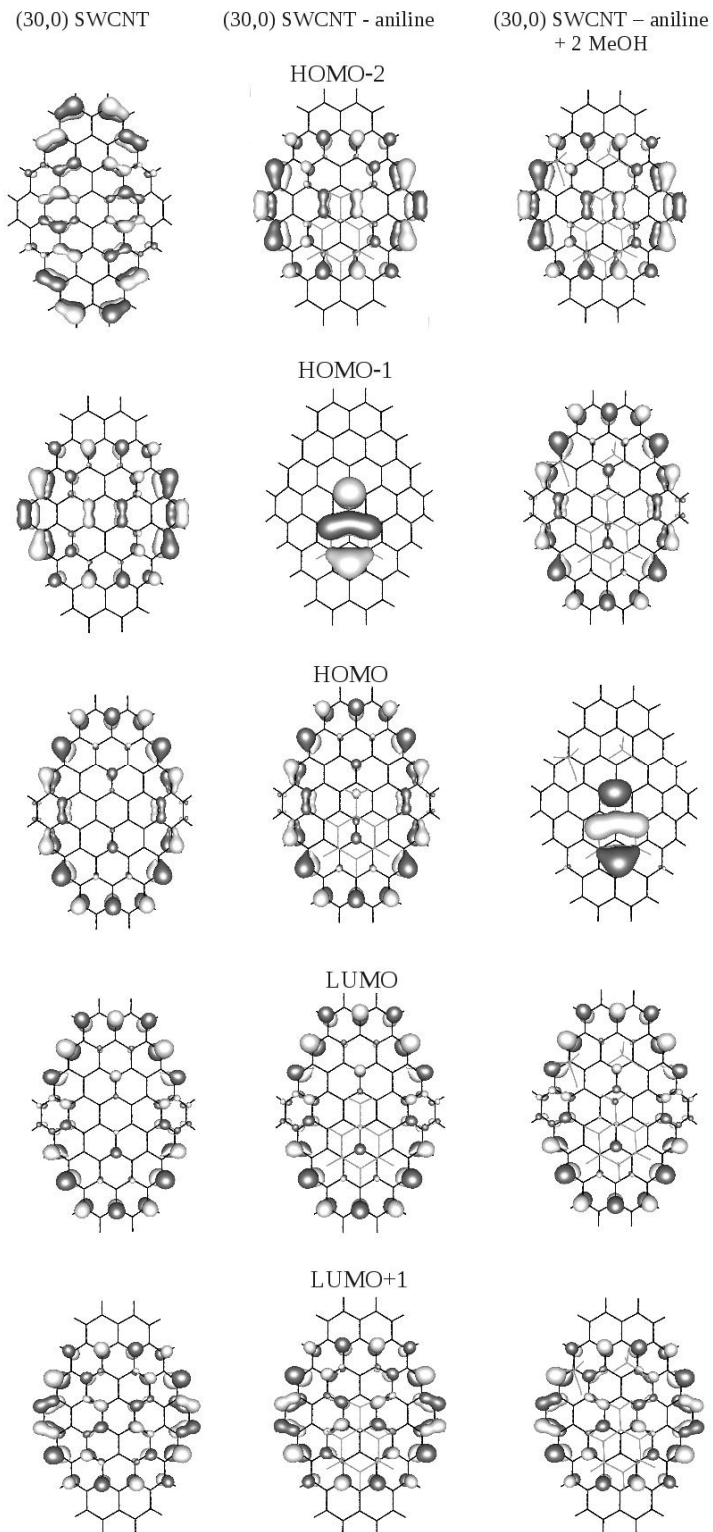


**24. ábra** Az anilin – (30,0) SWCNT + MeOH (balra) illetve + 2 MeOH (jobbra) komplexek optimalizált szerkezetei. A felső sorban az alacsonyabb energiájú komplexek láthatók oldal és felülnézetből, míg az alsó sorban a magasabb energiájú komplexeket mutatjuk be.

#### IV.4.3.2 A HOMO és LUMO pályák elemzése

A  $C_{64}H_{20}$  (30,0) SWCNT fragmens, anilin –  $C_{64}H_{20}$  (30,0) SWCNT és az aszimmetrikus anilin –  $C_{64}H_{20}$  (30,0) SWCNT + 2 MeOH komplexek BP86-D szinten meghatározott DFT pályáinak elektroneloszlása látható a 25. ábrán. Munkánk során a legnagyobb energiájú betöltött molekulapálya (Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO) és legalacsonyabb energiájú betöltetlen molekulapálya (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – LUMO) alakját és elhelyezkedését tanulmányoztuk. Habár a számítások során nem tudjuk figyelmen kívül hagyni a fragmens szélén található H-atomoknak a vizsgált molekulapályákra gyakorolt hatását, a leírt pályák jellegzetességei az SWCNT átmérőjén és hossz tengelyén lévő elhelyezkedéseiből adódnak.

A  $C_{64}H_{20}$  (30,0) SWCNT fragmens esetében a HOMO és HOMO-1 pályák az SWCNT hossz tengelyén helyezkednek el, míg a HOMO-2 merőleges rá. Az anilin molekulával történő kölcsönhatásnak köszönhetően megjelenik egy magasan fekvő betöltött  $\pi$ -pálya (HOMO-1), ami majdnem kizárólagosan az anilinen helyezkedik el. Következésképpen az anilin – SWCNT komplexben a (30,0) SWCNT fragmens HOMO-1 pályája lesz HOMO-2. Az anilin  $\pi$ -pályájának energiáját tovább növeli, ha egy vagy kettő metanol molekulát adunk a rendszerhez. Mindkét esetben a  $\pi$ -pálya lesz a HOMO. A LUMO a nanocső hossz tengelyén, míg a LUMO+1 arra merőlegesen jelenik meg. A vizsgált betöltetlen molekulapályák alakját és elhelyezkedését az anilin és a metanol molekulák jelenléte alig befolyásolja.



**25. ábra** A  $C_{64}H_{20}$  (30,0) SWCNT fragmens, anilinnel valamint anilinnel és két metanollal alkotott csúcs lefelé irányuló komplexeinek molekula pályái. Gázfázisú BP86-D szintű számítások.

#### IV.4.4 UV-látható spektrumok számítása

Az elméleti kémiai számításink célja a kísérleteknél tapasztalt jelenségek molekuláris szintű magyarázata. Az elméleti módszerekkel nyert eredmények ellenőrzésének egyik leghatékonyabb módja a kísérleti eredmények összehasonlítása a számítható elméleti adatokkal, esetünkben az optikai spektrumokkal. Az összehasonlítás alatt figyelembe kell venni, hogy a számítások során egy nanocső fragmens és egy anilin molekula közötti kölcsönhatást modelleztük, illetve az első szolvatációs burokból elhelyezett 2 MeOH oldószer molekula, mint oldószer hatását tanulmányoztuk. Ennek megfelelően a jelenleg rendelkezésünkre álló eszközökkel a számított abszorpciós spektrumokat hasonlítjuk össze a fluoreszcenciás mérések gerjesztési spektrumaival.

##### IV.4.4.1 Összehasonlító vizsgálatok PAHs vegyületekkel

Első lépésként többgyűrűs aromás szénhidrogének (polycyclic aromatic hydrocarbons – PAHs) egy csoportján BP86-D és MPWB1K számításokat végeztünk. A pirén, koronén és ovalén első három számított és mért elektronátmenetét hasonlítottuk össze (5. táblázat). Általánosságban elmondható, hogy függetlenül attól, hogy SVP vagy TZVP báziskészlettel kombináljuk a BP86-D funkcionált, az alábecsüli a  $\Delta E$ -t. Ezzel ellentétben az MPWB1K/6-311+G(d) számítások túl magas  $\Delta E$  értékeket eredményeznek.

Legjobb tudomásunk szerint az általunk vizsgált  $C_{42}H_{16}$  grafén fragmensre, azaz a pentafeno[2,1,14,13,12,11-defghijkl]piréno[2,1,10,9,8,7-pqrstuv]pentafénre nincsenek kísérleti adatok. Elérhetőek ugyanakkor TDDFT-B3LYP/6-31G(d) szinten számított elektron átmenetek, mely szerint a vizsgált vegyületre 545, 420 és 380 nm-es abszorpciók adódtak [116]. A  $C_{42}H_{16}$  grafén fragmensre az MPWB1K/6-311+G(d) analízisünk során 442, 339 és 310 nm-es, míg a BP86-D szinten 565, 431 és 385 nm-es eredményeket kaptunk. Összehasonlítás céljából a B3LYP/6-31G(d) szintű gerjesztési energiákat is feltüntettük az 5. táblázatban. Nem meglepő módon a BP86-D funkcionállal meghatározott gerjesztési energiák vannak közelebb a B3LYP eredményekhez.

**5. táblázat** A kísérleti és számított gerjesztési energiák összehasonlítása. (A  $\Delta E$  értékek eV-ban vannak megadva, *diff* a kísérleti és a számított értékek közti különbség.)

vegyület	kísérlet <sup>a</sup>	BP86/SVP		TZVP//BP86/SVP		MPWB1K / 6-311+G(d)		B3LYP / 6-31G(d)		
		$\Delta E$	$\Delta E$	<i>diff</i>	$\Delta E$	<i>diff</i>	$\Delta E$	<i>diff</i>	$\Delta E$	<i>diff</i>
pirén	L <sub>b</sub>	3,53	3,44	-0,09	3,42	-0,11	3,87	0,34	3,71	0,18
	L <sub>a</sub>	3,71	3,35	-0,36	3,32	-0,38	3,83	0,12	3,64	-0,07
	B <sub>b</sub>	4,55	4,17	-0,38	4,13	-0,42	4,86	0,31	4,58	0,03
koronén	L <sub>b</sub>	3,03	2,87	-0,15	2,86	-0,16	3,37	0,35	3,16	0,13
	L <sub>a</sub>	3,72	3,06	-0,66	3,05	-0,67	3,62	-0,10	3,38	-0,34
	B <sub>b</sub>	4,10	3,72	-0,39	3,65	-0,46	4,41	0,30	4,09	-0,02
ovalén	L <sub>b</sub>	2,67	2,50	-0,16	2,50	-0,17	3,00	0,34	2,79	0,12
	L <sub>a</sub>	2,72	2,37	-0,35	2,36	-0,36	2,88	0,16	2,65	-0,06
	B <sub>b</sub>	3,55	3,44	-0,11	3,24	-0,31	3,99	0,44	3,66	0,11

<sup>a</sup>Kísérleti eredmények [117] alapján.

Ezen előzetes számítások alapján jelenlegi tudásunk szerint nem lehetséges a két funkcionál (BP86-D vagy MPWB1K) közül az adott probléma megoldása szempontjából kedvezőbb kiválasztása. Figyelembe véve a rendelkezésünkre álló számítógépes kapacitásokat a gerjesztési energiák meghatározása során ezért a BP86-D/SVP számításokat részesítettük előnyben.

#### IV.4.4.2 A számított spektrumok alakja és elhelyezkedése

A 6. táblázatban összegeztük a BP86-D abszorpciós hullámhosszakát és oszcillátor erősségeket az anilin – (30,0) SWCNT C<sub>42</sub>H<sub>16</sub> fragmens komplex valamint a (30,0) SWCNT C<sub>42</sub>H<sub>16</sub> fragmens esetében. Amíg a 7. és 8. táblázatban az MPWB1K és BP86-D számítások részletesebb eredményei (CI-vektorok, a különböző elektronátmenetekhez tartozó pályák és ezek függése a nanocső átmérőjétől) találhatóak.

**6. táblázat** BP86-D/SVP szinten számított abszorpciós hullámhosszak (nm) és oszcillátor erősségek. (A vastagon szedett számok az anilin gerjesztéséből származnak)

anilin – (30,0) SWCNT		(30,0) SWCNT C <sub>42</sub> H <sub>16</sub>	
C <sub>42</sub> H <sub>16</sub> fragmens		fragmens	
$\lambda$	f	$\lambda$	f
<b>883</b>	<b>0,003</b>	630	0,242
631	0,219	590	0,000
621	0,003	554	0,000
585	0,000	498	0,000
583	0,000	462	0,362
553	0,000	461	0,000
509	0,002	430	0,000
487	0,005	428	0,000
471	0,090	413	0,000
462	0,225	411	0,085

A PAHs vizsgálatok alapján várható volt, hogy a TDDFT/MPWB1K/6-311+G(d) elemzések a BP86-D számításokhoz képest kék eltolódást mutatnak. Ezt leszámítva azonban az MPWB1K és BP86-D eredmények tendenciái nem térnek el egymástól (7. és 8. táblázatok). A (30,0) SWCNT fragmens esetében a BP86-D számítások  $\lambda = 630$  nm -nél ( $f = 0,242$ ) és  $\lambda = 462$  nm -nél ( $f = 0,362$ ) két intenzív átmenetet jeleznek. Az anilinnel történő komplexképződés hatására az anilin  $\rightarrow$  nanocső gerjesztésből csupán egy igen gyenge nagy hullámhosszú ( $\lambda = 883$  nm,  $f = 0,003$ ) átmenet jelenik meg. A komplexképződés továbbá alig módosítja a 630 és 462 nm-nél található két meghatározó átmenetet (6. táblázat). Az itt bemutatott eredményeink kétségtelenül ellentmondanak azon korábbi vizsgálatoknak, ahol szén nanocsövek és elektronküldő (anilin, tetratiafulvalén) illetve elektronszívó (tetracianoetilén, nitrobenzol) molekulák közti kölcsönhatás tanulmányozása során a nanocső elektronszerkezetének szignifikáns megváltozását tapasztalták [118]. Ezeknek a kísérleti eredményeknek erősen ellentmondnak viszont Fan és Zhang pirén



származékok és karosszék (n,n) nanocsövek kölcsönhatásaira vonatkozó eredményei [119]. A pirén nanocsőre történő adszorpciója nem változtatja meg a számított UV-látható spektrumot, amiben ráadásul szintén a nanocső átmenetei dominálnak. Az utóbbi eredmények összhangban vannak az általunk tapasztaltakkal, az anilin – SWCNT komplex UV-látható spektruma szintén az SWCNT intramolekuláris pályáinak gerjesztése által meghatározott, így alig tér el az SWCNT spektrumától. Tanulmányoztuk továbbá az abszorpció függését a nanocső átmérőjétől. A görbület növekedésével a 630 nm-es abszorpció kék eltolódást szenved, míg az anilin → nanocső gerjesztésből származó átmenet szignifikáns vörös eltolódást mutat: 816 nm az anilin – (8,0) SWCNT, 829 nm az anilin – (10,0) SWCNT és 883 nm az anilin – (30,0) SWCNT esetében. Kísérleti munkák szerint a nanocső átmérőjének a növelése a legnagyobb hullámhosszú átmenet csökkenését (batokrómikus eltolódás) [120], amíg az UV tartományban az elektron átmenet kék eltolódását eredményezi [121]. A 8. táblázatban foglaltuk össze a  $C_{64}H_{20}$  - (30,0) SWCNT fragmensre és anilinnel képzett komplexére vonatkozó adatokat is. Összehasonlítva  $C_{42}H_{16}$  és  $C_{64}H_{20}$  - (30,0) SWCNT fragmensre kapott átmeneteket, a fragmens méretének növekedése az első számított abszorpciós sávnak egy nagymértékű batokrómikus eltolódását okozza: 630 → 1009 nm a fragmens és 883 → 1207 nm a hozzá tartozó komplex esetében.

**7. táblázat** Az MPWB1K/6-311+G\* szinten számított  $\lambda$  abszorpciós hullámhosszak (nm),  $f$  oszcillátor erősségek és CI-vektorok. A komplexek esetében az anilin csúcs lefelé irányuló elhelyezkedéséhez tartozó számítások eredményeit adtuk meg.

(8,0) SWCNT fragmens				anilin – (8,0) SWCNT fragmens			
$\lambda$	$f$	CI-vektor		$\lambda$	$f$	CI-vektor	
550	0,425	0,21	133 ->136	554	0,392	0,19	157 -> 161
		0,64	134 ->135			0,64	159 -> 160
526	0,027	0,10	132 ->137	527	0,026	0,14	156 -> 160
		-0,37	133 ->135			-0,35	157 -> 160
		0,64	134 ->136			0,64	159 -> 161
508	0,008	0,69	134 ->137	511	0,012	0,69	159 -> 162
435	0,000	0,63	132 ->135	437	0,000	0,58	156 -> 160
		0,28	134 ->138			0,23	157 -> 160
419	0,000	-0,26	132 ->135	421	0,000	-0,25	156 -> 160
		0,62	134 ->138			0,62	159 -> 163
387	0,347	0,19	132 ->137	402	0,005	0,70	158 -> 160
		0,57	133 ->135				
		0,22	134 ->136				
364	0,014	0,64	132 ->136	388	0,332	-0,21	156 -> 160
		-0,21	133 ->138			-0,18	156 -> 162
		0,18	134 ->140			0,53	157 -> 160
						0,22	159 -> 161
362	0,000	0,67	133 ->137	365	0,017	0,58	156 -> 161
		0,12	134 ->139			0,26	157 -> 161
						-0,19	157 -> 163
						0,18	159 -> 165
352	0,079	0,65	132 ->137	364	0,000	-0,18	156 -> 162
		-0,11	133 ->135			0,65	157 -> 162
		-0,14	134 ->136			-0,12	159 -> 164
340	0,191	-0,13	129 ->135	355	0,065	0,63	156 -> 162
		0,33	132 ->138			0,10	157 -> 160
		0,49	133 ->136			0,17	157 -> 162
		-0,30	134 ->141			0,14	159 -> 161

7. táblázat folytatása

(10,0) SWCNT fragmens				anilin – (10,0) SWCNT fragmens			
$\lambda$	f	CI-vektor		$\lambda$	f	CI-vektor	
537	0,442	-0,21	133 ->136	541	0,404	0,20	157 -> 161
		0,64	134 ->135			0,64	159 -> 160
502	0,013	0,43	133 ->135	503	0,013	-0,41	157 -> 160
		0,61	134 ->136			-0,13	158 -> 160
						0,61	159 -> 161
440	0,006	0,69	134 ->137	442	0,009	0,69	159 -> 162
426	0,000	-0,47	132 ->135	428	0,000	-0,47	156 -> 160
		0,51	134 ->138			0,50	159 -> 163
413	0,000	0,49	132 ->135	415	0,000	0,49	156 -> 160
		0,46	134 ->138			0,46	159 -> 163
382	0,499	-0,12	132 ->137	409	0,009	-0,18	157 -> 160
		0,53	133 ->135			0,68	158 -> 160
		-0,31	134 ->136				
347	0,006	0,60	132 ->136	383	0,471	0,11	156 -> 162
		-0,29	133 ->138			0,52	157 -> 160
		0,19	134 ->140			0,12	158 -> 160
						0,31	159 -> 161
336	0,000	0,14	130 ->135	348	0,008	-0,10	150 -> 160
		0,67	133 ->137			0,60	156 -> 161
						0,28	157 -> 163
						0,19	159 -> 165
335	0,093	-0,12	129 ->135	338	0,000	0,12	154 -> 160
		0,33	132 ->138			0,60	157 -> 162
		0,40	133 ->136			0,18	158 -> 161
		-0,16	134 ->140			0,24	158 -> 162
		0,41	134 ->141			-0,10	159 -> 164
324	0,000	0,37	130 ->135	336	0,076	-0,23	156 -> 163
		-0,24	131 ->136			0,19	157 -> 161
		-0,18	133 ->140			-0,11	157 -> 162
		-0,10	134 ->138			0,55	158 -> 161
		0,52	134 ->139			-0,22	159 -> 166

7. táblázat folytatása

(30,0) SWCNT fragmens				anilin – (30,0) SWCNT fragmens			
$\lambda$	f	CI-vektor		$\lambda$	f	CI-vektor	
513	0,469	0,22	133 ->136	518	0,423	0,21	157 -> 161
		0,64	134 ->135			0,64	159 -> 160
478	0,001	-0,51	133 ->135	478	0,001	-0,51	157 -> 160
		0,55	134 ->136			0,55	159 -> 161
415	0,000	0,20	132 ->135	422	0,011	0,70	158 -> 160
		0,65	134 ->137				
389	0,000	0,14	130 ->135	417	0,000	-0,20	156 -> 160
		0,64	132 ->135			0,65	159 -> 162
		-0,19	134 ->137				
369	0,730	0,11	131 ->137	391	0,001	0,11	154 -> 160
		0,11	132 ->138			0,64	156 -> 160
		0,46	133 ->135			0,18	159 -> 162
		0,41	134 ->136				
360	0,000	-0,13	128 ->135	371	0,673	0,10	155 -> 162
		-0,11	131 ->135			-0,10	156 -> 163
		-0,16	133 ->137			0,46	157 -> 160
		0,65	134 ->138			0,40	159 -> 161
331	0,020	-0,27	132 ->137	361	0,001	0,12	151 -> 160
		-0,27	133 ->136			-0,11	155 -> 160
		0,57	134 ->139			-0,16	157 -> 162
330	0,000			334	0,002	0,65	159 -> 163
		0,12	128 ->135			0,70	158 -> 161
		-0,10	131 ->135				
		-0,45	132 ->136				
		0,46	133 ->137				
		0,21	134 ->138				
		-0,18	134 ->142				
318	0,000	-0,13	130 ->136	331	0,015	-0,32	156 -> 161
		0,63	131 ->135			-0,20	156 -> 162
		-0,14	132 ->136			0,21	157 -> 161
		-0,13	133 ->137			-0,32	157 -> 162
		0,13	133 ->140			-0,15	159 -> 163
317	0,701			330	0,011	0,40	159 -> 164
		0,14	132 ->137			0,32	156 -> 161
		0,55	133 ->136			-0,19	156 -> 162
						0,19	157 -> 161
		0,33	134 ->139			0,34	157 -> 162
						0,14	159 -> 163
						0,39	159 -> 164
		-0,13	159 -> 167				

**8. táblázat** A C<sub>42</sub>H<sub>16</sub> (8,0), (10,0) és (30,0) SWCNT fragmensnek valamint anilinnel alkotott komplexeinek BP86-D szinten meghatározott 10 legalacsonyabb energiájú gerjesztéséhez tartozó  $\lambda$  hullámhossz (nm) és f oszcillátor erősség. A C<sub>64</sub>H<sub>20</sub> (30,0) SWCNT fragmenshez tartozó eredmények a táblázat végén találhatóak.

anilin – (8,0) SWCNT csúcs		anilin – (8,0) SWCNT völgy		(8,0) SWCNT	
$\lambda$	f	$\lambda$	f	$\lambda$	f
815,6	0,0065 158-169 (75,1) 159-160 (24,4)	798,5	0,0117 158-160 (67,2) 159-160 (31,1)	689,8	0,0021 134-136 (98,6)
704,3	0,0049 159-161 (97,2)	703,6	0,0088 159-161 (97,8)	663,6	0,2116 134-135 (88,4) 132-137 (5,4)
665,3	0,1651 159-160 (58,7) 158-160 (20,6) 158-161 (10,6) 156-160 (4,1)	665,0	0,1684 159-160 (56,4) 158-160 (28,1) 158-161 (6,1)	642,6	0,0193 134-137 (79,4) 132-135 (20,0)
656,8	0,0133 159-162 (71,4) 158-162 (17,7) 156-160 (10,3)	658,8	0,0157 159-162 (78,8) 156-160 (12,2)	583,1	0,0000 133-135 (77,3) 134-138 (22,0)
648,0	0,0285 158-161 (87,6) 159-160 (6,8)	616,2	0,0338 158-161 (91,7)	520,6	0,0000 134-138 (74,4) 133-135 (19,0)
625,6	0,0053 158-162 (79,7) 159-162 (10,5)	613,4	0,0034 158-162 (87,3) 156-160 (7,6)	494,0	0,0106 133-136 (0,93) 132-135 (0,33)
593,9	0,0001 157-160 (79,1) 159-163 (19,4)	597,0	0,0001 157-160 (79,1) 159-163 (18,8)	479,5	0,0081 133-137 (93,4)
533,4	0,0001 159-163 (69,7) 157-160 (14,1) 158-163 (11,5)	539,7	0,0001 159-163 (73,9) 157-160 (14,8) 158-163 (6,7)	474,8	0,1903 132-135 (61,0) 134-137 (14,5) 133-136 (12,3) 132-136 (3,1)
513,5	0,0001 158-163 (86,8) 159-163 (7,4)	505,5	0,0005 157-161 (72,1) 158-163 (21,5)	473,9	0,0064 132-136 (94,0)
504,2	0,0020 157-161 (93,1)	501,5	0,0030 158-163 (68,6) 157-161 (21,5)	442,8	0,0003 134-139 (69,7) 130-135 (25,7)

8. táblázat folytatása

anilin – (10,0) SWCNT csúcs		(10,0) SWCNT		anilin – (30,0) SWCNT csúcs	
$\lambda$	f	$\lambda$	f	$\lambda$	f
829	0,0071 158-160 (66,6) 159-160 (33,1)	653	0,2219 134-135 (88,7)	883	0,0029 159-160 (80,3) 158-160 (19,6)
654	0,1986 159-160 (58,3) 158-160 (30,4)	617	0,0087 134-136 (69,3) 132-135 (30,4)	631	0,2192 158-160 (72,2) 159-169 (16,8)
633	0,0069 159-161 (69,5) 158-161 (18,0)	580	0,0011 134-137 (98,0)	621	0,0026 159-161(87,1)
605	0,0023 158-161 (75,1) 156-160 (17,2)	573	0,0000 133-135 (61,5) 134-138 (38,2)	585	0,0001 158-161 (51,8) 157-160 (35,2)
595	0,0064 159-162 (94,0)	517	0,0000 134-138 (58,5) 133-135 (34,4)	583	0,0001 159-162 (79,8) 158-161 (7,8)
583	0,0000 157-160 (59,1) 159-163 (37,7)	476	0,2504 132-135 (63,4) 134-136 (26,1)	553	0,0001 158-162 (62,0) 156-160 (37,8)
564	0,0015 158-162 (95,1)	454	0,0040 133-136 (86,5) 132-138 (11,2)	509	0,0018 156-160 (48,6) 158-162 (31,8)
543	0,0000 158-163 (50,7) 159-163 (32,6)	437	0,0000 134-139 (57,1) 130 135 (37,8)	487	0,0049 159-163 (96,0)
520	0,0003 158-163 (48,2) 159-163 (26,5)	432	0,0000 132-137 (93,6)	471	0,0896 155-160 (62,9) 157-160 (14,0)
478	0,2227 156-160 (61,3) 159-161 (19,3)	428	0,0186 133-137 (95,3)	462	0,2252 155-160 (31,6) 157-160 (30,2) 158-161 (19,8)

8. táblázat folytatása

<b>(30,0) SWCNT</b>		<b>anilin – C<sub>64</sub>H<sub>20</sub>-(30,0) SWCNT csúcs</b>		<b>C<sub>64</sub>H<sub>20</sub>-(30,0) SWCNT</b>	
$\lambda$	f	$\lambda$	f	$\lambda$	f
630	0,2419 134-135 (88,9)	1207	0,0079 226-228 (88,0) 227-228 (11,4)	1009	0,2553 202-203 (84,4) 201-204 (14,0)
590	0,0003 134-136 (53,2) 133-135 (46,8)	1005	0,2375 227-228 (73,6) 225-229 (13,4) 226-228 (11,3)	980	0,0000 202-204 (53,2) 201-203 (46,8)
554	0,0000 134-137 (66,8) 132-135 (33,1)	984	0,0002 227-229 (56,1) 225-228 (43,8)	803	0,0000 201-203 (49,5) 202-204 (43,3)
498	0,0000 132-135 (62,0) 134-137 (30,1)	815	0,0001 226-229 (44,5) 225-228 (29,4) 227-229 (22,7)	717	0,0007 202-205 (56,1) 200-203 (43,9)
462	0,3623 133-135 (47,9) 134-136 (41,7)	795	0,0001 226-229 (55,3) 225-228 (22,9) 227-229 (17,9)	620	0,0004 202-206 (78,2) 199-203 (21,7)
461	0,0001 134-138 (87,7) 130-135 (10,7)	720	0,0010 227-230 (56,8) 224-228 (43,0)	590	0,0917 199-203 (67,3) 202-206 (17,9)
430	0,0000 133-137 (54,9) 132-136 (44,9)	627	0,0028 226-230 (97,3)	581	0,0000 202-207 (81,4) 197-203 (17,6)
428	0,0000 131-135 (58,0) 134-139 (42,0)	622	0,0012 227-231 (83,0) 223-228 (16,5)	574	0,2637 200-203 (50,4) 202-205 (38,7)
413	0,0004 130-135 (59,4) 132-136 (16,6)	592	0,0901 223-228 (68,9) 227-231 (12,5) 225-229 (11,5)	554	0,0001 201-205 (62,6) 200-204 (37,1)
411	0,0847 134-140 (42,6) 133-136 (39,9)	584	0,0045 224-228 (40,1) 227-230 (29,6) 222-228 (16,8)	553	0,0000 198-203 (55,3) 202-208 (44,6)

#### IV.4.4.3 Az oldószer hatása a számított spektrumokra

Az oldószerhatás modellezése során a fentebb bemutatott energetikailag kedvezőbb anilin – (30,0) SWCNT + 1 MeOH és az aszimmetrikus anilin – (30,0) SWCNT + 2 MeOH komplexeket tanulmányoztuk. A rendelkezésünkre álló számítógépes kapacitások miatt jelen számítások során csupán a BP86-D funkcionált alkalmaztuk az SVP báziskészlettel kombinálva. Az első 10 elektronátmenethez számított abszorpció hullámhosszt, oszcillátor erősséget és CI-vektort a 9. táblázatban foglaltuk össze.

**9. táblázat** Az explicit oldószer (MeOH) molekulák hatása az elektronátmenetekre. (A vastagon szedett átmenetek az anilin gerjesztéséből származnak)

<b>anilin – (30,0) SWCNT</b>	
$\lambda$	f $ \text{CI vector} ^2 * 100$
<b>1207</b>	<b>0,0079</b> <b>HOMO-1→LUMO (88,1)</b> <b>HOMO→LUMO (11,4)</b>
1005	0,2375 HOMO→LUMO (73,6) HOMO-2→LUMO+1 (13,4) HOMO-1→LUMO (11,3)
984	0,0002 HOMO→LUMO+1 (56,1) HOMO-2→LUMO (43,8)
815	0,0001
795	0,0001
720	0,0010
627	0,0028
622	0,0012
592	0,0901 HOMO-4→LUMO (68,9) HOMO→LUMO+3 (12,5) HOMO-2→LUMO+1 (11,5)
584	0,0045

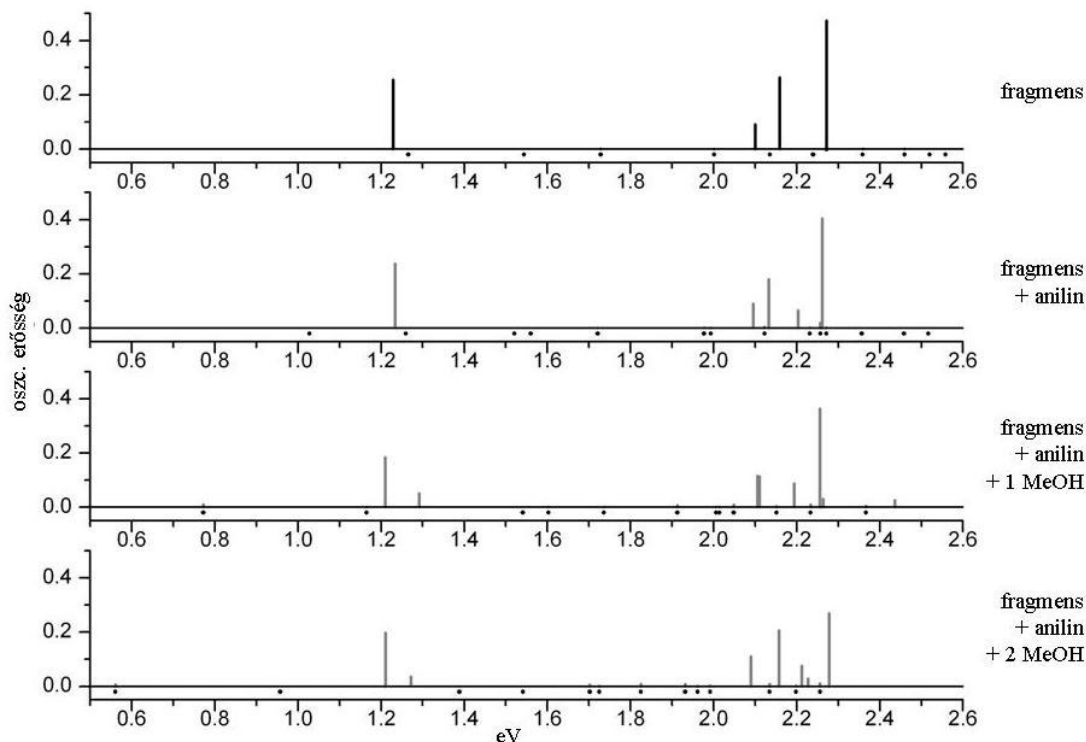


9. táblázat folytatása

anilin – (30,0) SWCNT + 1 MeOH		anilin – (30,0) SWCNT+ 2 MeOH	
$\lambda$	f  CI vector  <sup>2</sup> *100	$\lambda$	f  CI vector  <sup>2</sup> *100
<b>1606</b>	<b>0,0112</b> <b>HOMO→LUMO (89,7)</b>	<b>2212</b>	<b>0,0059</b> <b>HOMO→LUMO (99,5)</b>
1064	0,0015 HOMO→LUMO+1 (96,4)	1295	0,0001 HOMO→LUMO+1 (99,7)
1025	0,1837 HOMO-1→LUMO (64,7) HOMO-1→LUMO+1 (10,1) HOMO-1 →LUMO+1 (7,4)	1024	0,1982 HOMO-1→LUMO (75,0) HOMO-2 →LUMO+1 (11,0) HOMO →LUMO+1 (7,0)
960	0,0512 HOMO-1→LUMO+1 (49,1) HOMO-2→LUMO (33,1) HOMO-1 →LUMO (12,6)	975	0,0353 HOMO-1→LUMO+1 (51,4) HOMO- 2→LUMO (36,7) HOMO-1 →LUMO (9,7)
805	0,0001	893	0,0009
774	0,0016	804	0,0000
714	0,0017	728	0,0061
648	0,0078	719	0,0019
618	0,0020	679	0,0085
616	0,0022	642	0,0091

Az első nagyobb átmenethez tartozó gerjesztések szinte csak az SWCNT-n elhelyezkedő pályáktól származnak. Mivel ezen pályák alakja és elhelyezkedése szinte alig függ az anilin és metanol jelenlététől, a hozzájuk tartozó elektronátmenetek szinte azonos hullámhosszon jelentkeznek: 1005 nm-nél az anilin – SWCNT komplex esetében, míg 1024 és 1025 nm-nél az 1 illetve 2 MeOH molekulát tartalmazó modellrendszer esetében. Hasonló megállapításokat tehetünk a magasabb energiájú, jelentős intenzitású átmenetekre is (26. ábra). Az anilin – nanocső kölcsönhatás ugyanakkor számtalan további igen gyenge ( $f < 0,01$ ) átmenetet eredményez. A leghosszabb hullámhosszú abszorpció egy anilin → SWCNT átmenet eredménye (HOMO-1 az anilin – (30,0) SWCNT esetében és HOMO a metanol klaszternél, lásd 25. ábra). A intenzív gerjesztésekkel ellentétben ez az igen gyenge anilin → SWCNT átmenet sokkal érzékenyebb a metanol

molekula jelenlétére:  $\lambda = 1207$  nm az anilin – (30,0) SWCNT,  $\lambda = 1606$  nm az anilin – (30,0) SWCNT + 1 MeOH és  $\lambda = 2212$  nm az anilin – (30,0) SWCNT + 2 MeOH esetében.



**26. ábra** A  $C_{64}H_{20}$  - (30,0) SWCNT fragmens, anilin –  $C_{64}H_{20}$  - (30,0) SWCNT, anilin –  $C_{64}H_{20}$  - (30,0) SWCNT + 1 MeOH és anilin –  $C_{64}H_{20}$  - (30,0) SWCNT + 2 MeOH számított elektron átmenetei (eV). Az  $f < 0,025$  átmeneteket ponttal jelöltük.

Az atomi töltések eloszlását az NPA (Natural Population Analysis [122]) rutinnal számítottuk. Két metanol molekulát adva az anilin – nanocső komplexhez az anilin molekula és az alatta található SWCNT elektroneloszlása alig változik. Az anilin negatív töltésű N-atomja ( $q_N = -0,80$  e) 0,03 e-nal pozitívabb lesz, míg az aminocsoport hidrogén atomjai kissé negatívabbá válnak, -0,017 e-nal csökkentik a csoport töltését. Az anilin szomszédos szénatomjának töltése csak kis mértékben változik ( $\Delta q = -0,009$  e). Ezek a csekély változások vezetnek az anilin és az SWCNT  $\pi$ -pályáinak átfedéséhez, továbbá a pályae energiák eltolódásához. Az aminocsoporthoz kapcsolódó 2 MeOH molekula hatására az anilin pálya energiája emelkedik. Ez vezet

majd az alacsony energiájú HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO gerjesztéshez. Az aminocsoport hidrogénjei alatt található SWCNT C-atom töltése ( $q_C = 0,01 e$ ) szintén nem változik jelentősen ( $\Delta q = -0,02 e$ ). Az anilin aromás gyűrűje alatt elhelyezkedő központi SWCNT C-atomok is csak kis mértékben, 0,006 illetve 0,001 e-nal lesznek negatívabbak. A metanol molekulák O-atomjai negatív ( $q_O = -0,75$  és  $-0,74 e$ ), míg az alkoholos H-atomjai pozitív ( $q_H = 0,488$  és  $0,478$ ) töltésűek. A nanocső felületétől lévő távolság függvényében (2,102 és 2,312 Å) a MeOH molekulák okozzák a legnagyobb változást: az SWCNT legközelebb lévő C-atomjainak töltése rendre 0,059 és 0,24 e-nal változik. Köszönhetően a töltéseloszlás itt bemutatott kismértékű módosulásának, az anilin és metanol molekulák kölcsönhatása nem okoz nagy változást az SWCNT spektrumában.

#### IV.4.4.4 A kísérleti és számított spektrumok összehasonlítása

Mivel elméleti kémiai munkánk során abszorpciós spektrumokat számítottunk, megkíséreltük az anilin – SWCNT és metanollal hígított anilin – SWCNT oldatok abszorpciós spektrumainak a felvételét. A vizsgált mintákban az anilin koncentrációja igen nagy, ezért az anilin oldat extrém magas abszorpciója nem teszi lehetővé az UV tartománybeli spektrumok felvételét. Ez még a minta 0,001 mm-es rétegvastagsága mellett sem volt lehetséges. Ezzel szemben a gerjesztési spektrumok felvétele során nem okoz problémát az alacsony SWCNT tartalom, az anilin – SWCNT kölcsönhatásra utaló sávokat nem fedi el az anilin sávja (ld. IV.2.1.2 Gerjesztési spektrumok fejezet). Így munkánk során a számított abszorpciós spektrumokat a mért gerjesztési spektrummal vetettük össze.

A kísérletek során a nanocsövek átmérője 2,0 nm körül változott. Ehhez igen közel van a (30,0) SWCNT átmérője, így a kísérleti eredményeket a (30,0) SWCNT fragmenshez tartozó elméleti úton meghatározott eredményekkel vetjük össze. A TDDFT számítások a látható tartományban (>500 nm) a nanocső gerjesztéseiből származó két elektron átmenet jeleznek. Az anilin  $\rightarrow$  SWCNT irányba történő átmenet 1200 nm-nél jelenik meg és gyakorlatilag alig észlelhető. Számításaink során a metanol molekulák jelenléte számtalan új, ámde igen gyenge elektronátmenetet eredményezett. A MeOH oldószer hatása elsősorban a nagyobb hullámhosszú, a spektrumban gyakorlatilag észrevehetetlen anilin  $\rightarrow$  SWCNT

átmeneten jelentős, míg a spektrális tulajdonságokat meghatározó rövidebb hullámhosszú két jelentős vonal nagyságát és elhelyezkedését az oldószer molekulák jelenléte lényegében nem befolyásolja. Ennek köszönhetően az oldószer hatására gyakorlatilag nem változik a számított spektrum alakja. Ezzel összhangban vannak a kísérletek során tapasztaltak, hiszen az alkoholos hígítás nem okozott szembeutnő változást a mért spektrumok alakjában és elhelyezkedésében (12. ábra). Összességében elmondható, hogy az elméleti úton kapott eredményekkel értelmezhetőek a kísérletek során megfigyelt anilin – SWCNT metanol oldószerben mutatott abszorpciós tulajdonságai [123].

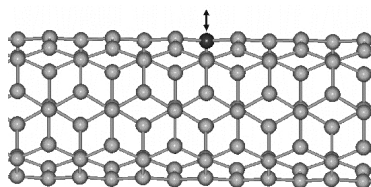
#### **IV.5 Szén nanocsövek karakterisztikus rezgései**

Az atomi rezgések hatást gyakorolnak két molekula között kialakuló gyenge kölcsönhatásokra. Nem-kovalens kötőerők esetében előfordulhat, hogy egyes rezgések csökkentik vagy megakadályozzák a létrejövő kölcsönhatást, vagy korlátozzák magának a nanocsőnek egy adott, pl. nanoszerkezetű  $\text{CeO}_2$  felületre történő adszorpcióját [124]. Ezért szükséges esetünkben a szén nanocsövek rezgéseinek részletes tanulmányozása annak céljából, hogy megállapítsuk ezek a tulajdonságok miként befolyásolják a csomagolóanyagként használni kívánt molekuláknak, mint például az anilinnak a nanocső felületére történő adszorpcióját. Számos munka található, ahol szén nanocsövek rezgéseit kvantumkémiai számításokkal tanulmányozták [125,126]. Az így végzett, többségében *ab initio* számítások hátránya, hogy a nagy számítási igény miatt csupán a cső igen kis darabját tudják figyelembe venni. Molekula dinamikai (Molecular Dynamics – MDs) szimulációkkal megfelelő erőter alkalmazása mellett a hosszabb csövek is tanulmányozhatóak, ami lehetőséget ad az átmérő – csőhossz arányaiból következő dinamikai tulajdonságok leírására is.

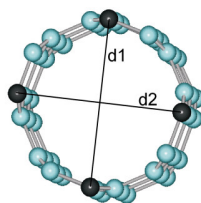
Munkánk során az egyfalú szén nanocsövek két jellegzetes akirális típusát, a (4,4) karosszék és a (7,0) cikkek CNT-k rezgéseit tanulmányoztuk molekuladinamikai módszerekkel. A csöveket úgy választottuk ki, hogy az átmérőjük közel azonos legyen. Ennek megfelelően a 2. egyenlet alapján a (4,4) CNT átmérője 5,42 Å, míg a (7,0) CNT-é 5,48 Å.

#### IV.5.1 A rezgések hatása szén nanocsövek és aromás molekulák között kialakuló $\pi$ - $\pi$ kölcsönhatásra

Az analízis során az atomoknak a nanocső aktuális felületétől vett átlagos eltérését tanulmányoztuk. A cső falára merőleges atomi rezgések (27. ábra) leírásához összegyűjtöttük a vizsgált 11 különböző hőmérsékleten a kétféle CNT-ben a szemközt lévő atomok távolságainak időbeli függését. A nanocsövekben 4 különböző helyen, a cső széle és közepe között, egy adott gyűrűben két-két atompár távolságának változását vizsgáltuk (28. ábra). Ezután képeztük ezen távolságok átlagát, majd megnéztük minden egyes időpillanatban a távolságok átlagtól való eltérését. Ahhoz, hogy a cső felületére merőleges atomi rezgéseket kapjunk, ezt az eljárást megismételtük. A nanocsövet alkotó szénatomoknak a nanocső felületére merőleges rezgésének mértékét (amplitúdóját) az így kapott értékek szórásával jellemeztük. Az eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy mindkét tanulmányozott CNT esetében az atomok rezgése a cső szélén sokkal intenzívebb, mint a cső középső részén tapasztalható rezgések. Az a tény nem meglepő, hogy magasabb hőmérsékleten nagyobbak az atomi mozgások. Mindamellettt úgy tűnik, hogy eddigi vizsgálataink alapján a nanocsőre merőleges atomi rezgések között nincs oly mértékű eltérés a vizsgált kétféle szén nanocső esetén, mely nagymértékben megkülönböztetné a cikkcakk és karosszék típusú nanocső felületére történő adszorpciót.



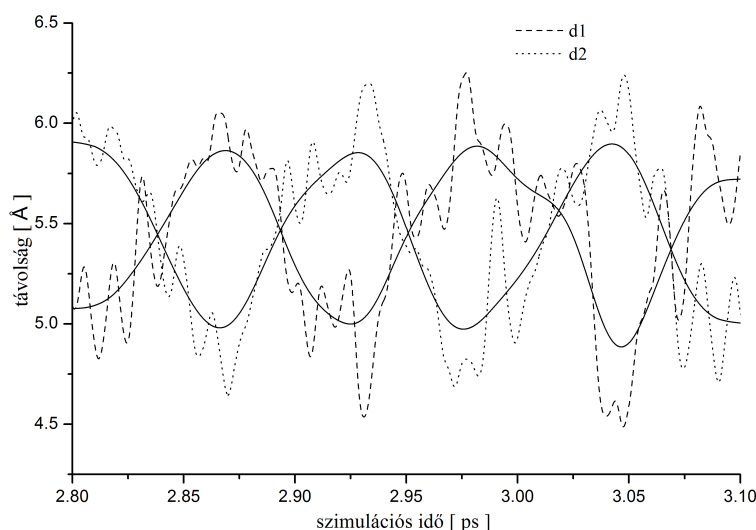
27. ábra A CNT-ekben lévő atomok cső falára merőleges rezgései.



28. ábra Egy adott gyűrűben 2-2 szemközti atompár távolsága d1 és d2

Az általunk vizsgált mindkét CNT esetében, valamennyi hőmérsékleten, a molekuladinamikai szimulációk során a cső periodikus deformálódása figyelhető meg. A cső átmérője, mind a CNT hosszanti irányához viszonyítva, mind pedig egy adott átmérőnél periodikusan váltakozva ellipszis alakú lesz. Ezt a jelenséget a nanocsőben szemközt lévő atomok távolságainak ( $d1$  és  $d2$ ) időbeli változásával írhatjuk le (29. ábra). Amikor a  $d1$  atomi távolság nő akkor a  $d2$  csökken, és fordítva. Az így megfigyelt folyamatosan változó ellipszis átmérőire igaz, hogy  $d1+d2=2D$ , ahol  $D$  a nanocső átmérője. Az ellipszis átmérője a (4,4) nanocső esetében az 5,01 – 5,85 Å között, míg a (7,0) nanocső esetében az 5,03 – 5,93 Å tartományban változott. Ennek megfelelően a nanocsövek rezgései a csövek sugár irányában igen érdekes és karakterisztikus dinamikát mutatnak. A cső keresztmetszetét képező ellipszis nagy- és kistengelyének pikoszekundumos időtartományba eső periodikus változása figyelhető meg, így a nanocső keresztmetszete időben folyamatosan változó ellipszis (30. ábra).

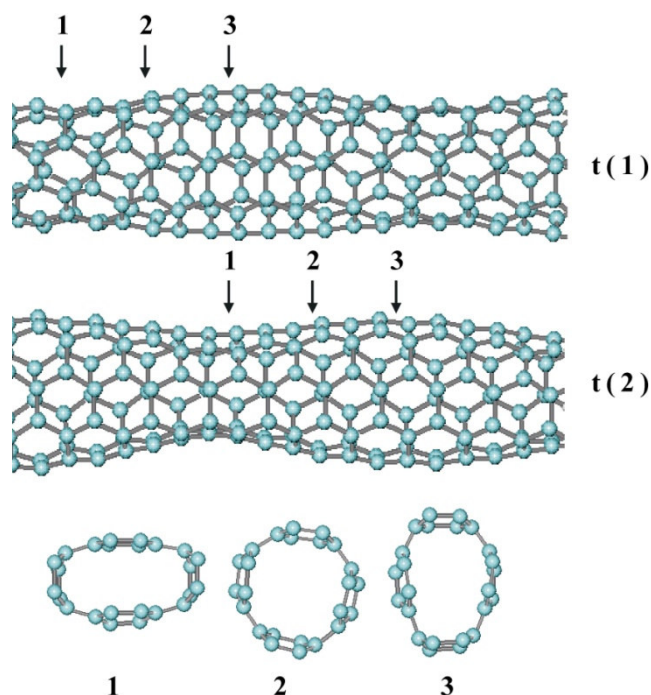
Szén nanocsövek nem-kovalens kölcsönhatáson alapuló oldása során az oldószer általában valamilyen aromás molekula [35,42,43,1]. Az oldódási folyamat során a nanocső és aromás molekula közt létrejövő  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatás a meghatározó.



**29. ábra** Az általunk vizsgált szén nanocsövek átmérőjének periodikus változását a csőben szemközt lévő atomok távolságainak időbeli változásával írhatjuk le. Az ábrán (4,4) szén nanocsőre 278 K-en végzett szimuláció egy részlete látható.

A  $\pi$ - $\pi$  kölcsönhatás erőssége függ az oldószer molekula aromás részének nagyságától, figyelembe véve az oldandó nanocső görbületét valamint a kölcsönható aromás molekularészek gyűrűrendszerét is [35,123]. Minél nagyobb felületen és minél kedvezőbb elrendezésben érintkezik a két aromás rendszer, annál nagyobb vonzóerő jöhet létre az oldandó és oldó anyag között. Ugyanakkor a csomagoló molekula hajlékony, rugalmas szerkezete elősegítheti, hogy erősebben kapcsolódjon a szén nanocsőhöz, mivel így hosszabb ideig képes követni cső geometriájának periodikus változását.

Eredményeink szerint tehát a CNT-k felületére merőleges atomi rezgések amplitúdói csak kismértékben függenek a cső időben állandóan változó keresztmetszetétől. Ez a tulajdonság arra enged következtetni, hogy a felületre merőleges rezgések nem gyakorolhatnak számottevő hatást a nanocsövek – legalábbis kismolekulás oldószerben megfigyelhető – oldhatóságára. Ugyanakkor a cső keresztmetszetének időben változó deformációja a flexibilis molekuláris részletekkel rendelkező molekulák adszorpcióját preferálja [127].



**30. ábra** Az átmérő periodikus változása egy hullámként halad végig a cső hossz tengelyén.

#### IV.5.2 A rezgések hatása a szén nanocsövekben megvalósuló ion- és molekulatranszportra

A szerkezet részletes vizsgálata szerint a nanocsövek nem mindenütt kör keresztmetszetűek, hanem a cső mentén folyamatosan ellipszis, kör, majd ismét ellipszis keresztmetszetű részek váltakoznak. Két szomszédos, kör keresztmetszetű résszel elválasztott ellipszis nagytengelyei merőlegesen egymásra. Eredményeink szerint az átmérő periodikus változásán alapuló konformáció változás hullámként halad végig a cső hossz tengelyén (30. ábra). Ez felfogható egy adott keresztmetszetű rész haladó mozgásaként is. Ezen hullám  $v$  sebességét a következőképpen számolhatjuk ki:

$$(11) \quad v = \frac{l}{t}$$

ahol  $l$  a nanocső keresztmetszetének két azonos orientációjú ellipszise közti távolság és  $t$  a nanocső-keresztmetszet rezgésének idő állandója. A sztatikus és a dinamikus tulajdonságok összevetéséből az következik tehát, hogy a nanocsövek adott keresztmetszettel reprezentálható részletei által alkotott hullám mintegy 20 ( $\pm 1,2$ ) nm/ps sebességgel halad végig a cső hossz tengelyén. Az így leírt dinamikai tulajdonságok az ionok és molekulák csőben történő vándorlási sebességét nagymértékben befolyásolhatja, mivel a nanocső pulzálása irányíthatja minden olyan molekula és ion vándorlását, melynek alakja illeszkedik a nanocső falának egy aktuális konformációjához. Megvizsgáltuk a hullám hossz tengely irányú haladási sebességének hőmérsékletfüggését is. Ez a hosszú periódusú rezgés a 278 – 378 K tartományban végzett számításaink szerint nem mutat hőmérsékletfüggést, ami a részecsketranszport feltételezhetően hasonló viselkedése miatt igen széleskörű alkalmazáshoz vezethet.

A nanocsövekben történő ion- és molekulatranszport az elmúlt években igen nagy figyelmet kapott [20,21,128,129,130,131]. Sholl és munkatársai például a metán diffúzióját modellezték [132]. Vizsgálataik szerint a nanocső és metán molekula közt létrejövő energia transzfer gyakorol hatást a diffúziós koefficiensre. Eredményeink szerint az általuk leírt, a nanocső és a diffundáló molekula között létrejövő energia transzferre a nanocső geometriájának fentebb részletezett változása is befolyással bír. Figyelembe véve az általunk modellezett nanocsövek átmérőjét, a hullám



sebességéből számított diffúziós koefficiens  $4,6 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ -nek adódik. Ez az érték beleesik a Sholl és munkatársai által számított tartományba ( $1,0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \dots 1,5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [132]. Összességében azt mondhatjuk, hogy a nanocsövekben történő molekula- és iontranszportot nem elegendő a [132] munkában leírt statikus módon vizsgálni, hanem a nanocső hossz tengelyén végighaladó hullám hatását is figyelembe kell venni [127].

## ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során egyfalú szén nanocsövek egyes anilin származékokban történő szolvatációját, ezen belül az anilin – nanocső kölcsönhatás permittivitástól való függését tanulmányoztuk fluoreszcenciás és elméleti kémiai módszerekkel. Eredményeink alapján a következő megállapításokat tettük:

- Az SWCNT-k anilinben a korábban leírtaknál mintegy három nagyságrenddel kisebb mértékben oldódik, eszerint 0,001 mg SWCNT oldódhat fel 1 ml anilin oldószerben.
- A korábbi elképzelések alapján az anilin szén nanocsövekkel töltés-átadáson alapuló komplexet képez. Az általunk vizsgált anilinszármazékok esetében a  $-CH_3$  csoportok szterikus gátlása, mindenekelőtt az *N,N*-dimetil-anilin származék esetében, előrevetíti az oldódásnak a korábban közölteknél összetettebb jellegét, melyben  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatások is szerepet játszanak.
- Az anilin – SWCNT, a 2,6-dimetil-anilin – SWCNT és *N,N*-dimetil-anilin – SWCNT oldatok különböző permittivitású szerves oldószerekkel történő hígítása során a nanocső mikrokönyezete megváltozik, a társ-oldószer molekulái is bekapcsolódnak az anilin-nanocső kölcsönhatásba
- Az anilin – SWCNT különböző alkoholos oldószerben történő komplexképződését kísérő szabadentalpia változás kisebb, mint amit korábban aromás molekulák  $\pi$ - $\pi$  típusú kölcsönhatásai során leírtak. A termodinamikai paraméterek permittivitás függő változása ugyanakkor alacsonyabb permittivitású oldószerben a korábban tapasztaltaknak megfelelően erősebb kölcsönhatást mutatnak.
- Elméleti kémiai számításaink során igazoltuk, hogy a BP86-D és meghatározott esetekben az MPWB1K funkcionálok alkalmasak az anilin – nanocső kölcsönhatás leírására. A szimulációk során modellrendszereink anilin –  $C_{42}H_{16}$  (n,0) SWCNT fragmens illetve anilin –  $C_{64}H_{20}$  (n,0) SWCNT fragmens + 2 MeOH (ahol n=8, 10 vagy 30) összetételűek voltak, így nem meglepő tehát, hogy a vizsgált folyamatokat kísérő, kísérletileg meghatározott szabadentalpia változások közvetlenül nem mérhetőek össze a számított kölcsönhatási energiákkal.

- A számított adszorpciós energiák alapján a  $\pi$ - $\pi$  kölcsönhatáson alapú anilin – SWCNT komplexek stabilabbak, mint a T-alakú szerkezetek. A DFT eredmények alapján az anilin csúcs lefelé irányuló elhelyezkedése eredményezi az energetikailag legkedvezőbb szerkezetet.
- Eredményeink alapján a molekuláris környezet megváltozásának hatására feltételezhetően az anilin – nanocső komplex szerkezetének és a kölcsönhatásban résztvevő anilin konformációjának változása következik be.
- A TDDFT számítások eredményeit összehasonlítottuk a kísérleti eredményekkel. A kísérletek során az anilin – SWCNT oldat alkoholos hígítása nem okoz észrevehető eltérést a mért spektrumok alakjában és elhelyezkedésében. Az elméleti analízis során a metanol molekulák jelenléte igen gyenge új átmenteket eredményez, melyek hatására gyakorlatilag nem változik a számított spektrum alakja sem.
- A rezgési tulajdonságokra vonatkozó molekuladinamika szimulációk során megfigyelhető a cső keresztmetszetének időben változó deformációja, mely a flexibilis molekuláris részletekkel rendelkező molekulák adszorpcióját preferálja.

Reményeink szerint eredményeink [87,92,123,127] hozzájárulhatnak a szén nanocsövek oldhatóságának a növeléséhez, továbbá hatékonyan növelhetik az aromás molekulák csomagolóanyagként történő alkalmazhatóságát is.

## Irodalom

---

- [1] Sun, Y.; Wilson, S.R.; Schuster, D.I.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5348.
- [2] Kunsági-Máté, S.; Bitter, I.; Grün, A.; Nagy, G.; Kollár, L.: *Anal Chim. Acta*, **2002**, *461(2)*, 273.
- [3] Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E.: *Nature*, **1985**, *318*, 162.
- [4] Sun, B-Y.; Sato, Y.; Suenaga, K.; Okazaki, T.; Kishi, N.; Sugai, T.; Bandow, S.; Iijima, S.; Shinohara, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17972.
- [5] Li, H-Y.; Ren, X-B.; Gou, X-Y.; *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *437*, 108.
- [6] Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Avououris, P.: *Carbon nanotubes*, Springer, **2001**.
- [7] Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S.: *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, **1998**.
- [8] Iijama, S.: *Nature*, **1991**, *354*, 56.
- [9] Iijima, S.; Ichihashi, T.: *Nature*, **1993**, *363*, 603.
- [10] Cheung, C.L.; Kurtz, A.; Park, H.; Lieber, C.M.: *J. Phys. Chem B*, **2002**, *106*, 2429.
- [11] Liu, X.; Ryu, K.; Badmaev, A.; Han, S.; Zhou, C.: *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 15929.
- [12] Yudasaka, M.; Kataura, H.; Ichihashi, T.; Qin, L-C.; Kar, S.; Iijama, S.: *Nano Lett.*, **2001**, *1(9)*, 487.
- [13] Huang, S.; Dai, L.: *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 3543.
- [14] Wu, Y.; Huang, M.; Wang, F.; Huang, X.M.H.; Rosenblatt, S.; Huang, L.; Yan, H.; O'Brien, S.P.; Hone, J.; Heinz, T.F.: *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 4158.
- [15] Coleman, J.N.; Khan, U.; Gun'ko, Y.K.: *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 689.
- [16] Gavalas, V.G.; Andrews, R.; Bhattacharyya, D.; Bachas, L.G.: *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 719.
- [17] Nikitin, A.; Li, X.; Zhang, Z.; Ogasawara, H.; Dai, H.; Nilsson, A.: *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 162.

- 
- [18] Bacsa, R.; Laurent, C.; Morishima, R.; Suzuki, H.; Lay, M.L.: *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 12718.
- [19] Lee, C-S.; Baker, S.E.; Marcus, M.S.; Yang, W.; Eriksson, M.A.; Hamers, R.J.: *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 1713.
- [20] Lim, H.; Shin, H.S.; Shin, H-J.; Choi, H.C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2160.
- [21] Warakulwit, C.; Nguyen, T.; Majimel, J.; Delville, M-H.; Lapeyre, V.; Garrigue, P.; Ravaine, V.; Limtrakul, J.; Kuhn, A.: *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 500.
- [22] [www.nantero.com/mission.html](http://www.nantero.com/mission.html)
- [23] a) <http://www.physorg.com/news4031.html> b) [www.motorola.com](http://www.motorola.com)
- [24] Ryman-Rasmussen, J.P.; Tewksbury, E.W.; Moss, O.R.; Cesta, M.F.; Wong, B.A.; Bonner, J.C.: *Am. J. Respir. Cell. Mol. Biol.*, **2009**, *40*, 349.
- [25] Poland, C.A.; Duffin, R.; Kinloch, I.; Maynard, A.; Wallace, W.A.H.; Seaton, A.; Stone, V.; Brown, S.; MacNee, W.; Donaldson, K.: *Nat. Nanotech.*, **2008**, *3*, 423.
- [26] Jeong, T.; Kim, W-Y.; Hahn, Y-B.: *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *344*, 18.
- [27] Huang, H.; Kajiuura, H.; Yamada, A.; Ata, M.: *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *356*, 567.
- [28] Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D.M.; Holzinger, M.; Hirsch, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 760.
- [29] Mickelson, E.T.; Huffman, C.B.; Rinzler, A.G.; Smalley, R.E.; Hauge, R.H.; Margrave, J.L.: *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *296*, 188.
- [30] Zhang, G.; Qi, P.; Wang, X.; Lu, Y.; Mann, D.; Li, X.; Dai, H.: *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6026.
- [31] Alvaro, M.; Atienzar, P.; Cruz, P. de la; Delgado, J.L.; Garcia, H.; Langa, F.: *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 12691.
- [32] Palacin, T.; Khanh, H.L.; Joussetme, B.; Jegou, P.; Filoramo, A.; Ehli, C.; Guldi, D.M.; Campidell, S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 15394.
- [33] Fu, K.; Huang, W.; Lin, Y.; Riddle, L.A.; Carroll, D.L.; Sun, Y-P.: *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 439.

- 
- [34] Qian, D.; Dickey, E.C.; Andrews, R.; Rantell, T.: *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *76*, 2868.
- [35] Nakashima, N.: *Sci. Tech. Adv. Mat.*, **2006**, *7*, 609.
- [36] O'Connell, M.J.; Boul, P.; Ericson, L.M.; Huffman, C.; Wang, Y.; Haroz, E.; Kuper, C.; Tour, J.M.; Ausman, K.D.; Smalley, R.E.: *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *342*, 265.
- [37] Shvartzman-Cohen, R.; Levi-Kalisman, Y.; Nativ-Roth, E.; Yerushalmi-Rozen, R.: *Langmuir*, **2004**, *20*, 6085.
- [38] Ikeda, A.; Hamano, T.; Hayashi, K.; Kikuchi, J.: *Organic Lett.*, **2006**, *8(6)*, 1153.
- [39] Nakashima, N.; Okuzono, S.; Murakami, H.; Nakai, T.; Yoshikawa, K.: *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 456.
- [40] Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E.D.; Diner, B.A.; Mclean, R.S.; Lustig, S.T.; Richardson, R.E.; Tassi, N.G.: *Nature Mater.*, **2003**, *2*, 338.
- [41] Zheng, M.; Jagota, A.; Strano, M.S.; Santos, A.P.; Barone, P.; Chou, S.G.; Diner, B.A.; Dresselhaus, M.S.; Mclean, R.S.; Onoa, G.B.; Samsonidze, G.G.; Semke, E.D.; Usrey, M.; Walls, D.J.: *Science*, **2003**, *302*, 1545.
- [42] Stepanian, S.G.; Karachevtsev, M.V.; Glamazda, A.Yu.; Karachevtsev, V.A.; Adamowicz, L.: *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *459*, 153.
- [43] Wang, Y.; Bu, Y.: *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 6520.
- [44] Tournus, F.; Latil, S.; Heggie, M.I.; Charlier, J.-C.: *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 075431.
- [45] Woods, L.M.; Badescu, S.C.; Reinecke, T.L.: *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 155415.
- [46] Voggu, R.; Rout, C.S.; Franklin, A.D.; Fisher, T.S.; Rao, C.N.R.: *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 13053.
- [47] Paloniemi, H.; Ääriralo, T.; Laiho, T.; Like, H.; Kocharova, N.; Haapakka, K.; Terzi, F.; Seeber, R.; Lukkari, J.: *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 8634.
- [48] Shin, H.-J.; Kim, S.M.; Yoon, S.-M.; Benayad, A.; Kim, K.K.; Kim, S.J.; Park, H.K.; Choi, J.-Y.; Lee, Y.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2062.

- 
- [49] Zhang, J.; Kong, L-B.; Wang, B.; Luo, Y.-C.; Kang, L.; *Synth. Met.*, **2009**, *159*, 260.
- [50] Wang, Z.; Yuan, J.; Li, M.; Han, D.; Zhang, Y.; Shen, Y.; Nin, L.; Ivaska, A.: *J. Electroanal. Chem.*, **2007**, *599*, 121.
- [51] Perepichka, D.F.; Wudl, F.; Wilson, S.R.; Sun, Y.; Schuster, D.I.: *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 2749.
- [52] Zhang, J.; Wang, G.; Shon, Y-S.; Zhou, O.; Superfine, R.; Murray, R.W.: *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 3726.
- [53] Gou, L.; Peng, Z.: *Langmuir*, **2008**, *24*, 8971.
- [54] Kunsági-Máté, S.; Nagy, G.; Kollár, L.: *Anal. Chim. Acta*, **2001**, *428*, 301.
- [55] Kunsági-Máté, S.; Nagy, G.; Kollár, L.: *Sens. Act. B: Chemical*, **2001**, *76*, 545.
- [56] Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Lemli, B.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollár, L.: *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 15519.
- [57] Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollár, L.: *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 5237.
- [58] Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Lemli, B.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollár, L.; *Thermochim. Acta*, **2005**, *425*, 121.
- [59] Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollár, L.: *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 5237.
- [60] Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Szabó, L.E.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollár, L.: *Supramol. Chem.*, **2006**, *18(3)*, 245.
- [61] Lemli, B.; Peles, J.; Kollár, L.; Nagy, G.; Kunsági-Máté, S.: *Supramol. Chem.*, **2006**, *18(3)*, 251.
- [62] Peles-Lemli, B.; Peles-Lemli, J.; Bitter, I.; Kollár, L.; Nagy, G.; Kunsági-Máté, S.: *J. Incl. Phen. Macr. Chem.*, **2007**, *59(3-4)*, 251.
- [63] Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollár, L.: *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45(7)*, 1387.
- [64] Kunsági-Máté, S.; Vasapollo, G.; Szabó, K.; Bitter, I.; Mele, G.; Longo, L.; Kollár, L.: *J. Incl. Phen. Macr. Chem.*, **2008**, *60(1-2)*, 71.

- 
- [65] Kukovecz, Á.; Méhn, D.; Nemes-Nagy, E.; Szabó, R.; Kiricsi, I.: *Carbon*, **2005**, *43*, 2842.
- [66] Kar, T.; Scheiner, S.; Roy, A.K.: *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 225.
- [67] Stewart, J.J.P.: *J. Comput. Aided Mol. Design*, **1990**, *4*, 1.
- [68] Stewart, J.J.P.: *J. Comput. Chem.*, **1989**, *10*, 209.
- [69] Stewart, J.J.P.: *J. Comput. Chem.*, **1989**, *10*, 221.
- [70] Becke, A.D.: *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.
- [71] Becke, A.D.: *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
- [72] Lee, C.T.; Yang, W.T.; Parr, R.G.: *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- [73] Zhao, Y.; Truhlar, D.G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2701.
- [74] Zhao, Y.; Truhlar, D.G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4209.
- [75] Burke, K.; Perdew, J. P.; Wang, Y.: In *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*; Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions; Plenum: **1998**.
- [76] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.: *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- [77] Grimme, S.: *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [78] Becke, A. D.: *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [79] Perdew, J. P.: *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [80] N.L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *25*, 8127.
- [81] Gaussian 03, Revision B.05, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford,



- 
- S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [82] TURBOMOLE V6.0 **2009**, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [83] Schaftenaar, G.; Noordik, J. H.: *J. Comput. -Aided Mol. Des.* **2000**, *14*, 123.
- [84] HyperChem Professional 7, HyperCube, **2002**
- [85] Gaussview W; Frisch, A.E.; Nielsen, A.B.; Holder, A.J. Gaussian Inc., Carnegie Office Park, Building 6., Pittsburg, PA 15106, USA
- [86] Petrenko, T.; Neese, F.: *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164319.
- [87] Peles-Lemli, B.; Ács, P.; Kollár, L.; Kunsági-Máté, S.: *Fuller. Nano. Car. N.*, **2008**, *16*, 247.
- [88] Kubota, S.; Nishikiori, H.; Tanaka, N.; Endo, M.; Fujii, T.: *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *412*, 223.
- [89] Kunsági-Máté, S.; Iwata, K.: *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *473*, 284.
- [90] Wolff, H.; Mathias, D.: *J. Phys. Chem.*, **1973**, *77*, 2081.
- [91] Whetsel, K.B.; Roberson, W.E.; Krell, M.W.: *Anal. Chem.*, **1958**, *30*, 1598.
- [92] Peles-Lemli, B.; Kollár, L.; Kunsági-Máté, S.: Thermodynamics of the solvation of carbon nanotubes: exchange of aniline to primary alcohols on the surface of carbon nanotubes, *Fuller. Nano. Car. N.*, **2010**, *nyomdában*
- [93] Barrera, G.D.; Colognesi, D.; Mitchell, P.C.H.; Ramirez-Cuesta, A.J.: *Chem. Phys.*, **2005**, *317*, 119.
- [94] Palomino-Rojas, L.A.; López-Fuentes, M.; Cocolletzi, G.H.; Murrieta, G.; Coss, R. de; Takeuchi, N.: *Sol. Stat. Sci.*, **2008**, *10*, 1228.
- [95] Pérez-Jordá, J.M.; Becke, A.D.: *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *233*, 134.
- [96] Hasegawa, M.; Nishidate, K. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 205431.
- [97] Jensen, F.: Introduction to Computational Chemistry, Wiley-VCH: New York, **1999**; p 184.

- 
- [98] Antony, J.; Grimme, S.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 5287.
- [99] Grimme, S.; Antony, J.; Schwabe, T.; Mück-Lichtenfeld, C.: *Org. Biomol. Chem.* 2007, 5, 741.
- [100] Pankewitz, T.; Klopper, W.: *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 18917.
- [101] Kar, T.; Scheiner, S.; Roy, A.K.: *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 460, 225.
- [102] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A.: *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- [103] Binkley, J.S.; Pople, J.A.; Hehre, W.J.: *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 939.
- [104] Schaefer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R.: *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.
- [105] Schaefer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R.: *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829.
- [106] Boys, S.F.; Bernardi, F.: *Mol. Phys.*, **1970**, 19, 553.
- [107] Wang, Y.: *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 14297.
- [108] Zacharia, R.; Ulbricht, H.; Hertel, T.: *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 155406.
- [109] Fan, W.; Zhang, R.: *Sci. China, Ser. B: Chem.* **2008**, 51, 1203.
- [110] Kazachkin, D.; Nishimura, Y.; Irle, S.; Morokuma, K.; Vidic, R. D.; Borguet, E.: *Langmuir* **2008**, 24, 7848.
- [111] Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Barone, V.: *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 43.
- [112] Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J.: *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 3210.
- [113] Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V.: *J. Comp. Chem.* **2003**, 24, 669.
- [114] D'Amore, M.; Improta, R.; Barone, V.: *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6264.
- [115] Hu, Y.; Bernstein, E. R.: *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 639.
- [116] Hammonds, M.; Pathak, A.; Sarre, P.: *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 4458.
- [117] Birks, J.B.: *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Interscience, London **1970**, pp. 70–75.
- [118] Voggu, R.; Rout, C. S.; Franklin, A. D.; Fisher, T. S.; Rao, C. N. R.: *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 13053.
- [119] Fan, W.; Zhang, R.: *Sci. China, Ser. B: Chem.* **2008**, 51, 1203.
- [120] Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezu, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y.: *Synth. Met.* **1999**, 103, 2555.

- 
- [121] Takagi, Y.; Okada, S.: *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 233406.
- [122] Reed A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F.: *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [123] Peles-Lemli, B.; Matisz, G.; Kelterer, A-M.; Fabian, W.M.F.; Kunsági-Máté, S.: *J. Phys. Chem C*, **2010**, *114*, 5898.
- [124] Kunsági-Máté, S.; Nie, J.C.: *Surf. Sci.* **2010**, *604*, 654-659.
- [125] Yumura, T.; Nozaki, D.; Bandow, S.; Yoshizawa, K.; Iijima, S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 11769.
- [126] Kahn, D.; Lu, J.P.: *Phys. Rev. B*, **1999**, *60*, 6535.
- [127] Peles-Lemli, B.; Peles-Lemli, J.; Kollár, L.; Nagy, G.; Kunsági-Máté, S.: *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chemia*, **2008**, *2*, 37.
- [128] Kang, J.W.; Byun, K.R.; Lee, J.Y.; Kong, S.C.; Choi, Y.W.; Hwang, H.J.: *Phys. E*, **2004**, *24*, 349.
- [129] Qiao, R.; Aluru, N.R.: *Nano Lett.*, **2003**, *3(8)*, 1013.
- [130] Kalra, A.; Hummer, G.; Garde, S.: *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 544.
- [131] Lee, K-H.; Sinnott, S.B.: *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 9861.
- [132] Chen, H.; Johnson, J.K.; Sholl, D.S.: *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 1971.

## TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK, ELŐADÁSOK

### I. A PhD értekezés alapjául szolgáló referált tudományos közlemények

1. **B. Peles-Lemli**, L. Kollár, S. Kunsági-Máté:  
Thermodynamics of the solvation of carbon nanotubes: exchange of aniline to primary alcohols on the surface of carbon nanotubes  
Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures (2010) nyomdában IF= 0.680
2. **B. Peles-Lemli**, G. Matisz, A.-M. Kelterer, W.M.F. Fabian, S. Kunsági-Máté:  
Non-covalent Interaction Between Aniline and Carbon Nanotubes: Effect of Nanotube Diameter and the Hydrogen-bonded Solvent Molecules on the Adsorption Energy and the Photophysics.  
Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 5898-5905. IF=3.396
3. **B. Peles-Lemli**, P. Ács, L. Kollár, S. Kunsági-Máté:  
Permittivity-dependent carrier behavior of aniline derivatives towards common low-permittivity solvents in the solubilization of carbon nanotubes  
Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 16 (2008) 247-257. IF= 0.680
4. **B. Peles-Lemli**, J. Peles-Lemli, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté:  
Temperature-independent longitudinal waves obtained on carbon nanotubes with special emphasis on the tubular ion-transport  
Studia Universitatis Babes-Bolyai, Seria Chemia 2 (2008) 37-41. IF=0.000

## **II. A PhD értekezés témakörében készült nem referált közlemények, konferencia absztraktok, előadások és poszterek**

### *II.a Teljes terjedelemben megjelent nem referált közlemények és konferencia absztraktok*

1. **B. Peles-Lemli, S. Kunsági-Máté:**

Szén nanocsövek rezgéseinek tanulmányozása elméleti kémiai módszerekkel - NIIF szuperszámítógép a nanotechnológiában

NIIF Hírlevél (Publisher: Miklós Nagy, director of the Hungarian National Infrastructure Development Program Office, Editor: Tamás Máray, ISSN 1588–7316) 4(2) 2007 pp. 9

2. **B. Peles-Lemli, P. Ács, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté:**

A molekulakörnyezet permittivitásának hatása szén nanocsövek és aromás molekulák gyenge kölcsönhatására

Műszaki Kémiai Napok '07, (Pannon University, Veszprém (Hungary), Editor: Endre Nagy, ISBN 978 963 9696 15 0), 2007 pp. 253-257.

3. **B. Peles-Lemli, J. Peles-Lemli, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté:**

Szén nanocsövekben megvalósuló, iontranszportot meghatározó karakterisztikus rezgések és ezek meglepő hőmérsékletfüggése

Műszaki Kémiai Napok '07, (Pannon University, Veszprém (Hungary), Editor: Endre Nagy, ISBN 978 963 9696 15 0), 2007 pp. 262-265.

### *II.b Nemzetközi konferencia absztraktok, előadások és poszterek*

1. **B. Peles-Lemli, W.M.F. Fabian, A.-M. Kelterer, L. Kollár, S. Kunsági-Máté:**

Weak Interactions of Aromatic Compounds Regarding the Solvation Mechanisms of Aniline-Carbon Nanotube Aggregates in Alcoholic Solutions

10th International Conference on Calixarenes, Korea University, Seoul, South Korea, 13-16 July, 2009., P129

2. **B. Peles-Lemli**, W.M.F. Fabian, A.-M. Kelterer, S. Kunsági-Máté:  
Adsorption of aniline derivatives on carbon nanotube as key step towards permittivity-dependent solubilisation  
Molecular Modelling in Chemistry and Biochemistry (MOLMOD 2009), Cluj-Napoca (Romania) 2-4 April 2009
  
3. **B. Peles-Lemli**  
The role of the solution permittivity in the solubilization of anilin – carbon nanotubes in common solvents  
DissertantInnenseminar in Chemie III (LV 646.516) at Institute of Chemistry (IfC) of the Karl-Franzens University, Graz (Austria), 23 January 2009.
  
4. **B. Peles-Lemli**, P. Ács, L. Kollár, S. Kunsági-Máté:  
The role of the solution permittivity in the stability of aniline – SWCNT interaction in alcoholic solvents  
Nanotechnology Materials and Devices Conference 2008, Kyoto (Japan), 20-22 October 2008.
  
5. **B. Peles-Lemli**, W.M.F. Fabian, S. Kunsági-Máté:  
Adsorption of aniline molecule on the planar and rolled graphene surfaces due to its role in the solubilization of carbon nanotubes  
44th Symposium on Theoretical Chemistry, From Basic Principles to Applications, Ramsau am Dachstein (Austria), 23-27 September 2008.
  
6. **B. Peles-Lemli**, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté:  
The effect of vibration dynamics of SWCNTs on their ion and molecule transport  
9th Symposium on Instrumental Analysis, Pécs (Hungary), 29 June - 2 July 2008.

7. **B. Peles-Lemli, P. Ács, L. Kollár, S. Kunsági-Máté:**  
Solubilization of SWCNTs: Permittivity-dependent carrier property of aniline derivatives  
9th Symposium on Instrumental Analysis, Pécs (Hungary), 29 June - 2 July 2008.
  
8. **B. Peles-Lemli, P. Ács, L. Kollár, G. Nagy and S. Kunsági-Máté:**  
The effect of solvent permittivity on the weak interaction between carbon nanotubes and aromatic molecules  
3rd International Conference on Optoelectronics and Spectroscopy of Nanostructured Thin Films and Materials, Beijing (China), Capital Normal University, 15-19 October 2007.
  
9. **B. Peles-Lemli, J. Peles-Lemli, L. Kollár, G. Nagy and S. Kunsági-Máté:**  
Effect of dynamical motions of carbon nanotubes on the ion-transport behavior and their solubilization processes  
3rd International Conference on Optoelectronics and Spectroscopy of Nanostructured Thin Films and Materials, Beijing (China), Capital Normal University, 15-19 October 2007.
  
10. **B. Peles-Lemli, J. Peles-Lemli, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté:**  
Temperature-independent longitudinal waves obtained on carbon nanotubes with special emphasis on the tubular ion-transport  
Molecular Modelling in Chemistry and Biochemistry (MOLMOD 2007), Arcalia (Romania) 5-8 July 2007
  
11. **B. Lemli, J. Peles, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté**  
Molecular dynamics study of single-walled carbon nanotubes in accordance to their solubilization  
1st European Chemistry Congress, Budapest (Hungary), 27-31 August 2006.

*II.c Hazai konferencia absztraktok, előadások és poszterek*

1. **B. Peles-Lemli, P. Ács, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté**  
Az oldószer permittivitásának hatása szén nanocsövek oldhatóságára  
Centenáriumi Vegyészkonferencia (Centenary Chemist Conference), Sopron,  
(Hungary), 29 May – 1 June 2007
2. **B. Peles-Lemli, J. Peles-Lemli, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté**  
Szén nanocsövek karakterisztikus rezgései és a dinamikai tulajdonságok  
hőmérsékletfüggése  
Centenáriumi Vegyészkonferencia (Centenary Chemist Conference), Sopron,  
(Hungary), 29 May – 1 June 2007
3. **B. Peles-Lemli, P. Ács, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté**  
Szén nanocsövek és anilin származékok molekuláris rezgéseinek szerepe a  
szolvatáció folyamatában  
Centenáriumi Vegyészkonferencia (Centenary Chemist Conference), Sopron,  
(Hungary), 29 May – 1 June 2007
4. **B. Peles-Lemli, P. Ács, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté:**  
A molekulakörnyezet permittivitásának hatása szén nanocsövek és aromás  
molekulák gyenge kölcsönhatására  
Műszaki Kémiai Napok '07 (Conference of Chemical Engineering '07) Veszprém ,  
(Hungary), 25-27 April 2007
5. **B. Peles-Lemli, J. Peles-Lemli, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté:**  
Szén nanocsövekben megvalósuló, iontranszportot meghatározó karakterisztikus  
rezgések és ezek meglepő hőmérsékletfüggése  
Műszaki Kémiai Napok '07 (Conference of Chemical Engineering '07), Veszprém ,  
(Hungary), 25-27 April 2007



6. **B. Lemli**, J. Peles, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté

Szén nanocsövek adszorpcióképességének vizsgálata

II. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia (II. Conference on Environmental Sciences of the Carpathian Basin), Pécs, (Hungary), 1-3 June 2006

7. **B. Lemli**, J. Peles, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté

Szén nanocsövek rezgési tulajdonságai

Műszaki Kémiai Napok '06 (Conference of Chemical Engineering '06), Veszprém (Hungary), 25-27 April 2006

### III. A PhD értekezés témakörén kívül készült egyéb referált tudományos közlemények

1. **B. Peles-Lemli**, J. Peles-Lemli, I. Bitter, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté:

Competitive Thermodynamic and Kinetic Processes During Dissociation of Some Host-Guest Complexes of Calix[4]arene Derivatives

Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry 59(3-4) (2007) 251-256. IF=1.153

2. **B. Lemli**, J. Peles, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté:

The rate of host-guest complex formation of some calixarene derivatives towards neutral aromatic guests

*Supramolecular Chemistry* 18(03) (2006) 251-256. IF=1.861

3. S. Kunsági-Máté, K. Szabó, **B. Lemli**, I. Bitter, G. Nagy, L. Kollár:

Host-guest interaction between water-soluble calix(6)arene hexasulfonate and p-nitrophenol

*Thermochimica Acta* 425(1-2) (2005) 121-126. IF=1.230

4. **B. Lemli**, L. Kollár, G. Nagy, G. Molnár, S. Kunsági-Máté:  
The predictive behavior of the phase transition temperatures of imidazolium based ionic liquids  
Lecture Series on Computer and Computational Sciences 4A (2005) 315-318.  
IF=0.000
5. S. Kunsági-Máté, K. Szabó, **B. Lemli**, I. Bitter, G. Nagy, L. Kollár:  
Increased complexation ability of water-soluble calix(4)resorcinarene octacarboxylate towards phenol by the assistance of Fe(II) ions  
*J. Physical Chemistry B* 108 (2004) 15519-15522. IF=3.834
6. S. Kunsági-Máté, **B. Lemli**, G. Nagy, L. Kollár:  
Conformational change of the cation-anion pair of an ionic liquid related to its low-temperature solid state phase transitions  
*J. Physical Chemistry B* 108 (2004) 9246-9250. IF=3.834

**IV. A PhD értekezés témakörén kívül készült nem referált közlemények, konferencia absztraktok, előadások és poszterek**

*IV.a Teljes terjedelemben megjelent nem referált közlemények és konferencia absztraktok*

1. S. Kunsági-Máté, K. Szabó, **B. Peles-Lemli**, J. Peles-Lemli, C. Schür, H.P. Strunk  
Fenolszármazékok adszorpciója GaAs(001) kristály felületén  
Műszaki Kémiai Napok '07, (Pannon University, Veszprém (Hungary), Editor: Endre Nagy, ISBN 978 963 9696 15 0), 2007 pp. 266-270.
2. J. Peles, **B. Lemli**, I. Bitter, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté:  
Kalixarének aromás semleges molekulákkal alkotott komplexeinek meglepő disszociációs dinamikája  
Műszaki Kémiai Napok '06, (Pannon University, Veszprém (Hungary), Editor: Endre Nagy, ISBN 963 9495 86 7), 2006 pp. 173-176.

3. **B. Lemli**, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté:  
Imidazólium kation alapú ionfolyadékok fázisátalakulásai  
XI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, (Hungarian Technical Scientific Society of Transylvania, Editor: Kornélia Majdik, ISBN 973 7840 07 0), 2005 pp. 185-188.
  
4. J. Peles, **B. Lemli**, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté:  
Kalixarének mint molekuláris kapszulák komplexeinek stabilitását meghatározó versengő termodinamikai és kinetikai folyamatok  
XI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, (Hungarian Technical Scientific Society of Transylvania, Editor: Kornélia Majdik, ISBN 973 7840 07 0), 2005 pp. 198-201.
  
5. S. Kunsági-Máté, **B. Lemli**, G. Molnár, G. Nagy, L. Kollár:  
Imidazólium kation alapú ionfolyadékok fázisátmeneti hőmérsékleteinek tervezhetősége  
Műszaki Kémiai Napok '05, (Pannon University, Veszprém (Hungary), Editor: Endre Nagy, ISBN 963 9495 71 9), 2005 pp. 298-301.

*IV.b Nemzetközi konferencia absztraktok, előadások és poszterek*

1. S. Kunsági-Máté, K. Szabó, **B. Peles-Lemli**, J. Peles-Lemli, C. Schür, H.P. Strunk:  
Adsorption of phenol derivatives on GaAs(001) surfaces  
3rd International Conference on Optoelectronics and Spectroscopy of Nanostructured Thin Films and Materials, Beijing (China), Capital Normal University, 15-19 October 2007.
  
2. **B. Peles-Lemli**, J. Peles-Lemli, I. Bitter, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté:  
The role of competitive thermodynamic and kinetic processes in the stabilization of host-guest complexes of calix[4]arene derivatives  
Molecular Modelling in Chemistry and Biochemistry (MOLMOD 2007), Arcalia (Romania) 5-8 July 2007

3. S. Kunsági-Máté, K. Szabó, **B. Peles-Lemli**, J. Peles-Lemli, C. Schür, H.P.  
Strunk:

Molecular modelling of adsorption of phenols on GaAs(001) surface

Molecular Modelling in Chemistry and Biochemistry (MOLMOD 2007), Arcalia  
(Romania) 5-8 July 2007

4. J. Peles, **B. Lemli**, I. Bitter, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté

The stabilization of host-guest complexes of calixarene with neutral guests:  
competitive kinetic and thermodynamic processes

1st European Chemistry Congress, Budapest (Hungary), 27-31 August 2006.

5. **B. Lemli**, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté

The phase transitions of imidazolium based ionic liquids

11th International Conference of Chemistry, Cluj (Romania), 11-13 November 2005.

6. J. Peles, **B. Lemli**, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté

Competitive thermodynamic and kinetic processes determining the stability of  
complexes of calixarenes as molecular capsules

11th International Conference of Chemistry, Cluj (Romania), 11-13 November 2005.

7. **B. Lemli**, L. Kollár, G. Nagy, G. Molnár, S. Kunsági-Máté

The predictive behavior of the phase transition temperatures of imidazolium based  
ionic liquids

International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering  
2005 (ICCMSE 2005), Loutraki (Greece), 21-26 October 2005.

8. **B. Lemli**, S. Kunsági-Máté, G. Nagy, L. Kollár

Structural changes of cation-anion pair of the imidazolium-hexafluorophosphate  
ionic liquid with consequences on its solid-solid and solid-liquid phase transitions

8th Symposium on Instrumental Analysis, Graz (Austria), 25-28 September 2005.

9. **B. Lemli**, J. Peles, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté  
Effect of the tBu substituents of calixarene host molecules on the rate of host-guest formation with neutral aromatic guests  
8th Symposium on Instrumental Analysis, Graz (Austria), 25-28 September 2005.
10. S. Kunsági-Máté, K. Szabó, **B. Lemli**, G. Nagy, L. Kollár  
Guest – induced entropy compensation effect on the stability of the calix[6]arene – phenol host-guest complexes  
8th Symposium on Instrumental Analysis, Graz (Austria), 25-28 September 2005.
11. **B. Lemli**, S. Kunsági-Máté, G. Nagy, L. Kollár  
The rate of host-guest complex formation of some calixarene derivatives towards neutral aromatic guests  
8th International Conference on Calixarenes (CALIX2005), Prague (Czech Republic), 25-29 July 2005.
12. S. Kunsági-Máté, **B. Lemli**, K. Szabó, G. Nagy, L. Kollár  
Theoretical evaluation of the unusual entropy change during formation of calix[6]arene – phenol host-guest complexes  
8th International Conference on Calixarenes (CALIX2005), Prague (Czech Republic), 25-29 July 2005.
13. S. Kunsági-Máté, **B. Lemli**, G. Nagy, L. Kollár  
Energetics of the proton tunneling channels related to the cyclic hydrogen bonds at lower rim of cone conformers of methyl-, thia- and oxa-calix[4]arenes  
7th Symposium on Instrumental Analysis, Pécs (Hungary), 22-24 September 2003.

*IV.c Hazai konferencia absztraktok, előadások és poszterek*

1. S. Kunsági-Máté, K. Szabó, **B. Peles-Lemli**, J. Peles-Lemli, C. Schür, H.P. Strunk

Fenolszármazékok adszorpciója GaAs(001) kristály felületén

Műszaki Kémiai Napok '07 (Conference of Chemical Engineering '07), Veszprém , (Hungary), 25-27 April 2007

2. J. Peles, **B. Lemli**, I. Bitter, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté

Szelektív kémiai érzékelésre alkalmas kalixarén származékok komplexképződési dinamikája

II. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia (II. Conference on Environmental Sciences of the Carpathian Basin), Pécs (Hungary), 1-3 June 2006

3. J. Peles, **B. Lemli**, I. Bitter, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté

Kalixarének aromás semleges molekulákkal alkotott komplexeinek meglepő disszociációs dinamikája

Műszaki Kémiai Napok '06 (Conference of Chemical Engineering '06), Veszprém (Hungary), 25-27 April 2006

4. **B. Lemli**

Környezeti szempontból kiemelkedő jelentőségű ionfolyadékok szerkezetváltozásainak vizsgálata

X. Országos Felsőoktatási Környezettudományi Diákkonferencia (X. National Higher Educational Environmental Science Student's Conference), Eger (Hungary), 10-12 April 2006.

5. S. Kunsági-Máté, **B. Lemli**, G. Molnár, G. Nagy, L. Kollár  
Imidazólium kation alapú ionfolyadékok fázisátmeneti hőmérsékleteinek tervezhetősége  
Műszaki Kémiai Napok '05 (Conference of Chemical Engineering '05), Veszprém (Hungary), 26-28 April 2005.
6. **B. Lemli**  
Ionfolyadékok szerkezetváltozásainak vizsgálata  
XXVII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia (XXVII. National Scientific Students' Associations Conference), Budapest (Hungary), 21-23 March 2005.
7. **B. Lemli**  
Ionfolyadékok szerkezetváltozásainak vizsgálata  
Tudományos Diákköri Konferencia, regionális forduló (Scientific Students' Associations Conference, regional round), Pécs (Hungary), 26 November 2004.
8. S. Kunsági-Máté, **B. Lemli**, G. Nagy, L. Kollár  
Egy ionfolyadék meglepő szilárd-szilárd fázisátmenetének vizsgálata  
Vegyészkonferencia 2004. (Chemist Conference 2004), Balatonföldvár (Hungary), 30 June – 2 July 2004.

## **Köszönetnyilvánítás**

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Kunsági-Máté Sándor egyetemi docens úrnak, a munkám során nyújtott segítségével.

Köszönetet mondok Dr. Kollár László professzor úrnak (Pécsi Tudományegyetem, Kémia Intézet) és Dr. Nagy Géza professzor úrnak (Pécsi Tudományegyetem, Kémia Intézet), hogy munkámat segítették és támogattak az elmúlt években.

Köszönetet mondok Dr. Walter M.F. Fabian professzor úrnak (Karl-Franzens Universität Graz, Institute für Chemie) és Dr. Anne-Marie Kelterer asszonynak (Technische Universität Graz, Institute für Physikalische und Theoretische Chemie) az elméleti számítások során nyújtott segítségükért.

Köszönetet mondok Szabó Kornéliának és Peles-Lemli Jánosnak a mérések és számítások során nyújtott technikai segítségükért, valamint Ács Péternek az anilin származék – nanocső törzsoldatok elkészítéséért.

A kvantumkémiai számítások egy része a Nemzeti Információs Infrastruktúra Fejlesztési Iroda (NIIF) SunFire 15000 szuperszámítógépén történt.