

## A KUTATÁSI TÉMA SZAKMAI ZÁRÓJELENTÉSE

Témavezető neve: Pusztai László (MTA SZFKI)

A kutatás időtartama: 2005.01.01. - 2009.06.30.

### A kutatómunka általános menete

Elsősorban molekuláris folyadékok mikroszkópikus szerkezetét tanulmányoztuk diffrakciós kísérleti módszerekkel, illetve az azokat követő Reverse Monte Carlo (RMC) számítógépes modellezési eljárással [1]. A vizsgált folyadékok köre az egészen egyszerűtől (pl. nitrogén) az egyáltalán nem triviális molekula-szerkezetűekig (pl. metil-jodid) terjedt. A bonyolultabb szerkezetek megértéséhez kiterjedten felhasználtuk az egyszerűbbek esetében könnyebben láthatóvá tett tulajdonságokat: ezt a – kiválóan működő, ám szisztematikusan mégis csak ritkán alkalmazott – hierarchiát a későbbiekben is ki kívánjuk használni.

Az amorf rendszerek vizsgálata során törekedtünk a diffrakciós adatok mellé EXAFS kísérleteket végezni, amelyek eredményeit a diffrakciós eredményekkel együtt modelleztük az RMC algoritmus továbbfejlesztett változatának segítségével.

A pályázat utolsó időszakában kristályos anyagokban (esetünkben lítium/lantán-titanátokban) jelentkező szerkezeti rendezetlenséget vizsgáltunk az RMC algoritmus megfelelő, a por-diffrakciós adatokat leíró változatának, az RMCPOW-nak [2] segítségével.

## Az elért eredmények

### A: A folyadékok szerkezete terén

*Lítium klorid (tömény) vizes oldatainak* mikroszkópikus szerkezetét vizsgáltuk Reverse Monte Carlo (RMC) számítógépes szimuláció segítségével, irodalomból vett neutron- és röntgen-diffrakciós adatok alapján. Megmutattuk, hogy a sókoncentráció növelése a víz (tetraédes) hidrogénkötés-rendszerének torzulását eredményezi (azaz a Li<sup>+</sup> és Cl<sup>-</sup> ionok 'structure breaker'-ként viselkednek) és ezzel együtt, a vízmolekulák szerkezete is szisztematikusan változik (a H-H távolság rövidül). Mind a kationok, mind pedig az anionok hidrátburkát jellemeztük a parciális koordinációs számok, illetve a hidrátszférán belüli szögkorrelációk segítségével (Harsányi Ildikó, Pusztai László: *On the structure of aqueous LiCl solutions*, The Journal of Chemical Physics, 122, 124512-6, 2005).

*A folyékony antimon-pentaklorid (SbCl<sub>5</sub>) és wolfrám-hexaklorid (WCl<sub>6</sub>) szerkezetét* határoztuk meg neutrodiffrakcióval, illetve az azt követő Reverse Monte Carlo (RMC) számítógépes modellezéssel. Mivel e két folyadék szerkezetét ezt megelőzően még nem tanulmányozták, még a folyadékállapotban felvett molekulageometria sem volt ismert. Úgy találtuk, hogy az SbCl<sub>5</sub> folyadékban a molekulák trigonális bipiramis alakúak, szigorún egyenes Cl-Sb-Cl axiális szög mellett. A - csak kb. 650 K felett létező - WCl<sub>6</sub> folyadékról bebizonyítottuk, hogy valódi molekuláris (és nem ionos) folyadék, amiben meglepően szabályos oktéder formájú molekulákat találunk. Korábbi, szintén szabályos alakú molekulákat tartalmazó folyadékokon végzett szerkezeti tanulmányainkkal összevetve friss eredményeinket megállapítottuk, hogy ahogy a molekulák mérete növekszik (ami a szabályos, 'centrum-ligandumok' típusú molekuláknál a gömbszerűség növekedését is jelenti), az intermolekuláris kölcsönhatások jelentősége egyre csökken (már ami a folyadékszerkezetre gyakorolt hatást illeti) (Pusztai László, Robert L. McGreevy: *On the structure of simple molecular liquids SbCl<sub>5</sub> and WCl<sub>6</sub>*, Journal of Chemical Physics, 125, 044508/1-7, 2006).

*Folyadék, superkritikus és gázállapotú széndioxid szerkezetét* vizsgáltuk a Reverse Monte Carlo (RMC) módszerrel, a szakirodalomban elérhető diffrakciós adatok alapján. Parciális radiális eloszlásfüggvényeket (PREF), centrum-centrum eloszlásfüggvényeket, továbbá a molekulák kölcsönös

orientációját jellemző eloszlásfüggvényeket számítottunk ki a sokezer részecskét tartalmazó konfigurációkból. Megállapítottuk, hogy jól definiált korrelációk léteznek (elsősorban) a (szomszédos) CO<sub>2</sub> molekulák között a normál folyadékfázisban (kiemelkedő a párhuzamos beállások jelentősége). A kritikus ponthoz közelítve e korrelációk gyakorlatilag eltűnnek, majd a kritikus ponttól távolabb eső, folyadék-sűrűségű szuperkritikus állapot-pontokban újra megjelennek (Temleitner László, Pusztai László: *Orientational correlations in liquid, supercritical and gaseous carbon dioxide*, J. Phys.: Condens. Matter; 19, 335203/1-12, 2007).

A víz koherens statikus szerkezeti függvényét határoztuk meg több H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O arány mellett a polarizált neutrondiffrakció módszerével. A polarizációs analízis lehetővé teszi, hogy a jelentős inkoherens háttérrel elválaszthassuk az adatoknak a szerkezeti információkat hordozó részétől. Az ilyen módon kapott szerkezeti függvények közül négyet (67%-os legmagasabb H<sub>2</sub>O tartalom mellett) modelleztünk az RMC eljárás segítségével. Az irodalomban elfogadott PREF-ekkel való konzisztenciát úgy vizsgáltuk, hogy azokat saját mérési adatainkkal együtt modelleztük. Ebben az esetben a (saját) mérési adatokkal való egyezés minősége érezhetően romlott, utalva ezzel a víz PREF-jeit mind a mai napig övező bizonytalanságra. E vizsgálatokkal sikerült demonstrálnunk, hogy a polarizációs analízissel támogatott neutrondiffrakció igen ígéretes technika a H-tartalmú folyadékok szerkezetvizsgálatában (Temleitner László, Pusztai László, Werner Schweika: *The structure of liquid water by polarized neutron diffraction and reverse Monte Carlo modelling*, J. Phys.: Condens. Matter; 19, 335207/1-12, 2007).

Vizes rubídium klorid oldatok szerkezetét tanulmányoztuk a koncentráció függvényében, saját neutron- és röntgendiffrakciós eredményeink alapján az RMC módszerrel. A számítógépes modellezésbe a kísérleti adatok mellett számos koordinációs kényszert is beépítettünk abból a célból, hogy a kloridionok hidratációs szféráját illető közismert tételek érvényességét az elsődleges szerkezeti adatokkal való direkt összevetéssel vizsgáljuk. Úgy találtuk, hogy az anion koordinációs szférájának szerkezete meglehetősen rosszul definiált (azaz gyorsan változik időben). A kloridiont körülvevő (átlagosan) 6 vízmolekulából egyszerre legfeljebb 3 létesít szabályos ('H-híd-szerű') összeköttetést az anionnal; a többi vízmolekula, bár a közelben tartózkodik, nem valamelyik H-atomjával fordul az anion felé (Harsányi Ildikó, Pusztai László: *Hydration of ions in aqueous RbCl solutions*, J. Phys.: Condens. Matter; 19, 335208/1-12, 2007).

A metil-jodid (CH<sub>3</sub>I/CD<sub>3</sub>I) folyadékszerkezetét neutron- és röntgendiffrakciós méréseket követő RMC modellezéssel vizsgáltuk. Azt tapasztaltuk, hogy - eltérően a teljesen szimmetrikus molekulákból álló XCl<sub>4</sub> folyadékoktól - mind a C, mind pedig a I atom képes molekula-középpontként viselkedni, ami a molekulák közötti orientációs korrelációk gyors lecsengéséhez vezet. Rövidtávon a preferált orientáció olyan, hogy egy molekula C-I tengelye és a legközelebbi molekula I atomja megközelítőleg egy egyenesen fekszik (Pothoczki Szilvia, Pusztai László, Shinji Kohara: *The structure of liquid iodomethane, CH<sub>3</sub>I/CD<sub>3</sub>I*, J. Phys.: Condens. Matter; 19, 335204/1-9, 2007).

A foszfor-tribromid folyadékszerkezetét a szakirodalomból vett neutrondiffrakciós szerkezeti függvény RMC analízisével tanulmányoztuk. Úgy találtuk, hogy a mérési eredménnyel konzisztens részecske-konfigurációk kizárólag akkor állíthatók elő, ha a molekulák kb. 10 %-a a vártnál lényegesen közelebb kerül egymáshoz. E molekulák jól meghatározott kölcsönös irányultsággal bírnak: a két szomszédos molekula P atomjait összekötő egyenesen egy Br atom is található. E viselkedés (amely minden bizonnyal a PBr<sub>3</sub> molekulák dipólusmomentumával is összefüggésben van) jelentősen eltér más, hasonló szimmetriájú molekulákból (pl. P<sub>4</sub>) álló folyadéktól (Barbara J. Gabrys, Pusztai László, David G. Pettifor: *On the structure of liquid phosphorous tribromide (PBr<sub>3</sub>)*, J. Phys.: Condens. Matter; 19, 335205/1-10, 2007).

## B: Az amorf szilárd anyagok szerkezete terén

Nemzetközi együttműködés keretében elvégeztük az As<sub>34</sub>Se<sub>51</sub>Ag<sub>15</sub> és az As<sub>34</sub>Te<sub>51</sub>Ag<sub>15</sub> üvegek szerkezetének összehasonlító vizsgálatát. Megállapítottuk, hogy az As<sub>34</sub>Se<sub>51</sub>Ag<sub>15</sub> ötvözet esetén érintetlen marad a rendezett, zömmel As-Se kötések tartalmazó As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kovalens hálózat, és az Ag atomok 'extra' kötésekkel létesítenek mind az As mind a Se atomokkal. Ezzel szemben a kémiailag rendezetlen, nagyszámú As-As és Te-Te kötést tartalmazó As<sub>34</sub>Te<sub>51</sub>Ag<sub>15</sub> ötvözetben az Ag atomok túlnyomórészt Te atomokhoz kötnek, ami az As-Te kötések számának csökkenéséhez és az As-As

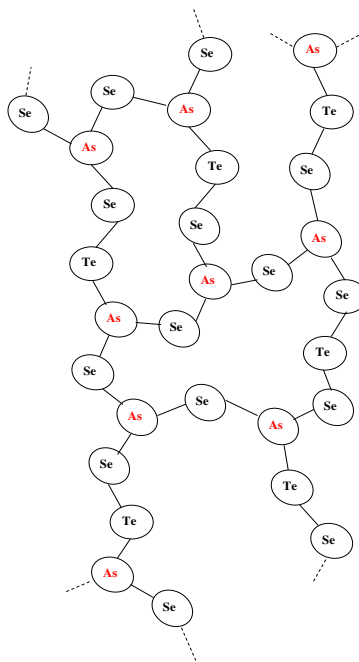
kötések számának a növekedéséhez vezet (Kaban I., Hoyer, W., Jóvári, P., Petkova, T., Stoilova, A., Schöps, A., Bednarcik, J., Beuneu, B: *Atomic structure of As<sub>34</sub>Se<sub>51</sub>Ag<sub>15</sub> and As<sub>34</sub>Te<sub>51</sub>Ag<sub>15</sub> glasses studied with XRD, ND and EXAFS and modeled with RMC*, Chapter 5.5, pp. 341-351 in "Nanostructured Materials for Advanced technological Applications, Eds.: J. P Reithmaier et al.; Springer Netherlands, Dordrecht, 2009).

Vizgáltuk az *amorf As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ag ötvözetek* szerkezetét is. Megállapítottuk, hogy ebben a rendszerben sem az arzén sem a kén atomok koordinációs száma nem növekszik jelentősen az Ag tartalom növekedésével, ami arra utal, hogy az Ag atomok beépülnek az As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kovalens hálózatba (I Kaban, P. Jóvári, T Wagner, M Frumar, S Stehlik, M Bartos, W Hoyer, B Beuneu, MA Webb: *Atomic structure of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ag chalcogenide glasses*, J. Phys. Condensed Matter., közlésre elfogadva, 2009).

Röntgen- és neutrondiffrakciós valamint röntgenabszorpciós mérések segítségével vizgáltuk az *amorf Cu-Zr ötvözetek* szerkezetét, meghatároztuk a koordinációs számokat és az első szomszéd távolságokat. Megállapítottuk, hogy a rövid távú szerkezetükben nem érvényesülnek erős kémiai preferenciák, hanem inkább szilárd oldatként viselkednek (N. Mattern, P. Jóvári, I. Kaban, S. Gruner, A. Elsner, V. Kokotin, H. Franz, B. Beuneu, J. Eckert: *Short-range order of Cu-Zr metallic glasses*, J. Alloys and Compounds doi:10.1016/j.jallcom.2009.05.111 (in press), 2009).

Elvégeztük a *Co<sub>43</sub>Fe<sub>20</sub>Ta<sub>5.5</sub>B<sub>31.5</sub> fémüveg* szerkezetének 5 kísérleti adatsoron (röntgen- és neutrondiffrakció, Ta-L<sub>1</sub>, Fe-K és Co-K röntgenabszorpciós mérések) alapuló vizsgálatát. Megállapítottuk, hogy a rendszerben a kristályos fázisból hiányzó Ta-B és B-B kötések jelentős szerepet játszanak az amorf fázisban. Kimutattuk, hogy a mind a Co, mind a Fe atomok átlag egy Ta szomszédal rendelkeznek, és a Ta-atomok és első szomszédjaik által alkotott 'egység' átlagos összetétele igen közel áll az elsőként kiváló kristályos fáziséhoz (I. Kaban, P. Jóvári, M. Stoica, J. Eckert, W. Hoyer, and B. Beuneu: *Topological and chemical ordering in Co<sub>43</sub>Fe<sub>20</sub>Ta<sub>5.5</sub>B<sub>31.5</sub> metallic glass*, Phys. Rev. B79 212201, 2009).

Diffrakciós és röntgenabszorpciós mérések segítségével vizgáltuk az infravörös optikában alkalmazott *amorf As<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>Te<sub>2</sub> ötvözet* szerkezetét. Megállapítottuk, hogy minden kísérleti eredmény jól értelmezhető, ha feltételezzük, hogy csak As-Se, As-Te és Se-Te kötések tartalmaz a rendszer. A mérések elemzése rámutatott arra is, hogy az As-Se kötések preferáltabbak az As-Te kötéseknel. A mérési eredményeket jól szemlélteti az alábbi ábrán látható modell (P. Jóvári, B. Bureau, I. Kaban, V Nazabal, B. Beuneu, U. Rütt: *The structure of As<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>Te<sub>2</sub> infrared optical glass*, J. Alloys and Compounds, közlésre elfogadva, 2009).



Széles koncentrációtartományon ( $20 \leq x \leq 60$ ) vizsgáltuk az *amorf*  $As_xTe_{100-x}$  rendszer szerkezetét. Megállapítottuk, hogy  $20 \leq x \leq 50$  esetén az As atomoknak zömmel 3, míg a Te atomoknak zömmel 2 szomszédja van. As  $As_{60}Te_{40}$  ötvözetben azonban a Te atomok koordinációs száma szignifikánsan nagyobb kettőnél. A mérési eredmények elemzése megmutatta azt is, hogy a teljes tartományban jellemző a homonukleáris (As-As és Te-Te) kötések léte (P. Jóvári, S. N. Yannopoulos, I. Kaban, A. Kalampounias, I. Lishchynskyy, B. Beuneu, O. Kostadinova, E. Welter, and A. Schöps: *Structure of  $As_xTe_{100-x}$  ( $20 \leq x \leq 60$ ) glasses investigated with x-ray absorption fine structure, x-ray and neutron diffraction, and reverse Monte Carlo simulation*, J. Chem. Phys. 129 214502, 2008).

Megmutattuk, hogy a DVD technológiában használt *amorf*  $Ge_2Sb_2Te_5$  és  $Ge_1Sb_2Te_4$  ötvözetek esetén is teljesül a '8-N' szabály, azaz a germániumnak 4, az antimonnak 3, a tellúrnak pedig 2 szomszédja van. Megállapítottam, hogy eltérően a kristályos szerkezettől a Ge-Ge és Ge-Sb atomok kötésekkel létesítenek egymással, és a germánium atomok átlagban legalább egy 'rossz' (a kristályos fázisban nem létező) kötésben vesznek részt (P Jóvári, I. Kaban, J Steiner, B Beuneu, A Schöps and A Webb: *Local order in amorphous  $Ge_2Sb_2Te_5$  and  $GeSb_2Te_4$* , Phys. Rev. B77 035202, 2008).

Az RMC módszert alkalmaztuk *amorf szilícium* nagyon különböző módon (párolással, illetve ion-implantációval) előállított mintáinak szerkezet-vizsgálatára. Megmutattuk, hogy a mikroszkópikus szerkezet alapvető jellemzői megegyeznek - azaz csak egyféle amorf Si létezik. Az első koordinációs szférán belüli szögkorrelációk vizsgálata alapján elmondhatjuk, hogy a párolt minta mért szerkezeti függvényének reprodukciójához több anomálishan kis (kb. 75 fokos) kötőszögű lokális elrendeződésre van szükség, mint az ion-implantált minta esetében (Pusztai László, Kugler Sándor: *Comparison of the structures of evaporated and ion-implanted amorphous silicon samples*, Journal of Physics: Condensed Matter 17, 2617-2624, 2005).

*Folyadék és amorf állapotú  $Ge_{15}Te_{85}$  ötvözet* szerkezetét vizsgáltuk a hőmérséklet függvényében neutron- és röntgendiffrakciós mérésekkel, majd az ezeket követő RMC modellezéssel. Megmutattuk, hogy a folyadék és amorf fázisok mikroszkópikus szerkezete nagyon hasonló az olvadáspont közelében. A hőmérsékletfüggő szerkezeti változások mind a Te-Te, mind pedig a Te-Ge parciális radiális eloszlásfüggvényekben megmutatkoznak (Ivan Kaban, Jóvári Pál, Walter Hoyer: *Partial pair correlation functions of amorphous and liquid  $Ge_{15}Te_{85}$* , Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 7, 1977-1981, 2005).

Az  $Al_{89}La_6Ni_5$  *amorf ötvözet* szerkezetét röntgendiffrakciós és EXAFS mérésekkel (Ni K-él illetve La L-él) vizsgáltuk. A magas Al-koncentráció miatt röntgendiffrakcióval elsősorban az Al-Al korrelációkról nyerhető információ, míg az EXAFS adatok a Ni-Al és La-Al távolságoktól és koordinációs számoktól függenek. A három mérés együttes illesztése tehát viszonylag megbízható leírást adhat az ötvözet szerkezetéről. Az RMC-vel végzett modellezés alapján a Ni-Al távolság 0.238 nm, az Al-Al távolság pedig 0.272 nm. Mindkét érték lényegesen kisebb a megfelelő atomsugarak összegénél (0.267 nm és 0.286 nm). A szimulációs konfigurációkból számított Al-Ni koordinációs szám  $6.2 \pm 0.3$ . Említést érdemel, hogy a mérést jól leíró modelleket lehetett kapni akkor is, ha a Ni atomok zömének (~98%) pontosan 6 Al szomszédja volt. Ez arra is utalhat, hogy az ötvözetben jól definiált atomi szerkezetek találhatók - pl.  $NiAl_6$  oktaéderek vagy trigonális prizmák. Az atomi konfigurációk részletes vizsgálata azonban egyik elképzelést sem támasztotta alá (K. Saksl, Jóvári Pál, H. Franz, Q.S. Zeng, J.F. Liu, J.Z. Jiang: *Atomic structure of  $Al_{89}La_6Ni_5$  metallic glass*, Journal of Physics: Condensed Matter, 18, 7579-7592, 2006).

Az előző példához hasonlóan több kísérleti technika (röntgen- és neutrodiffrakció valamint EXAFS mérések) együttes alkalmazásával vizsgáltuk az *amorf*  $AsSe$ ,  $(AsSe)_{80}Ag_{20}$ ,  $(AsSe)_{85}I_{15}$  és  $(AsSe)_{65}(AgI)_{35}$  ötvözetek szerkezetét. A mérések együttes modellezésével megmutattuk, hogy az ezüst és a jód ellentétesen módosítják az As és Se atomokból álló kovalens hálózat szerkezetét. Az ezüst elsősorban Se atomok közé épül be, és növeli az átlagos koordinációs számot, míg a jód az arzénnal létesít kötést, és csökkenti a hálózat átlagos koordináltságát. Megmutattuk azt is, hogy a négykomponensű rendszerben hosszabb az As-I kötés, mint a háromkomponensűben, valamint az Ag-I kötések száma is szignifikáns (Petkova T, Petkov P, Jóvári Pál, Kaban I, Hoyer W, Schöps A, Webb A, Beuneu B: *Structural studies on  $AsSe-AgI$  glasses*, J. Non-Cryst. Solids, 353, 2045-2051, 2007).

Négy mérés együttes modellezésével vizsgáltuk az  $As_{25}Si_{40}Te_{35}$  *üveg* szerkezetét. Megmutattuk, hogy a Si-Si és As-As kötés szignifikáns a vizsgált ötvözetben, míg Te-Te kötésekre nincs szükség a

mérések kielégítő értelmezéséhez. A mérési eredmények illesztésével nyert modellből egyértelműen következik az is, hogy a Te-Si kötések preferáltabbak a Te-As kötésekénél (Gruner S, Kaban I, Jóvári Pál, Kehr M, Hoyer W, Delaplane RG, Popescu M: *Atomic structure of As<sub>25</sub>Si<sub>40</sub>Te<sub>35</sub> glass*, J. Phys.: Condensed Matter, 19, 335210/1-9, 2007).

A  $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$  összeételű tömbi fémüveg szerkezetét vizsgáltuk röntgen- és neutrondiffrakciós valamint EXAFS mérések segítségével. A négy adatsor együttes modellezésével meghatároztuk a hat párkorrelációs függvényt. Megmutattuk, hogy az Mg-Mg és Mg-Cu távolságok hasonlóak a vizsgált ötvözetben illetve az  $Mg_2Cu$  kristályos fázisban. A Cu-Y koordinációs számra a  $1.1 \pm 0.2$  értéket kaptuk, míg a Cu-Y távolság kb. 4%-kal rövidebb az atomsugarak összegénél. In situ röntgendiffrakciós mérésekkel vizsgáltuk az amorf ötvözet kristályosodását is. Három fázis egyidejű kristályosodását figyeltük meg ( $Mg_2Cu$  és valószínűleg köbös MgY és CuMgY) (Jóvári Pál, Saksl K, Pryds N, Lebech B, Bailey NP, Mellergård A, Delaplane RG, Franz H: *Atomic structure of glassy Mg<sub>60</sub>Cu<sub>30</sub>Y<sub>10</sub> investigated with EXAFS, x-ray and neutron diffraction, and reverse Monte Carlo simulations*, Phys. Rev. B 76, 054208/1-8, 2007).

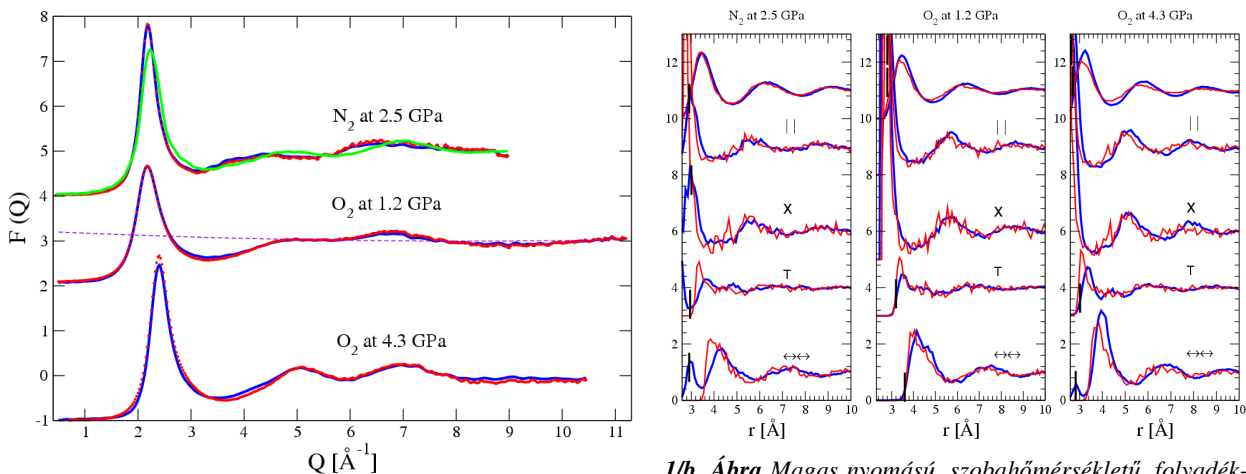
## C: Néhány érdekes eredmény részletesebb bemutatása

### *A magas nyomású, folyadék-sűrűségű, szuperkritikus állapotban lévő oxigén és nitrogén szerkezete*

(L. Temleitner, L. Pusztai, Y. Akahama, H. Kawamura, S. Kohara, Y. Ohishi, M. Takata, 'Orientational correlations in high-pressure fluid oxygen and nitrogen', *Phys. Rev. B* 78, 014205/1-6 (2008))

Az oxigén kristályszerkezetét nagy nyomáson igen részletesen vizsgálták, ám szobahőmérsékleten az (egyébként szokatlanul nagy) kristályosodási nyomás alatt ezidáig még nem. A hasonló termodinamikai állapotú nitrogénnel, mint referencia-anyaggal való összevetés is kecsesgőzűnek ígérkezett.

A röntgendiffrakciós kísérleteket a SPring-8 (Japán) szinkrotronforrás BL04B2 állomásánál végezték, 1.2 és 5.2 GPa nyomás értékek között. A mérendő mintákat speciálisan erre a célra gyártott



**1/a. Ábra:** Magas nyomású, szobahőmérsékletű, folyadék-sűrűségű oxigén és nitrogén szerkezeti függvényei.

**1/b. Ábra:** Magas nyomású, szobahőmérsékletű, folyadék-sűrűségű oxigén és nitrogén orientációs korrelációs függvényei.

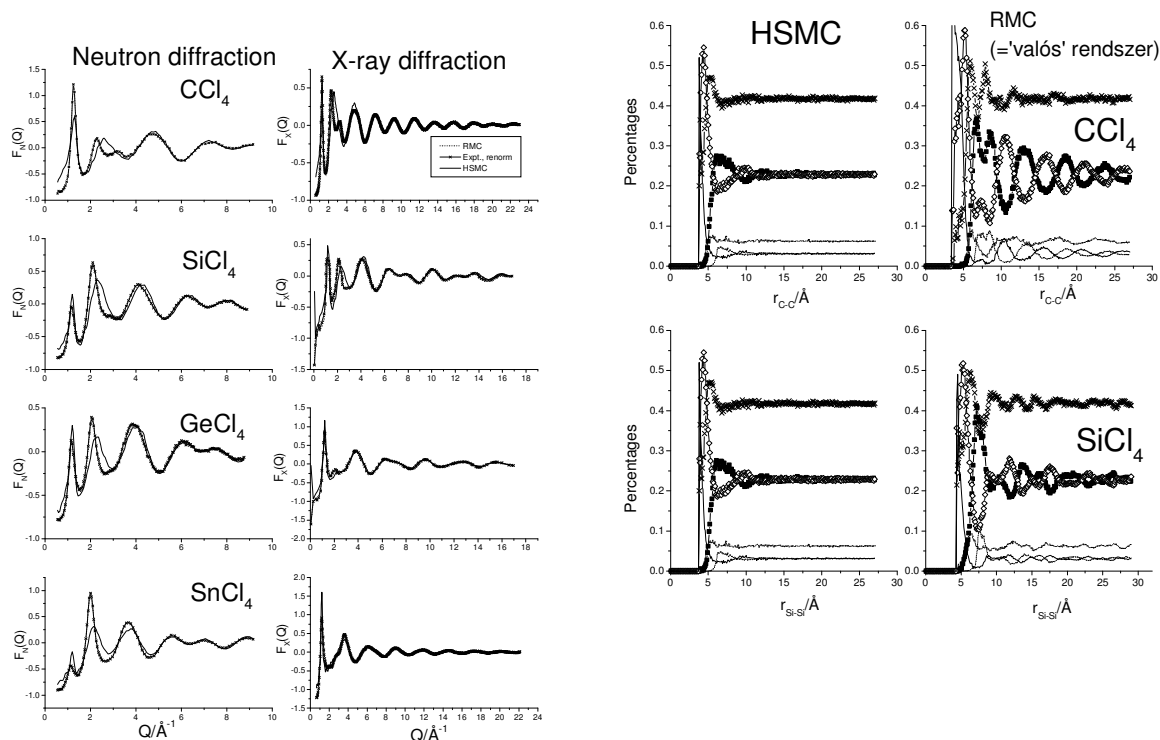
'diamond anvil' cellákba előre betöltötték. Az elsődleges adatfeldolgozás során igen komoly problémát okozott a gyémánt mintatartók szórásából származó háttér kezelése, ezért már ebben a fázisban is nagy segítséget jelentett az RMC kód azon tulajdonsága, hogy a szórási változótól függő kvadrátikus háttér képes utólag is korrigálni. Az RMC számításokban 5000 molekulát tartalmazó szimulációs cellát alkalmaztunk. A valós rendszerek mellé minden esetben (az alább taglalandó további molekuláris folyadékok esetében is) referencia-rendszereket generáltunk merevgömbi Monte Carlo (az angol rövidítés után, a továbbiakban: „HSMC”) szimulációkkal. A HSMC rendszerek minden paramétere (sűrűség; molekulászerkezet; a molekulák közötti legkisebb megengedett távolság; stb...) megegyezett az RMC számításokéival – csak éppen mérési adatot nem illesztettünk. Ilyen módon a mérési adatokkal

hibán belül konzisztens (ld. a vonatkozó *1/a. Ábrát*) modellekről meg lehet mondani, hogy a szerkezet mely jellemzői származnak a „kiszorított térfogat hatás”-ból és melyek azok, amelyek a mérési adatok jelenléte nélkül nem jósolhatók.

Mint az a *2/b. Ábráról* leolvasható, a nagynyomású superkritikus fluid nitrogén, illetve – kisebb mértékben – oxigén esetében a kialakuló orientációk nem elhanyagolható része a kizárt térfogat hatásból származik, azonban az egymáshoz legközelebb lévő molekulákra ez nem igaz. Ezen legfontosabb molekulapárok leggyakrabban párhuzamos és „X”-alakú konfigurációkba rendeződnek; ez utóbbiak jelenlétét eddig nem jósolták.

*Nanométeres hatótávolságú orientációs korrelációk  $XCl_4$  molekuláris folyadékokban* (Sz. Pothoczki, L. Temleitner, P. Jóvári, S. Kohara, L. Pusztai, 'Nanometer range correlations between molecular orientations in liquids of molecules with perfect tetrahedral shape:  $CCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $GeCl_4$ , and  $SnCl_4$ ', *J. Chem. Phys.*, **130**, 064503 (2009))

Ez az anyagcsalád talán a legtöbbet vizsgált egyszerű molekuláris folyadékot, a szén-tetrakloridot is magában foglalja – mégis, mint azt az alábbiakban látni fogjuk, a mai napig kerülnek felszínre újabb és újabb ismeretek szerkezetüket illetően.



*2/a. Ábra  $XCl_4$  molekuláris folyadékok szerkezeti függvényei. (HSMC: merevgömbi referencia-rendszer; látható, hogy a szén-tetraklorid esetében a legnagyobb a referencia-rendszer és a mért/RMC adatok közötti különbségek.)*

*2/b. Ábra  $XCl_4$  molekuláris folyadékok molekuláinak kölcsönös orientációját jellemző korrelációs függvények a szén- és szilícium-tetrakloridokban.*

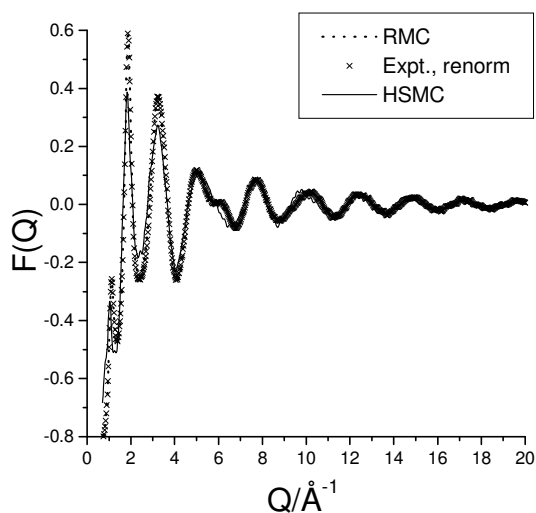
A 4 folyadék ( $CCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $GeCl_4$  és  $SnCl_4$ ) szerkezetének RMC modellezését saját neutron- (PSD diffraktométer, Budapest) és röntgendiffrakciós (SPring-8, Japán; Hasylab, Németország) adatainkra, illetve kisebb részben az irodalomból vett röntgendiffrakciós mérési adatokra alapoztuk. Minden esetben 1000 molekulát tartalmaztak rendszereink, beleértve a HSMC referencia-konfigurációkat is. A mérési adatokat, amint az a *2/a. Ábra* meggyőzően mutatja, sikerült hibán belül reprodukálni.

A *2/b. Ábrán* mutatjuk be a molekulapárok kölcsönös orientációját a távolság függvényében; e függvényeket egy frissen javasolt módszer [3] szerint számítottuk ki. A korrelációs függvények

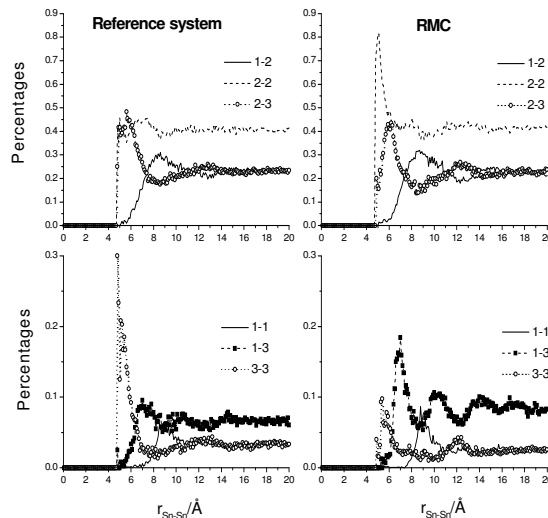
leginkább feltűnő jegye a szén-tetrakloridban található meglepően hosszú távú rendezettség: az 1:2 és 2:3 (egymással érdekes módon alternáló) csoportok függvényei még 3 nm távolságban is jól látható oszcillációkat produkálnak.

**Az folyékony ón-tetraiodidban található lokális molekuláris orientációk** (L. Pusztai, Sz. Pothoczki, S. Kohara, 'Orientational correlations in molecular liquid SnI<sub>4</sub>', *J. Chem. Phys.* **129**, 064509/1-4 (2008))

Az SnI<sub>4</sub> a fentiekben tárgyalt XCl<sub>4</sub> rendszerek közeli rokona: ugyanúgy szabályos tetraédereket tartalmazó molekuláris folyadék, mint a fentiekben tárgyaltak. A legfontosabb megkülönböztető jegy a molekulák mérete: az ón-tetraiodid a legnagyobb szabályos tetraéder alakú molekula. Az anyag egy másik tulajdonsága nagynyomású fázisainak rendkívüli változatossága: a molekuláris kristálytól a fémes vezetőig mindeféle anyagot találunk közöttük – pl. rendezetlen (amorf) szerkezetűt is.



3/a. Ábra Ón-tetraiodid folyadék szerkezeti függvényei.



3/b. Ábra Ón-tetraiodid folyadék molekuláinak kölcsönös orientációját jellemző korrelációs függvények.

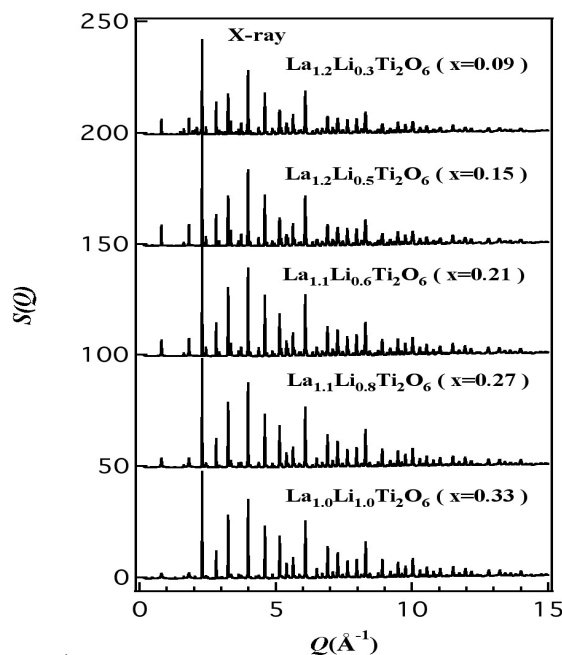
A röntgendiffrakciós kísérletet japán együttműködő partnereink már korábban elvégezték, sőt, az adatoknak egyfajta kiértékelését is elkészítették [4]. E munka során azonban – mint azt későbbi saját kutatásunk igazolta – a szerzők elkövettek néhány túlságosan is durva közelítést: az anyag sűrűségét pl. mintegy 20 %-kal túlbecsülték.

Az említett röntgendiffrakciós mérésen [4] alapuló RMC számításokat 1000 molekulát tartalmazó szimulációs dobozokkal végeztük; a mérési adathoz való illeszkedést a 3/a. Ábra mutatja be. Megmutattuk, hogy a nagy molekulamérethez nagyfokú flexibilitás járul; minden valószínűség szerint ennek köszönhető az anyag gazdag fázisdiagramja. A lokális orientációs korrelációkat jellemző függvények a 3/b. Ábrán láthatók. Feltűnő egyrészt a referencia-rendszerhez való nagy hasonlóság; ami azonban az ón-tetraiodid folyadékfázisát valóban egyedivé teszi, az az „Apollo-orientációk” (1:3 csoportba tartozó konfigurációk) egyedülállóan nagy hányada: a központi atomok közötti kb. 7 Å távolság esetén kb. 20 %-os valószínűséggel fordulnak elő. Ez minden eddig vizsgált XY<sub>4</sub> folyadékénál jóval magasabb (átlagosan kb. kétszeres) érték.

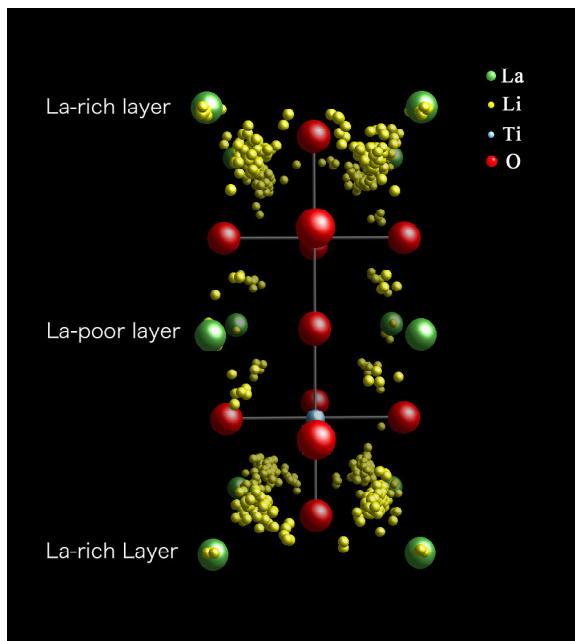
**Kation-rendezetlenség (Li,La)-titanát kristályokban** (K. Ohara, Y. Kawakita, L. Temleitner, L. Pusztai, S. Kohara, A. Jono, H. Shimakura, N. Inoue, S. Takeda, 'Structural Analysis for Lithium Lanthanum Titanate with perovskite structure' *phys. stat. sol.*, C 6, 1004-1007 (2009))

Japán együttműködő partnerekkel közösen végezzük kristályos (perovszkit típusú szerkezettel rendelkező) lítium-lantán-titanát (LLTO) minták szerkezetvizsgálatát, a Li-koncentráció és a hőmérséklet függvényében. Ezen anyagok kiemelkedően magas ionos vezetőképességgel (kb. 10<sup>-3</sup>

S/cm) rendelkeznek, köszönhetően a szobahőmérsékleten már mobil Li-ionoknak. A jó vezetőképesség, illetve a szerkezet stabilitásából fakadóan a LLTO-ok kulcsszerepet játsznak a teljes mértékben szilárdfázisú akkumulátorok fejlesztése során. A magyar fél legfontosabb feladata az RMC szoftver 'kristályos változatá'-nak, az RMCPOW-nak [2] alkalmazása.



5/a. Ábra: Különböző összetételű lítium-lantán-titanátok röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezeti függvényei (pontok), illetve a kapcsolódó RMCPOW illeszkedés (folytonos vonalak).



5/b. Ábra: Lítium-lantán-titanát ( $La_{1-x}Li_xTi_2O_6$ ) RMCPOW szerkezeti modelljéből készített „átlagos” elemi cella, amelyben a Li-ionok leggyakrabban elfoglalt pozícióit is feltüntettük.

A mért pordiffraktogramok RMCPOW illesztését mutatja az 5/a. Ábra; látható, hogy – hasonlóan a fentiekben folyadékokhoz – nagyméretű szerkezeti modelljeink hibán belül leírják a kísérleti eredményeket. Az 5/b. Ábrán látható egy olyan elemi cella, amelyben a leginkább mobilis Li-ionok leggyakrabban elfoglalt helyét is feltüntettük; jól kivehető, hogy a legkisebb fémion a lantánban gazdag rétegeket preferálja.

## A szerződésben foglaltaktól való eltérések okai

A szerződésben foglaltakhoz képest egyedül a kutatást végzők személyében állt be – örömteli – változás: 2006. szeptemberétől Pothoczki Szilvia PhD hallgató csatlakozott hozzánk, aki a metil-jodid, az ón-tetraiodid és az  $XCl_4$  molekuláris folyadékok vizsgálatában vett részt igen aktívan. 2007. szeptember 1-étől csatlakozott a támogatott kutatáshoz Mile Viktória PhD hallgató, aki a vizes oldatok szerkezetvizsgálatában jeleskedik.

Az eredetileg felvázolt kutatási téma kiterjesztésének tekinthető a jég Ih fázisában és a (Li,La)-titanát kristályszerkezetében található pozicionális rendezetlenség tanulmányozása.

## A kutatási téma további lehetséges irányai

A kiváló minőségű röntgendiffrakciós adatok, amelyek a SPring-8 szinkrotron mellett installált, együttműködő partnerünk által üzemeltetett BL04B2 berendezésről származnak, mérhetetlen segítséget adtak a sikeres kutatómunkához; érthető módon, a berendezéshez való hozzáférésünket a továbbiakban is biztosítani szeretnénk. Már a most zárult projekt keretében megkezdtük vizes elektrolitoldatok



szisztematikus vizsgálatát: e munka kiterjesztése összetett ionokat (pl. szulfát, nitrát) tartalmazó oldatokra kézenfekvő.

Szintén a most záruló kutatás közvetlen folyamánya lehet a magas nyomású folyadékok (és/vagy szuperkritikus állapotban lévő rendszerek) röntgendiffrakción alapuló szerkezetvizsgálata; e területen a SPring-8 egyike a világ (legfeljebb) három vezető intézetének. Az oxigén és a nitrogén után következhetnek az  $\text{XCl}_4$  folyadékok, amelyek közül a Si, a Ge és az Sn tetrakloridja ebből a szempontból teljesen ismeretlen. A végső cél e téren újabb olyan rendszer(ek) felfedezése, amely(ek) a foszforhoz hasonlóan folyadék-folyadék fázisátalakulást szenved(nek) a nyomás (és/vagy a hőmérséklet) megváltozásának hatására.

Végül mindenképpen megemlítendő a magyar-japán kooperációban máris (bár egyelőre hivatalos finanszírozás nélkül) folyó munka, amely a kristályokban jelen lévő lokális rendezetlenség leírását célozza. A (Li,Lá)-titanátokon kívül a DVD-technológiában alapvető fontosságú  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  rendszert modellezük a SPring8-ből származó röntgendiffrakciós adatok alapján az „RMCPOW” Reverse Monte Carlo algoritmus segítségével.

Dátum: 2009. szeptember 17.

Pusztai László  
MTA SzFKI

### Hivatkozások

- [1] R.L. McGreevy, L. Pusztai, *Molec. Simul.* 1, 359 (1988); G. Evrard, L. Pusztai, *J. Phys.: Condensed Matter* 17, S1 (2005); O. Gereben, P. Jóvári, L. Temleitner, L. Pusztai, *J. Optoelect. Adv. Mater.* 9, 3021 (2007)
- [2] A. Mellergård, R.L. McGreevy, *Acta Cryst.* A55, 783 (1999)
- [3] R. Rey, *J. Chem. Phys.* 126, 164506 (2007)
- [4] K. Fuchizaki, S. Kohara, Y. Ohishi, N. Hamaya, *J. Chem. Phys.* 127, 064504 (2007)