

Kalcitkristály néhány releváns makroszkopikus formája kinetikai állandók becsléséhez

Kémia alapszak (BSc.) szakdolgozat

Készítette:

Irsik Nikoletta

Témavezető:

Dr. Tóth Gergely

Egyetemi docens



Készült

az Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszékén

Budapest, 2010

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezető tanáromnak, Dr. Tóth Gergely egyetemi docensnek, aki az elmúlt hónapokban türelemmel, lelkes odafigyeléssel és rendkívüli hozzáértésével járult hozzá a szakdolgozat megírásához.

Továbbá szeretnék köszönetet mondani Bencsetler Balázsnak, Irsikné Sipos Ildikónak, Giczi Etelkának és Sipos Györgynek támogatásukért, valamint Huszár Andrásnak segítségéért.

Tartalomjegyzék:

Bevezetés.....	4
Irodalmi áttekintés.....	5
Gócképződés.....	5
Homogén gócképződés.....	5
Heterogén gócképződés.....	7
Kristálynövekedés.....	7
Kristályszimulációk és a reakciósebességi állandó meghatározása.....	9
Kvantumkémia.....	9
Metadinamika.....	10
Piana és Gale módszere.....	10
Paraméterbecslés.....	11
Kinetikai Monte Carlo szimuláció.....	11
A dolgozathoz tartozó kutatás távlati tervei.....	13
Kalcitkristály.....	14
Kalcit képződés oldatból.....	17
Kiválasztott kristályformák.....	22
Összefoglalás.....	27
Summary.....	28
Irodalomjegyzék.....	29
Nyilatkozat.....	31

Bevezetés:

Kristályosodás során új fázis keletkezik, még hozzá két alapvető részfolyamaton keresztül, melyek a gócképződés és a kristálynövekedés.

Nagyon érdekes, hogy számtalan formájú kristály képződhet mind természetes, mind pedig mesterséges körülmények között. Például a dolgozatban is tárgyalt kalcitkristálynak sok száz kristályformája ismert, a kombinációk nagy számában kevés hozzá fogható ásvány létezik.

A kristályosodás folyamatának ismerete rendkívül fontos minőségi termékek gyártásakor. Mivel a hőmérséklet, oldószerek vagy szennyezők befolyásolhatják a kristályszerkezet alakulását, meghatározó, hogy sikerül-e megbecsülni a góc képződését, növekedését és így adalékanyagok segítségével kontrollálni ezeket a folyamatokat.

Kristályok tervezésében fontos szerepet tölthetnek majd be a számítógépes szimulációk, melyeknél az első lépés a kinetikai állandók (k) megismerése. Ebben mára több módszer is segítséget nyújthat, bár valamilyen hiányossággal ezek szinte mindegyike rendelkezik. Kvantumkémiai számításoknál a nagy számítási igény miatt egyelőre csak kis rendszerek vizsgálhatók. Klasszikus mechanikai szimulációknál ma már nem a rendszerméret jelent gondot, hanem a szűk időtartomány, amely nem elegendő a kristályosodás folyamatának vizsgálatához.

Azért, hogy a hasonló problémák kiküszöbölhetőek legyenek, szükség volt egy új eljárás kidolgozására. Ekkor született meg a makroszkopikus morfológián alapuló paraméterbecslés módszere, mely genetikus algoritmus segítségével keresi meg a megfelelő k paraméterkészletet, majd ezután kinetikai Monte Carlo szimuláció segítségével a kapott sebességi együtthatók felhasználásával reprodukálni lehet a célkristály alakját.

Mivel a kalcit kristályosodása meglehetősen lassú folyamat, jelentős lépés volna, ha ezt sikerülne modellezni.

Ezért a dolgozatom célja a makroszkopikus morfológián alapuló paraméterbecsléshez különböző körülmények között képződött, megfelelő célkristályok felkutatása és jellemzésük Miller-indexeikkel együtt a modellezés elősegítése érdekében.

Irodalmi áttekintés:

Kristályosodásnak azt a folyamatot nevezzük, amely során folyadék halmazállapotú anyag egy, több vagy akár az összes komponense szilárd halmazállapotú anyaggá alakul át. Két fő folyamatról beszélhetünk: a gócképződésről (nukleáció) és a kristálynövekedésről. A két lépés egymáshoz viszonyított sebessége határozza meg a kialakuló fázis alakját és részecskeméreteit. A következő fejezetekben (a kinetikai Monte Carlo szimulációval bezárólag) szereplő információk többnyire Kozma Dániel Kristálynövekedés vizsgálata számítógépes szimulációkkal című szakdolgozatából^[1], Atkins Fizikai kémia III^[2], Berecz Endre Fizikai kémia című könyvéből^[3], valamint Tóth Gergely Microscopic kinetic data on crystal growth from macroscopic morphology című cikkéből származnak^[4].

Gócképződés^[1,2,3,5]:

Gócképződés során az oldatban található oldott molekulák elkülönülnek a folyadékfázistól és nagyobb egységekké, góccokká állnak össze.

A folyamat során energiagátakat kell legyőzni, melyek a felületi feszültséggel arányosak, ezért megfelelő energia bevitellel az oldat túltelítését kell elérni, hogy biztosítsuk a kémiai potenciál növelését.

A góccoknak el kell érniük egy kritikus részecskeméretet ahhoz, hogy stabilissá váljanak, ellenkező esetben visszaoldódnak. A kritikus méret alatti góc neve szubkritikus góc, míg az ennél nagyobb részecskék a stabil góccok. A kritikus méret értékét több tényező is befolyásolhatja, mint például: hőmérséklet, túltelítettség, szennyező anyagok.

Nukleáció végbemehet a rendszer egész térfogatán belül, ekkor térfogati nukleációról beszélünk és végbemehet a határfelületen is, ez a felületi nukleáció.

Homogén gócképződés:

Homogén gócképződés során a rendszerben nincs jelen heterogén katalitikus hatású idegen komponens.

Az oldat hűtésekor a benne lévő részecskékből álló csoportosulások jönnek létre. Ezek csak az olvadáspontnál kisebb hőmérsékleten válhatnak stabilissá, mert ezeken a hőmérsékleteken a hőmozgás energiája kicsi, míg a viszkozitás már jelentős.

Tehát az atomok mozgása hűtés közben lassabbá válik, így a részecskék közötti kölcsönhatási energia nagyobb, mint a folyadékállapot fenntartására törekvő hőmozgás

energiája. Ennek megfelelően néhány részecske mozgása során a kristályrács szerkezetéhez hasonló helyzetbe kerülhet és ekkor a vonzóerők ebben a helyzetben már rögzíteni tudják.

Stabil kristálymagot alkotó csoportosulások tehát csak túlhűtés hatására jöhetnek létre.

A túltelített oldatban keletkező kristálymagok nem stabilis képződmények, könnyen szétesnek annak ellenére, hogy környezetük túltelített, de miközben az egyes göcök szétesnek, újabb, ugyancsak nem stabilis kristálygócok keletkeznek. Csak akkor indul meg a szilárd fázis kiválása a rendszerből, ha ezek a részecskék elég nagyméretű, a rácsszerkezet szerint rendezett magokat, kristálygócokat képeznek. A stabil kristálygóc széteshet, ha az oldat helyi túltelítettsége alacsony, vagy kedvezőtlen ütközés következik be a kristálygócok között. Viszont ahol az oldat helyi túltelítettsége magasabb, ott a néhány részecskéből álló csoportok részecskeláncot alkotnak, melyek ugyancsak széteshetnek, mert nem stabil képződmények. Több részecskelánc szerencsés ütközés esetén instabil részecskeréteget alkothat, végül pedig a rétegekből kristályrács képződik.

Termodinamikailag minden folyamat csak abba az irányba mehet önként végbe, amelyben az eredő kémiai potenciál értéke csökken a folyamat során. Így a kristálymag kialakulása is csak akkor történhet meg, ha közben a rendszer kémiai potenciálja csökken. ^[3]

Tekintsük a göcöket r sugarú gömböknek. Amikor göcképződés zajlik le egy folyadék fázisban, a közegben megjelenik egy γ felületi feszültséggel rendelkező $A = 4r^2\pi$ –vel jelölt felület is, mely az előbb említett $4r^2\pi \gamma$ nagyságú felületi energiával növeli a rendszer teljes szabadenergiáját, míg a $\Delta F_v = -\frac{\Delta U_f \Delta T}{T_f}$ –vel jelölt energiaváltozás azt csökkenti. Itt ΔF_v : az egységnyi térfogatra jutó szabadenergia-változás, ΔU_f : a teljes belső energia változása, ami állandó térfogaton ekvivalens a ΔH_f olvadáshővel, vagyis a teljes entalpiaváltozással, T_f : az egyensúlyi megszilárdulási hőmérséklet, $\Delta T = T - T_f$: a túlhűlés hőmérséklete, T : az olvadék hőmérséklete.

Állandó térfogatot feltételezve a rendszer teljes szabadenergia-változása: $\Delta F = \frac{4}{3} r^3 \pi \Delta F_v + 4\pi r^2 \gamma$, amely függ a göc méretétől.

Mіндеzek alapján és a $\frac{\partial(\Delta F)}{\partial r} = 0$ összefüggésből megkaphatjuk a már korábban említett kritikus méretet : $r_{krit} = \frac{2\gamma T_m}{\Delta U_f \Delta T_N} \approx r_{krit} = \frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f \Delta T_N}$

, ahol γ : a felületi feszültség, T_m : az olvadáspont, ΔU_f : a teljes belső energia változás, ΔH_f : a teljes entalpiaváltozás, ΔT_N : az olvadék hőmérséklet és az olvadáspont különbsége. Túlhűlés növekedésével csökken a kritikus részecskeméret.

Az adott r_{krit} értékhez tartozik egy aktiválási szabadenergia, ami nem más, mint a stabil góccok kialakulásához szükséges aktiválási energia. Minél kisebb ez az aktiválási szabadenergia, annál kisebb termikus fluktuáció szükséges ahhoz, hogy a rendszer átjusson az (energia)gáton.

Azon a hőfokon (ami több száz fokos túlhűlést is jelenthet), ahol a szükséges és a rendelkezésre álló termikus fluktuáció megegyezik, a góccok stabilizálódása megkezdődik.

Heterogén gócképződés:

Az előbbieken tárgyalt homogén gócképződéshez szükséges nagy túlhűlés a valóságban ritkán fordul elő, a szokásos körülmények között heterogén gócképződéssel indul el a megszilárdulási folyamat. Ekkor a nukleáció külső magok hatására történik.

Góc keletkezhet a tégely falán, az olvadékban vagy annak felületén levő szilárd szennyezésen. Kristálygócok szennyezések alakjában is belekerülhetnek folyadékba, ilyenkor azonban megváltoztatják a kristályosodás egész kinetikáját.

Ha folyadékban oldhatatlan szennyezésekről beszélünk, akkor a kristálygócok képződésének aktiválási szabadenergiája kisebb, mint a túlhűtött tiszta folyadék belsejében való keletkezés munkája. Ebben az esetben a kristályosodás gyorsabban, kisebb ΔT túlhűtéseknel megindul.

Ha egy folyadékot megtisztítunk a szennyezésektől, a túlhűlés foka megnövekedhet.

Kristálynövekedés^[1,2,3,5]:

A termodinamikailag stabil góccok úgy növekednek, hogy a kialakuló kristályrács hálósíkjait alkotó, leginkább monomolekuláris rétegek egymásra rakódnak, majd folyamatosan aktív felületek képződnek, amelyek a lap felületén szétterjednek és ezáltal egész felületeket alakítanak ki.

A növekedési folyamat során az oldott anyag részecskéi a növekvő kristályt körülvevő határréteghez diffúzióval eljutnak és beépülnek a kristályrácsba.

A kristálynövekedést a felületi jelenségek határozzák meg abban az esetben, amikor a kristályosodó anyag diffúziója a főtömegből a felület fele gyorsan végbe megy, méghozzá úgy, hogy a főtömeg és a felület koncentrációja azonos lesz. Ez alapján beszélünk mononukleáris és polinukleáris kristálynövekedésről.

A mononukleáris növekedés rétegenként megy végbe úgy, hogy teljesen kialakul egy réteg, s csak ezután kezdődik a következő réteg kialakulása. Polinukleáris növekedés során a lejátszódó folyamatok gyorsak, így a következő réteg már akkor kialakul, amikor még nem teljesen alakult ki az előző. Ez nagy felületi koncentráció esetén következik be és a kristályok növekedése független a kezdeti mérettől és az időtől. A mononukleáris növekedés mechanizmusa nem kedvez az egyenlő nagyságú részecskék kialakításának. A polinukleáris növekedés pozitívan hat az egyforma méretű részecskék képződésére.

A növekedés valószínűsége a kristályfelületnek azokon a részein a legnagyobb, ahol az elemek beépülése a legnagyobb energiefelszabadulással jár.

Kis túlhűlés esetén kevés nagyméretű kristály keletkezik és ilyenkor a kristályosodási sebesség kisebb a növekedési sebességnél. Jelentősebb túlhűlés során a kristályosodás sebessége már nagyobb a növekedés sebességénél, így több, de apróbb kristály keletkezik.

A kristályok növekedését különböző tényezők befolyásolhatják, mint például a környezet hatása, az oldott anyag koncentrációja, a szennyezések, valamint adalékok.

Kristályszimulációk és a reakciósebességi állandó meghatározása^[7,8,9,10]:

A kristályosodás folyamatáról mikroszkopikus, mezoszkopikus, vagy makroszkopikus mérettartományban számítógépes modellezések is segítséget nyújtanak, melyeknek célja a reakciók és az ezekhez tartozó reakciósebességi állandók meghatározása. A szimulációs cella általában csak a kristály egy részét tartalmazza, ez pedig csökkenti a vizsgálható folyamatok számát, mert olyan reakcióutak is léteznek, melyek nagyméretű kristályhiba, vagy többféle felület jelenlétekor következnek be. A folyamat sebessége is korlátozó tényező, hiszen lassú reakciók vizsgálata például dinamikai módszerekkel nem megvalósítható.

Sajnos az egyszerű modellek nem tudják visszaadni a valós rendszer minden olyan fontos tulajdonságát, mellyel az összes reakcióút vizsgálata lehetővé válna. További részleteket (pl. elektronszerkezet) is figyelembe vevő módszerek esetén pedig a méret- és időkorlát csökken le drasztikusan.^[1]

Mindezen problémák kiküszöbölésére megoldás lehet a kis és nagy mérettartományú rendszerekkel foglalkozó módszerek szétválasztása. Esetünkben a kristály felbontása k meghatározására, majd kinetikai Monte Carlo szimuláció alkalmazása.

A reakciósebességi állandó meghatározására több lehetőség is van:

Kvantumkémia és molekuladinamika^[6,7]:

A részecskék közti kölcsönhatás meghatározásában kvantumkémiai számítások segítenek. Leggyakrabban ab initio vagy DFT (sűrűségfunktional-elmélet) módszert alkalmaznak^[6]. Az előbbinél a bemenő adatokon kívül nem támaszkodnak semmiféle kísérleti értékre^[5], az utóbbinál a Ψ hullámfüggvény helyett az egyszerűbb ρ elektronsűrűségre építették fel az elméletet, ahol is ρ csak három térkoordináta függvénye.

Ennél a két módszernél a hiba nagy lehet, méghozzá annál az oknál fogva, hogy a részecskéket körülvevő közeg hatását csak durva közelítésekkel lehet figyelembe venni, valamint a kis rendszer méret is torzítja az eredményeket.

Egy harmadik lehetőség az empirikus potenciálok alkalmazása. Itt közvetlenül vagy közvetett módon mért adatokra illesztnek egy elméletileg megalapozott függvényt.^[1] Ismét problémák adódhatnak a pontossággal, ha a rendszert nem megfelelően írják le.

A kristályosodás szempontjából lényeges folyamatok meghatározásában játszhat szerepet a molekuladinamika is. Sajnos nem mindig alkalmazható klasszikus dinamikai szimuláció, mert annak felső időkorlátja nanoszekundum-os nagyságrendbe esik, tehát lassú folyamatoknál nem ad információt.

k meghatározására használható az átmenetiállapot-elmélet (TST: Transition State Theory)^[10], melynek segítségével statisztikus mechanikai módszerrel lehet megbecsülni a reakciósebességi állandót. A TST gyakorlati megvalósítása lehet például a NEB (Nudged Elastic Band)^[8] módszer, amelynek a kiindulási és végállapot ismeretére van szüksége. A két pont közötti szakaszt egyenletesen felosztja és ezekből kiindulva keresi meg a legközelebbi minimális energiaösvényeket és közöttük a nyeregpontokat.

Egy másik megvalósítás a dimer módszer. Ez esetben a kiindulási pontot fontos ismerni és ebből kiindulva a potenciálfelületen haladni felfelé.

A gyorsított dinamika^[7] egy harmadik lehetőség. Ezzel az eljárással a klasszikus szimulációs módszerek felgyorsíthatók. Itt taszítópotenciál segítségével lecsökkentik az átmenethez szükséges aktiválási energiát és ezzel megnövelik az átmeneti arányt is.

Metadinamika^[9]:

A metadinamika egy olyan számítógépes módszer, melynek segítségével különböző rendszerek szabadenergia-felületét (FES) térképezhetjük fel szimulációkban. Ez úgy zajlik, hogy a rendszert elfogadható közelítésekkel leíró \underline{s} kollektív változók terében mesterséges dinamikát, vagyis metadinamikát valósítanak meg. Mivel a dinamikát a rendszer szabadenergiája határozza meg, ezt módosítják egy memóriával rendelkező segédpotenciállal a kollektív változók trajektóriája mentén.^[1]

Ez a fiktív potenciál lassan feltölti a szabadenergia-felület minimumait, amíg a kollektív változók függvényében megközelítőleg konstanssá nem válik a szabadenergia, vagyis amíg simává nem válik a felszín.

A módszer segítségével a teljes FES ismeretében új reakcióutak is felfedezhetők.

Piana és Gale^[11,12,13] módszere:

Klasszikus mechanikai szimulációt és empirikus potenciálokat alkalmaztak úgy, hogy a számos lehetséges reakció k_i sebességi állandóját a szimulációk során lezajló adott reakcióútnak megfelelő események számlálásával határozták meg.

A folyamat gyorsan zajlott le egy felületen adott időkorlát mellett.

A módszer során karbamid kristályosodását vizsgálták egy olyan rendszerben, mely oldott karbamidból és karbamid kristályfelületből állt. Kinetikai Monte Carlo szimuláció segítségével a kapott sebességi együttható készlet felhasználásával sikerült reprodukálniuk a makroszkopikus karbamid kristály alakját különböző oldószerekben.

Paraméterbecslés^[4] makroszkopikus morfológia alapján:

Ezt a módszert Tóth Gergely^[4] dolgozta ki, melynek során genetikus algoritmus segítségével kell a megfelelő k paraméterkészletet megkeresni. Ennek gyakorlati megvalósításáról a későbbiekben fogok részletesebben írni.

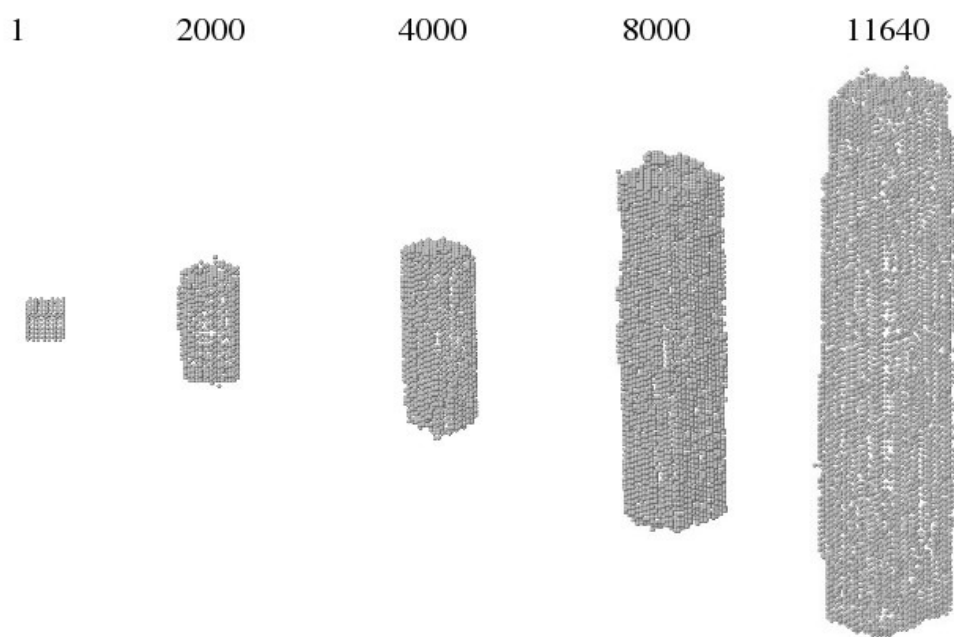
Kinetikai Monte Carlo szimuláció^[4,8]:

Ha minden lényeges makroszkopikus folyamat és érték (sebességi együttható) ismert a kristályosodás során, akkor a kristály mezoszkopikus (10^{-8} - 10^{-5} m) alakja modellezhető kinetikus Monte Carlo módszerrel. Itt szükség van egy szupercellára, amely egy kristálynak legalább 100, de akár egymillió elemi cellájából is állhat, mégpedig úgy, hogy a kristály elemi celláját többszörösen eltolják a kristálytani síkokba.

A szimuláció elején a kristálypozíciók egy kis részét feltöltik molekulákkal, így kialakul egy góc, amely tovább fog növekedni. Véletlenszám generátor segítségével kiválasztásra kerül egy kristálypozíció, ahol a folyamat sebességi állandójával arányosan egy részecske lesz elhelyezve vagy eltávolítva. Ez egészen addig folytatódik, míg az elhelyezett góc fel nem oldódik vagy a kialakult kristály el nem éri a szupercella egyik falát.

Ha induláskor a szupercella közepe lett feltöltve, akkor háromdimenziós növekedés szimulálható, ugyanakkor a kristálynövekedés speciális felületen is vizsgálható, ha egy egész felületet részecskék töltenek ki, egy sort alkotva , mely a szupercella egyik falától a másikig ér.

A szimuláció sikerességéhez elengedhetetlen a kezdeti sebességi állandók pontos és reális megadása. A kinetikai Monte Carlo szimuláció bemutatásához jó példa az 1. ábra, melyen karbamid kristály növekedése látható.



1. ábra : Kristálynövekedés modellezése kinetikai Monte Carlo szimulációval: karbamid kristály vízben. A kis körök a karbamid molekulákat jelölik, míg a felső sorban a lépésszámok láthatók.

Forrás: Tóth Gergely, Kémiai Intézet, Tudományos Nap 2007.

A dolgozathoz tartozó kutatás távlati tervei^[4,12,13]:

A szakdolgozatom kapcsán végzett munka Tóth Gergely kutatásához^[4] kapcsolódik, melynek mostani célja becslést adni arra, hogy az eltérő makroszkopikus kalcit kristályalakok mögött milyen k különbségek vannak.

A kutatás korábbi szakaszában Tóth Gergely azt vizsgálta, hogy a makroszkopikus forma meghatározza-e az atomos és molekuláris folyamatokat. Ehhez kinetikus Monte Carlo szimulációt használt, de ezt megelőzően paraméterbecslésre volt szükség. Ennek során genetikus algoritmus segítségével kellett a megfelelő k paraméterkészletet megkeresni. A véletlenszerűen generált adathalmazok egyenként meghatározott számú sebességi állandót tartalmaztak, melyekből a szimuláció segítségével lehetett felépíteni a kristályt.

Az általa használt genetikus algoritmus 20 k-készletből állt, melyek egyenként 64 sebességi állandót tartalmaztak. Innen négyféleképpen lehetett továbblépni: olyan kristály kiválasztása, melyen csak kicsit módosít; a leggyengébb kristály elvetése; a legjobb kristály tovább vitele; a jó kristályok keresztezése. Így kapott újabb 20 k-készletet, amiket szimulált, majd ismét szűrt. Ezt egészen addig folytatta, amíg a legmegfelelőbb kristályt meg nem kapta.

A karbamid kristály felépítése során a két legjobb adathalmazt örökítette tovább, a kapott adatokat pedig összevetette Piana és Gale^[11,12,13] eredményeivel, így pedig bebizonyosodott, hogy egy kristály makroszkopikus alakja információkat hordozhat a mikroszkopikus folyamatokról.

A most elkezdett kutatás egyik legjelentősebb újdonsága az volna, ha sikerülne olyan lassú folyamatokat is modellezni, mint például a kalcit kristályosodása, akár különböző szennyező anyagok jelenlétében.

A dolgozatomban bemutatott munka elsődleges célja a kutatása egyik első lépése: paraméterbecsléshez megtalálni a megfelelő kalcit célkristályt. Másodsorban pedig egy átfogóbb irodalmazás elkészítése a kalcitkristályról, melynek segítségével a fellelhető kristályformák összehasonlíthatóak lennének a szimuláció során létrehozottakkal és értelmezni lehetne a kristályosodási körülmények hatását a k készletekre.

Kalcitkristály^[14,15,16,17,18]:

Az elemi cella a kristályrácsnak az a legkisebb része, amelyen belül azonos helyzetű tömegpontok nem ismétlődnek, s melynek párhuzamos eltolásával a tér három irányában épül fel a térrács. Az elemi celláknak 4 alaptípusát különböztetjük meg: egyszerű, alapon centrált, tércentrált és lapcentrált.

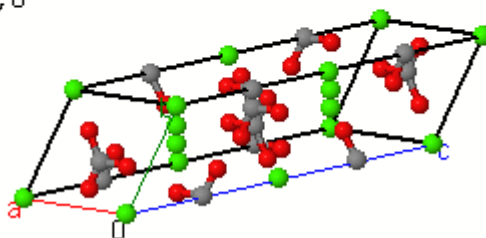
A kristályos testek 7 kristályrendszert alkotnak: köbös, tetragonális, ortorombos, hexagonális, monoklin, romboéderes (trigonális), triklin. A 7 kristályrendszernek a 4 alaptípusú elemi cellával való kombinációjából alakult ki a 14 féle különböző típusú Bravais-cella, melyek alkalmasak arra, hogy a teret hézagmentesen lehessen velük kitölteni. Ezek között szimmetriájukat tekintve vannak hasonlóak.^[15]

Az említett kristályrendszerek 32 kristályosztályt tartalmaznak az alapján, hogy az elemi cellákból milyen geometriai formák hozhatók létre, illetve valósulhatnak meg a hézagmentes térkitöltést figyelembe véve.

Kalcitkristály elemi celláját Ca^{2+} és CO_3^{2-} ionok építik fel, méghozzá úgy, hogy a Ca^{2+} ionok a cella középpontjában és csúcsain helyezkednek el és mindkét iont 6 másik veszi körül. Az a és b tengelyek megközelítőleg 5, míg a c tengely 17 Å hosszúak, a szögek pedig a következők: $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 90,0^\circ$, $\gamma = 120,0^\circ$

Az elemi cella a 2. ábrán látható.

R -3 c
a=4,991Å
b=4,991Å
c=17,062Å
 $\alpha=90,0^\circ$
 $\beta=90,0^\circ$
 $\gamma=120,0^\circ$



2. ábra : Kalcit elemi cellája : a zöld gömbök a Ca^{2+} , a szürke-piros gömbök a CO_3^{2-} ionokat jelölik

Forrás : <http://www.mindat.org/min-859.html>, elérés ideje: 2010.04.18.

Kalcit (CaCO_3) ^[14,16,17], más néven mészpát a borátok, nitrátok, karbonátok ásványosztályában a kalcitsoport ásványegyüttesébe tartozik. Kétféle polimorf változata ismert: aragonit és vaterit. A vaterit instabil kristály: idővel aragonittá, majd kalcittá alakul át.

Vizes oldatok esetén közönséges körülmények között 29 °C alatt kalcit, felette pedig aragonit képződik. Nagy hőmérsékleten ugyanakkor mindig kalcit képződik. Közönséges nyomáson a kalcitnak nincs olvadáspontja, mert ennek elérése előtt 910 °C -on CaO-ra és CO₂-re disszociál. Azonban 110-szeres légkörnyomású CO₂-ben 1290 °C -nál megolvad . ^[14]

Legfontosabb tulajdonságai a következők: háromhajlású (trigonális) rendszerbe tartozik, sűrűsége 2,71 g/cm³ , keménysége a Mohs skálán 3, hasadása kiváló, törése egyenetlen, üvegfényű és színtelen vagy fehér, de gyakran színes a szennyeződések miatt.

Számtalan makroszkopikus kristályformája ismert, de leggyakrabban romboédes, szkalenoédes vagy prizmás formában jelenik meg.

Elterjedt és nagy mennyiségekben keletkező ásvány. Magmás folyamatokból, szárazföldi és tengeri üledékek képződése során, valamint hévízforrásokból sokféle módon és különböző megjelenési formában ismert.

A következő képeken néhány természetes körülmények között képződött kalcitkristály látható:



3. ábra : Romboédes kalcit analcim kristályon (Tazmánia, Ausztrália)

Forrás : <http://www.mindat.org/min-859.html>, elérés ideje: 2010.04.18.



4. a és b ábra : Szkalenoéderez calcitkristály (Carthage, USA és Salzburg, Austria)

Forrás : <http://www.mindat.org/min-859.html>, elérés ideje: 2010.04.18.



5. a és b ábra : Prizmás calcit (Luxemburg, Belgium) Gömb calcit (Styria, Ausztria)

Forrás : <http://www.mindat.org/min-859.html>, elérés ideje: 2010.04.18.



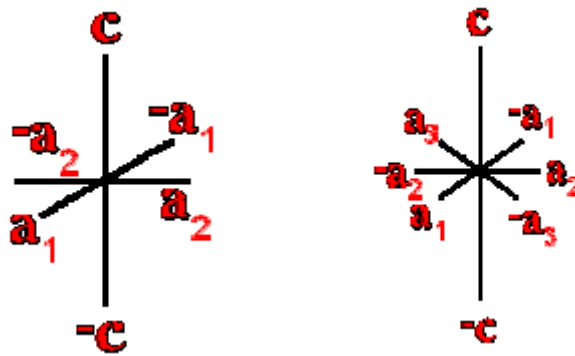
6. a és b ábra :

Hexagonális calcitkristály (Carinthia, Ausztria) Romboéderez calcit ikerkristály (Salzburg, Ausztria)

Forrás : <http://www.mindat.org/min-859.html>, elérés ideje: 2010.04.18.

Kalcit képződése oldatból^[19,20,21,22,23,24,25,26,27].

A kutatás során a kristályok egymástól való megkülönböztetésében nagy segítséget nyújtottak a Miller-indexek, melyeket a kristálysíkok és irányok jelölésére használják és melyek leggyakrabban három tagból állnak. (Kristálytani síknak azt az irányt nevezzük, mely a kristályban rácspontokon megy keresztül. Ennek analógiájára kristálytani iránynak nevezzük azt az egyenest, mely a kristályban bizonyos távolságú rácspontokra illeszkedik.)



7.a és b ábra: rombos és trigonális rendszer tengelyei

Forrás: <http://ttmk.nyme.hu/fldi/Documents/Forms/AllItems.aspx>, elérés ideje: 2010.04.27.

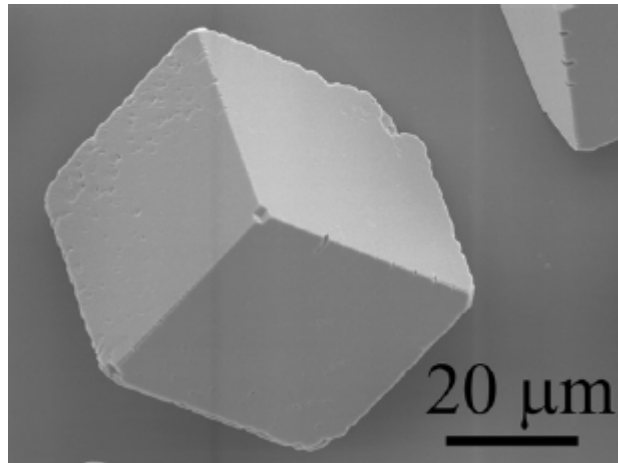
Trigonális és hexagonális rács esetén is elegendő lenne három index, de általános a négy tengely használata. Ekkor a harmadik indexet a jelölés során el lehet hagyni a négyből. A későbbiekben használt programnak is csak a 3 főtengelyre volt szüksége a kristály megalkotásához. Így az ábrán látható a₃-as tengelyt hagytuk el.

Számtalan kutatás eredményéből az látszódott, hogy leggyakrabban a romboéderez kalcit válik ki oldatból, ennek is két fajtája, az {104} és {012}. (A Miller-indexek általános jelölésére () zárójel az elfogadott. Ha az összes síkot meg akarjuk határozni, akkor { }, míg az összes irány meghatározásához < > zárójelet használnak.)^[19]

A következő oldalakon kalcitkristály különböző körülmények között történő előállításáról látható néhány példa:

{104} -es^[20] romboédes kristály előállítására egy példa:

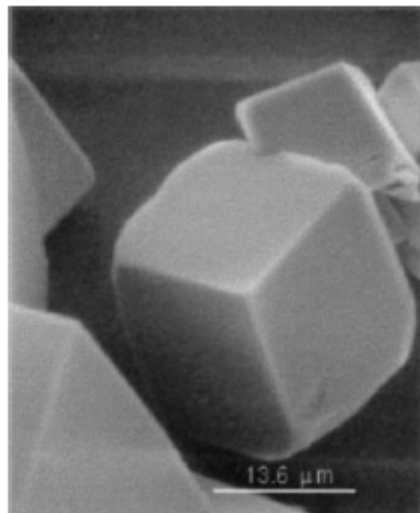
100 mM vizes CaCl₂ -oldathoz 30mM valeriansavat adva NH₃/CO₂ atmoszférában(5 g (NH₄)₂CO₃ 20 ml vízben) 25 °C -on 48 órás növesztési idő mellett a következő kristály keletkezett:



8. ábra : Kalcitkristály növekedett 100 mM vizes CaCl₂ -oldatból 30 mM valeriansav mellett^[20]

Másik példa:

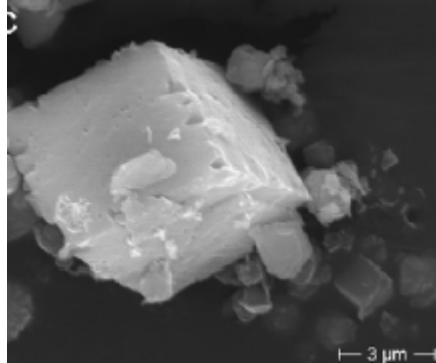
Vizes oldatban azonos arányú, jelen esetben 50mM = [Ca²⁺] = [CO₃²⁻] tartalom mellett^[21] :



9. ábra : Kalcitkristály növekedett vizes oldatban 50 mM [Ca²⁺] = [CO₃²⁻] tartalom mellett^[21]

{012}-es^[22] romboédes kristály előállítására egy példa:

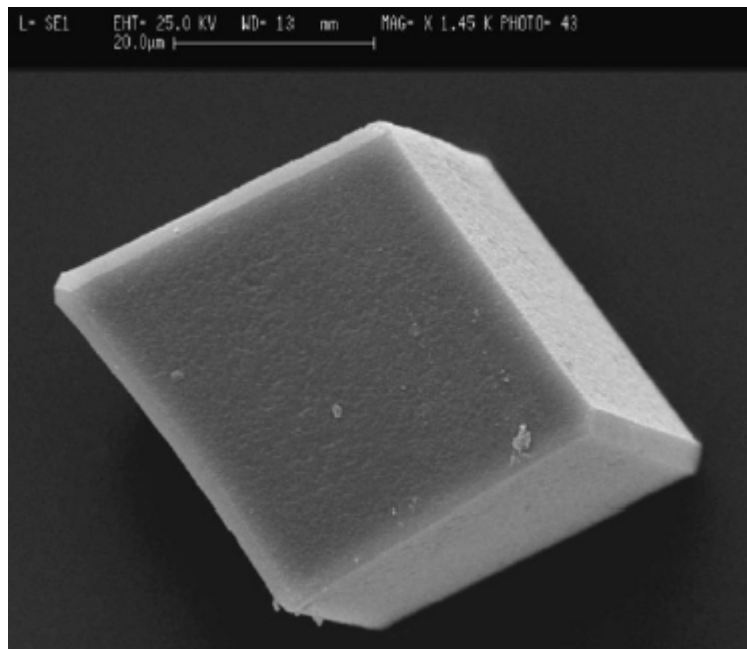
1,4 mol/l 5 wt% N,N'-dimetil-akrilamid gél víz CaCl_2 -oldathoz adva, 45 °C -on 8,3-as pH-án 4 napos növesztési idő alatt a következő kristály keletkezett:



10. ábra : Kalcitkristály növekedett N,N'-dimetil-akrilamid gél mellett ^[22]

Másik példa:

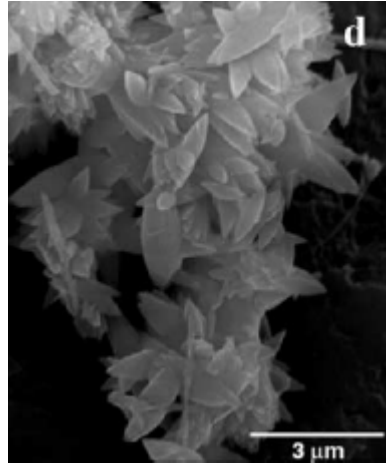
Vizes CaCl_2 -oldathoz 5-ös pH-jú Na-acetátot adtak, majd NaHCO_3 csepegtetésével tartották a pH értékét 7 alatt . Ekkor a következő kristály nőtt^[23]:



11. ábra : Kalcitkristály növekedett vizes CaCl_2 -oldatban^[23]

{21-1}-es^[24] szkalenoédres kristály előállítására egy példa:

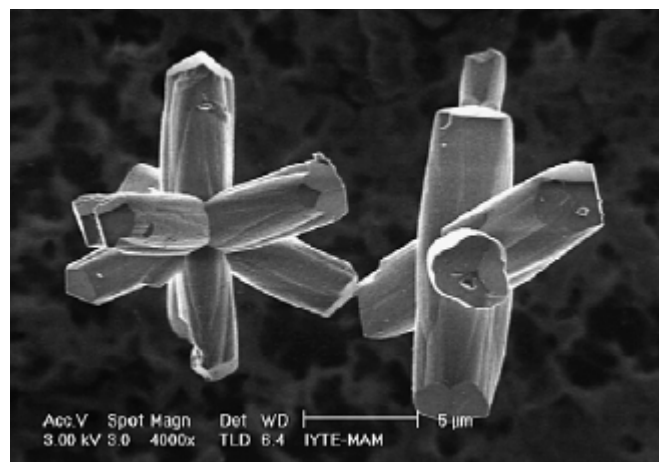
119 g/dm³ Ca(OH)₂-os oldatba 20/80% CO₂ / N₂-t vezetve 30 °C-on a következő kristályok keletkeztek:



12. ábra : Kalcitkristály növekedett Ca(OH)₂-os oldatban ^[24]

prizmás^[25] kalcitkristály előállítására egy példa:

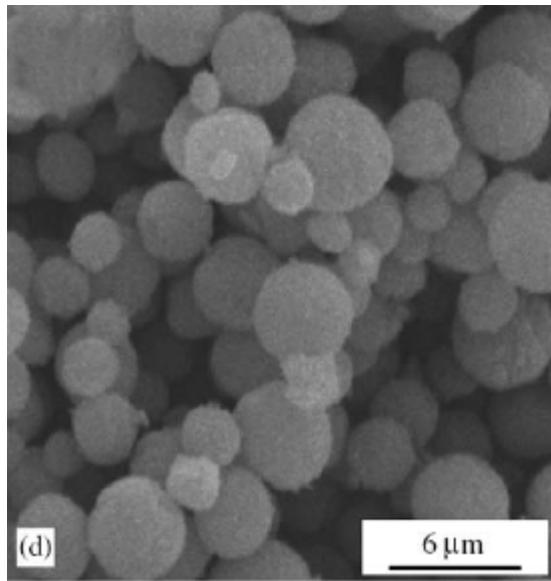
2g/l EDTA-hoz 100 ml 0,05 M Na₂CO₃ -at adtak, majd részletekben 100 ml 0,05 M CaCl₂-ot keverték hozzá. A pH-t 9-re állították be, a megfelelő hőmérsékletet pedig vízfürdővel, ebben az esetben 90 °C -ra .



13. ábra : Kalcitkristály növekedése 2 g/l EDTA mellett ^[25]

gömb^[26] kalcitkristály előállítására egy példa:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ vizes oldatához L-Lys aminosavat/Mg-iont adtak; Ca^{2+} : aminosav arány 1:1 és Ca^{2+} : Mg^{2+} arány 1: 4, a pH-t 7-re állították be HCl-el és NaOH-val; növesztési idő 24 óra :



14. ábra : Kalcitkristály növekedése L-Lys aminosav / Ca^{2+} 1:1 arány mellett^[26]

Az imént bemutatottak mellett a kalcit számtalanszor ikerkristályok formájában is megtalálható. Egy ilyen kristály látható a 6.b. ábrán.

Kiválasztott kristályformák:

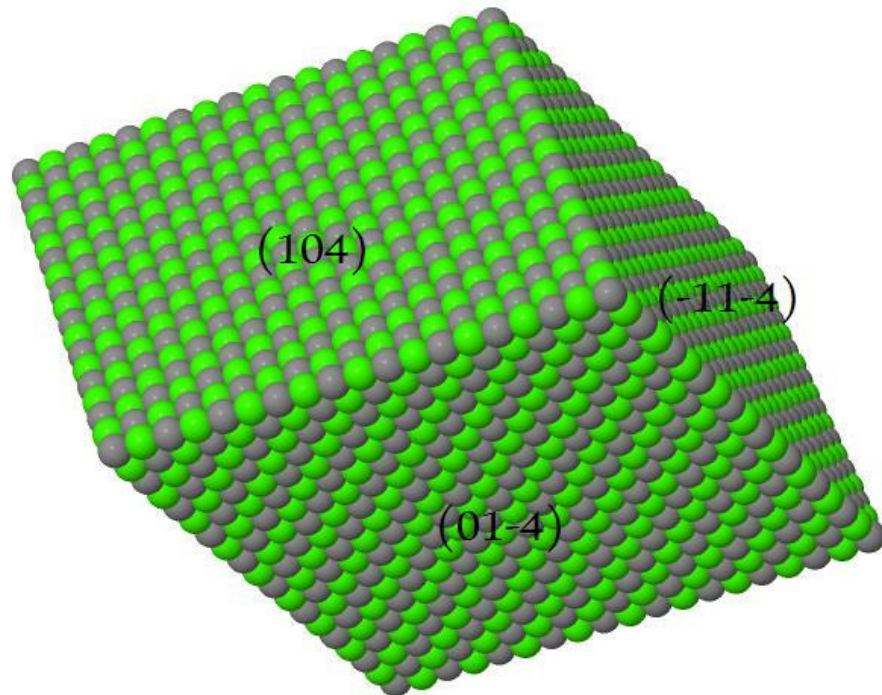
A célkristályok keresése során számos cikket tanulmányoztam át abban a reményben, hogy találok olyan kutatási anyagot, melyben a paraméterbecsléshez megfelelő kalcitkristályt állítottak elő. Részletes leírásra szerettem volna bukkanni, hogy pontos képet kapjak a kristály előállításának körülményeiről, és emellett használható kristályformára lett volna szükségem. Miután több, számunkra megfelelő kristályformára sikerült rálelni, egy Tóth Gergely és Molnár Márk által készített program segítségével megalkottuk a kristályokat, mégpedig úgy, hogy a programnak megadtuk a szükséges síkok számát, azok Miller-indexeit, valamint a fix pontokat (rajtuk megy át a sík a generálás során és ők adják meg az elemi cellát egységben, tehát például általuk nyújtható a kristály), majd a kapott x.dat fájlt a Jmol-programban^[28] megnyitva ábrázoltuk a síkokkal behatárolt kristályt.

Romboédes kristály {104} ^[20,21]:

CaCl₂-oldatban általános körülmények között, NH₃ / CO₂ atmoszférában, valamilyen adalékanyag, például valenciánsav mellett az egyik leggyakoribb kalcitkristály.

1. táblázat: {104}-es romboédes kristály

Miller-index:	Fix pont:
1 0 4	0 0 2,25
-1 1 4	0 0 2,25
0 -1 4	0 0 2,25
-1 0 -4	0 0 -2,25
1 -1 -4	0 0 -2,25
0 1 -4	0 0 -2,25



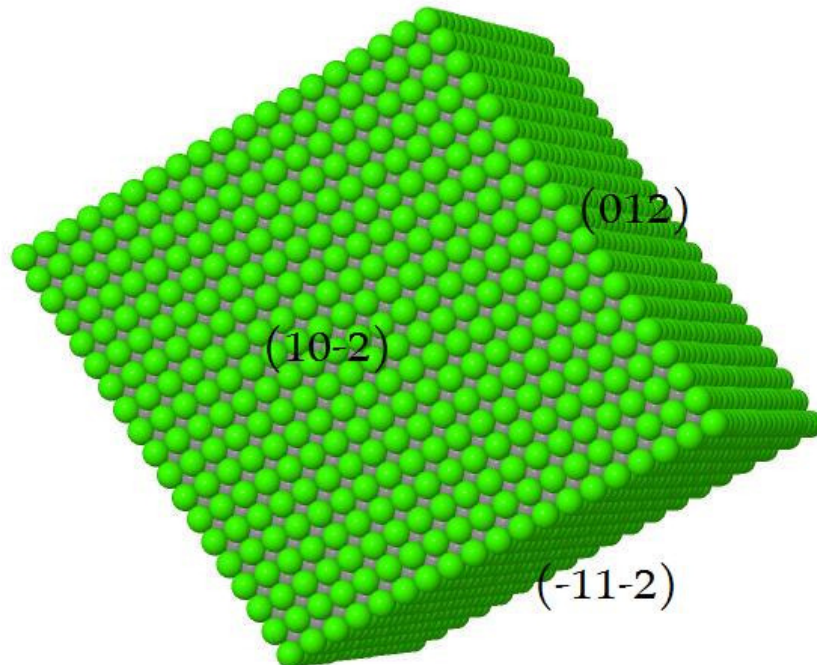
15. ábra : {104}-es romboéder

Romboédes kristály {012} ^[22,23]:

Vizes CaCl₂ -oldatban szobahőmérsékletnél már magasabb hőmérsékleten, 45 °C -on, N,N'-dimetil-akrilamid vagy Na-acetát mellett, semleges, vagy enyhén lúgos közegben a második leggyakoribb kalcit kristályforma.

2. táblázat: {012}-es romboédes kristály

Miller-index:	Fix pont:
1 -1 2	0 0 4,5
0 -1 -2	0 0 4,5
-1 0 2	0 0 4,5
-1 1 -2	0 0 -4,5
0 1 2	0 0 -4,5
1 0 -2	0 0 -4,5



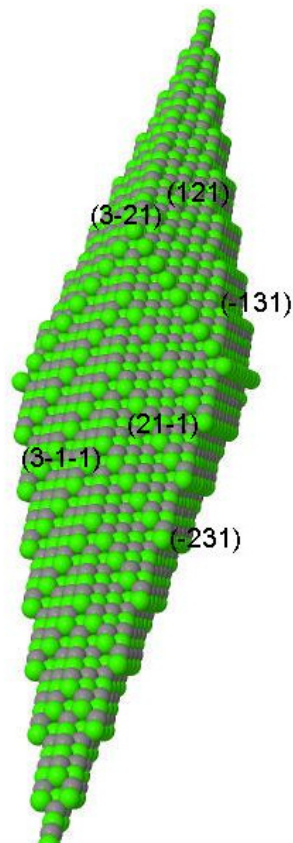
16. ábra: {012}-es romboéder

Szkalenoédres kristály {21-1} ^[24]:

Ca(OH)₂-os oldatba CO₂ / N₂-t vezetve 30 °C-on.

3. táblázat: {211}-es szkalenoédres kristály

Miller-index:	Fix pont:	Miller-index:	Fix pont:
3 -1 1	0 0 12	-3 1 -1	0 0 -12
2 1 1	0 0 12	-2 -1 -1	0 0 -12
-2 3 1	0 0 12	2 -3 -1	0 0 -12
-3 2 1	0 0 12	3 -2 -1	0 0 -12
-1 -2 1	0 0 12	1 2 -1	0 0 -12
1 -3 1	0 0 12	-1 3 -1	0 0 -12



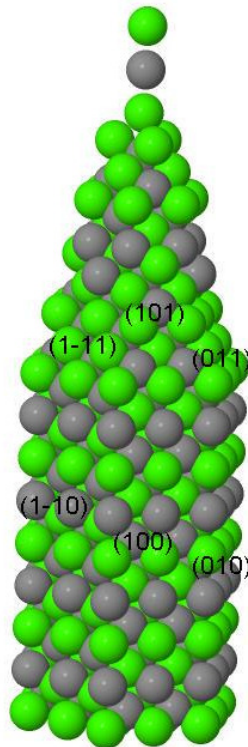
17. ábra: {21-1}-es szkalenoéder

Hexagonális félprizmás kristály^[25]:

EDTA és Na_2CO_3 oldatához CaCl_2 -ot adva, enyhén lúgos pH-án, magas hőmérsékleten.

4. táblázat: hexagonális félprizmás kristály

Miller-index:	Fix pont:	Miller-index:	Fix pont:
1 0 0	2 0 0	1 -1 1	0 0 2
0 1 0	0 2 0	1 0 1	0 0 2
-1 1 0	-2 0 0	0 1 1	0 0 2
-1 0 0	-2 0 0	-1 1 1	0 0 2
0 -1 0	0 -2 0	-1 0 1	0 0 2
1 -1 0	2 0 0	0 -1 1	0 0 2
0 0 -1	0 0 -2		



18. ábra: hexagonális félprizma

Összefoglalás:

A számítógépes szimulációk napjainkban rohamos fejlődésnek indultak, ezért kristálynövekedés tanulmányozására is egyre gyakrabban alkalmazzák őket. Ebben az esetben nagy előnyt jelent, hogy mind a mikroszkopikus, mezoszkopikus és makroszkopikus mérettartományban kaphatunk információkat a lejátszódó reakciókról.

Mivel a modellezésnek még számos gyenge pontja van, ezért általa nem is sikerül a valós rendszer minden fontos tulajdonságát visszaadni. Azon további módszereknél pedig, melyek ezeket a tulajdonságokat figyelembe vennék, túl nagy mértékben csökken le a méret- és időkorlát.

Ezekre a problémákra megoldást jelent, ha ötvözzük a makroszkopikus kristályalakon alapuló paraméterbecslést a kinetikai Monte Carlo szimulációval. Paraméterbecsléssel az egyes folyamatokhoz tartozó sebességi állandókat lehet meghatározni és ezek ismeretében a korábban említett korlátokon túllépve a kMC módszer segítségével a kristályok mezoszkopikus formái modellezhetők.

Dolgozatomban kalcitkristály néhány makroszkopikus formáját mutattam be különböző körülmények közt. 3D modelleket alkottam egy Tóth Gergely és Molnár Márk által készített, valamint a Jmol nevű program segítségével, melynek a kristály síkjainak Miller-indexeire és azokra a pontokra volt szüksége, amelyeken a generálás során a sík áthaladt, vagyis a fix pontokra.

Így sikerült négyféle kristályformát reprodukálni:

Ezek közül a két alap romboédes kristályalakot, az $\{104\}$ -eset és a $\{012\}$ -eset, melyekben a leggyakrabban kristályosodik a kalcit és melyek látszólagos hasonlóságuk ellenére méretükben is különböznek.

Ezenkívül egy szkalenoédes kristályformát, a $\{21-1\}$ -eset, amely ugyancsak gyakori.

Végül pedig megszületett a ritkább, ugyanakkor látványos hexagonális prizmás forma.

Ezen kristályformák a kutatás későbbi szakaszában a paraméterbecslés input adatait képezhetik és segítségükkel remélhetőleg modellezhető lesz egy olyan lassú folyamat is, mint a kalcit kristályosodása.

Summary:

Computer simulation is developing nowadays more and more, so it is ready to study crystal growth as well. In this case, it would be a great advantage if we can receive information about the reactions in both macroscopic or mesoscopic size ranges.

Modelling suffers a number of weaknesses yet, so it cannot retrieve all the important characteristics of the real events. Other methods that could consider these important characteristics, would reduce size and time limit too much.

A possibility is to combine parameter estimation on macroscopic morphology and kinetic Monte Carlo (kMC) simulation. Parameter estimation can determine kinetic rate constants of microscopic processes. If we know these rates, the mesoscopic forms of the crystals can be modelled in kMC simulation.

In my thesis I show some crystal forms of calcite crystal obtained in various processes. The three-dimensional structures of the crystals were generated by a program code, where the inputs were fixed points and the Miller indices of the crystal planes.

As a result, four types of crystal forms are shown in the thesis:

There are two basic rhombohedral forms $\{104\}$ and $\{012\}$. Calcite crystallizes very often in these forms. Despite their similarity, they differ in their size.

In addition, a scalenohedral crystal form $\{21-1\}$ is presented, that is also very common.

Finally a rare and spectacular half hexagonal prism form is shown.

These forms are intended to be the input values for parameter estimation of kinetic rate constants based on macroscopic morphology. The aim of the planned investigation is that a slow process like the crystallization of calcite can be modelled, hopefully.

Irodalomjegyzék:

- [1]Kozma, D.,Kristálynövekedés vizsgálata számítógépes szimulációkkal, 2009.
Szakdolgozat, ELTE Kémiai Intézet
- [2]Atkins, P. W. Fizikai kémia III. II. Jav. Kiadás 1998, 874-875, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest
- [3]Berecz, E., Fizikai kémia, 1980, 525–538, Tankönyvkiadó, Budapest
- [4]Tóth, G., Cryst. Growth Des., 2008, 8, 3959 – 3964
- [5]<http://www.oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/fizkem>, elérés ideje: 2010.04.18.
- [6]Kohn, W;Becke, A. D.,Parr; G.R.J. Phys. Chem., 1996,100,12974
- [7]Voter, A.F. Phys. Rev. Lett., 1997, 78, 3908
- [8]Jónssen, H. Annu. Rev. Phys. Chem., 2000, 51, 623-653
- [9]Laio, A.;Parrinello, M. Prc. Natl. Acad. Sci. USA, 2002,99, 12562-12566
- [10]PAC,1996,68,149 (A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996)) on page 190
- [11]Piana,S.; Reyhani,M.; Gale,J. D. Nature, 2005, vol 438, 70-73
- [12]Piana,S; Gale,J. D. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 1975-1982
- [13]Piana,S, Gale,J. D. J. Cryst. Growth, 2006, 294, 46-52
- [14]Koch, S.; Sztóky, K., Ásványtan, 1955, 504-507,Tankönyvkiadó, Budapest
- [15]<http://www.banki.hu/~aat/oktatas/menedzser/aim/N3ea.pdf>, elérés ideje: 2010.05.05.
- [16]<http://www.mindat.org/min-859.html>, elérés ideje: 2010.04.18.
- [17]<http://www.webmineral.com/data/Calcite.shtml>, elérés ideje: 2010.04.18.
- [18] <http://asvanytan.nyf.hu/book/export/html/182>, elérés ideje: 2010.04.18.
- [19] <https://wiki.sch.bme.hu/pub/Villanyalap/AnyagTud/elmelet.pdf>, elérés ideje: 2010.04.18.
- [20]Henderson, G. E.; Murray,B. J.; McGrath, K. M, J. Cryst. Growth, 2008, 310,4190 – 4198
- [21]Tracy, S. L.; Francois C. J. P., Jennings, H. M., J. Cryst. Growth 1998, 193, 374 – 381
- [22]Helbig, Uta; J. Cryst. Growth, 2008, 310, 2863- 2870
- [23]Pastero, L.; Costa, E.,Alessandria, B.; Rubbo, M.; Aquilano, D., J. Cryst. Growth 2003, 247, 472-482
- [24]Carmona, J. G.; Moarales J. G., Clemente R. R., J. Colloid Inter. Science, 2003, 261, 434-440
- [25]Altay,E; Shahwan, T.; Tanoglu, M, J. Cryst. Growth, 2007, 178, 194-202
- [26]Xie, A.; Shen,Y.;Zhang,C.;Yuan,Z; Zhu,X.; Yang,Y.;J. Cryst. Growth, 2005, 285, 436-443

[27]Mao,Z;Huang, J, J.Solid State Chem., 2007, 180, 453-460

[28]<http://jmol.sourceforge.net/download/>, elérés ideje: 2010.04.18.

Nyilatkozat :

Név: IRSIK NIKOLETTA

ELTE Természettudományi Kar, szak: KÉMIA BSc. Vegyész szakirány

ETR azonosító: IRNOAAT.ELTE

Szakedolgozat címe: KALCITKRISTÁLY NÉHÁNY RELEVÁNS MAKROSZKOPIKUS FORMÁJA KINETIKAI ÁLLANDÓK BECSLÉSÉHEZ

A **szakedolgozat** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 2010. május 5.

.....